N° d'ordre: 3335

THESE

présentée à

L'Universite Des Sciences Et Technologies De Lille

Pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en Structure et dynamique des systèmes réactifs

Par Corinne WARTELLE

Etude de la complexation électrocommandée de cations métalliques par un dérivé éther-couronne du TMT-TTF - Apport de la spectroélectrochimie IRTF in situ -

Soutenance le 9 octobre 2003, devant la commission d'examen:

Rapporteurs: P. HAPIOT, DR CNRS, Rennes

L. SERVANT, Professeur, Bordeaux

Examinateurs: R. BADDOUR, CR CNRS, Thiais

E. LEVILLAIN, DR CNRS, Angers

J.C. MERLIN, Professeur, Lille

E. ORTÌ, Professeur, Valencia (Espagne)

F.X. SAUVAGE, CR CNRS, Lille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, dans l'équipe de Chimie-physique de l'école des Hautes Etudes Industrielles de Lille (LASIR-HEI, UMR 8516 du CNRS).

Monsieur François-Xavier SAUVAGE, Chargé de Recherche au CNRS au LASIR-HEI, m'a accueilli dans son équipe et a dirigé mon travail. Il a toujours su être à mon écoute et de bon conseil.

Monsieur Philippe HAPIOT, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université de Rennes I, et Monsieur Laurent SERVANT, Professeur à l'Université de Bordeaux I, ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs de ma thèse.

Madame Rita Baddour, Chargée de recherche au CNRS au LADIR à Thiais et Messieurs Jean-Claude MERLIN, Professeur à l'Université de Lille 1, Eric LEVILLAIN, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université d'Angers, et Enrique ORTÌ, Professeur à l'Université de Valencia (Espagne) ont accepté de faire parti de mon jury de thèse.

Messieurs Eric LEVILLAIN, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université d'Angers, et Marc DEBACKER, Directeur de Recherche au CNRS au LASIR-HEI m'ont aidé dans ce travail. Monsieur Enrique ORTÌ, Professeur à l'Université de Valencia (Espagne), m'a accueilli pendant deux mois dans son laboratoire et m'a permis de réaliser les travaux de modélisation.

Messieurs Marc SALLÉ, Professeur à l'Université d'Angers, et Franck LE DERF, Maître de Conférences à l'Université d'Angers, ont accepté de me confier leurs molécules si patiemment synthétisées.

Au cours des trois années de ma thèse, j'ai partagé de bons moments avec tous les chercheurs du laboratoire, permanents CNRS et collègues d'HEI, thésards et stagiaires, et également avec toutes les personnes du laboratoire de Quimica Fisica à Valencia qui m'ont permis de découvrir, en plus du monde de la modélisation, l'Espagne et sa culture.

L'équipe de reprographie des COM.ES a polycopié ce mémoire.

J'ai bénéficié pendant le déroulement de ma thèse d'une allocation de recherche du Ministère délégué à la Recherche et à la Technologie.

J'ai également participé pendant ces trois années à l'encadrement des TP de tronc commun de Chimie analytique de $3^{\grave{e}me}$ année de l'école HEI.

Tout au long de mes études et de ma thèse j'ai reçu le soutien de parents et amis qui ont accepté que je perde parfois un peu de mon calme.

A tous ceux qui, de près comme de loin, mon aidé dans ce travail ou ont été mes proches dans la vie de tous les jours, j'adresse mes plus chaleureux remerciements.

Celui qui refuse d'être meilleur cesse déjà d'être bon. Louis Pasteur

A Joseph

Sommaire

REMERCIEMENTS	2
INTRODUCTION	6
PARTIE A – ETUDE DU TTF ET DE SES DERIVES	10
CHAP. I – PROBLEMATIQUE DE LA COMPLEXATION	11
I - Introduction au phénomène de complexation	
II - Etude en mélange biphasique d'un dérivé éther-couronne du TTF	
CHAP. II – ETUDE DU TTF ET DU TMT-TTF PAR SPECTROELECTROCHIMIE IRTF ET PAR DFT	
I - Propriétés électrochimiques	
II - Etude IRTF du TTF	
1 - Etude spectroélectrochimique et ATR	
2 - Géométrie de la molécule	
3 – Obtention des fréquences de vibration	
III - Etude IRTF du TMT-TTF	
1 - Spectroélectrochimie IRTF	37
2 - Géométrie de la molécule	
3 – Obtention des fréquences de vibration	
IV - Etude du comportement du TMT-TTF en fonction de la concentration	
CHAP. III - ETUDE DU DERIVE ETHER-COURONNE DU TMT-TTF PAR SPECTROELECTROCHIMIE UV-	,
PAR DFT	
I – Etude de l'éther-couronne libre	
1 – Spectroélectrochimie IRTF	
2 – Spectroélectrochimie UV-visible	
II – Etude de la complexation avec le baryum	57
1 - Spectroélectrochimie IRTF	
2 – Etude par DFT	
2.a – Ether-couronne libre	
CONCLUSION	80
PARTIE B – TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ELABOREES POUR L	ETHDE DILTTE
ET DE SES DERIVES	
CHAP. I – ELABORATION ET TEST D'UNE CELLULE DE TRANSFERT BIPHASIQUE	
I – Les techniques utilisées	
II – Conception de la cellule pour l'étude en milieu biphasique	
III – Test de la cellule de mélange biphasique	
CHAP. II – SPECTROELECTROCHIMIE IRTF ET UV-VISIBLE	
I - Electrochimie	
II - Apport de la spectroscopie	
1 - Spectroscopie électronique	
2 - Spectroscopie de vibration	
III - Applications	
1 - Montage expérimental	
Dispositifs électrochimiques et spectroscopiques Obtention du spectroélectrogramme	
CHAP. III – ELABORATION ET TEST DE LA CELLULE DE SPECTROELECTROCHIMIE	
I - Elaboration de la cellule	
1 - Historique et cahier des charges	
2 - Nouvelle cellule	
II - Etude de la réduction du TCNQ	
1 - Bibliographie	
1.a - Caractéristiques électrochimiques	
1.b - Caractéristiques spectroscopiques	
2 - Résultats expérimentaux	113
2.a - Préparation des solutions	
2.b - Tests électrochimiques	114
2.c - Résultats en spectroélectrochimie IRTF	114

2.d - Résultats en spectroélectrochimie UV-visible	119
CHAP. IV – MODELISATION PAR DFT	124
I - La fonctionnelle de densité	
II - Procédure de calcul	
ANNEXE	131
SYNTHESE DU TMT-TTF ET DE SON DERIVE ETHER-COURONNE	
I – Synthèse du TMT-TTF	132
II – Synthèse de la couronne	
PUBLICATION 1	137
PUBLICATION 2	144

Introduction

Depuis une vingtaine d'années, la spectroélectrochimie s'est fortement développée. Cette méthode a l'avantage de coupler deux techniques que sont la spectroscopie (IRTF, Raman, UV-visible, RPE, etc.) et l'électrochimie (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, etc.). Plus particulièrement, la spectroélectrochimie en temps réel et « *in situ* » permet de réaliser les deux mesures simultanément. L'intérêt du couplage est d'obtenir des informations spectroscopiques sur les espèces intermédiaires générées par électrochimie, cette dernière technique n'apportant que des informations sur les transferts électroniques.

Au laboratoire, plusieurs générations de cellules de spectroélectrochimie ont été élaborées et ont permis l'étude par spectroélectrochimie UV-visible de composés soufrés. Nous avons récemment adapté cette cellule pour l'utiliser à la fois en UV-visible et en IR afin de pouvoir étendre la quantité d'informations structurales obtenues. Pour s'assurer du bon fonctionnement de cette cellule de spectroélectrochimie à la fois en UV-visible et en IR, nous avons réalisé l'étude d'un composé modèle : le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ, Fig. 1).

$$N \equiv C$$
 $C \equiv N$
 $N \equiv C$
 $C \equiv N$
 $C \equiv N$

Fig. 1: TCNQ

Nous avons alors entrepris d'obtenir les signatures spectroscopiques de la formation de complexe ligand/métal par l'étude d'un composé qui possède à la fois un pouvoir complexant et des propriétés électrochimiques remarquables : un dérivé éther-couronne du tétraméthylthiotétrathiafulvalène (TMT-TTF), présenté sur la figure 2, qui possède une bonne affinité pour le baryum ($K = 1,6.10^4 \text{ mol}^{-1}.L$).

Fig. 2 : Dérivé éther-couronne du TMT-TTF

En effet, de nombreuses études ont porté sur la synthèse de dérivé du tétrathiafulvalène (TTF, Fig. 3) qui possède des propriétés remarquables :

- C'est un très bon donneur d'électron π , ce qui lui permet de s'associer à des molécules acceptrices telles que le TCNQ et de former ainsi de très bons conducteurs organiques,
- il a la possibilité de s'oxyder successivement, de manière totalement réversible, en radical cation et en dication, ces deux espèces étant thermodynamiquement stables.

Fig. 3: TTF

La plupart des dérivés obtenus conservent le comportement électrochimique du TTF. Or, les éthers-couronnes sont capables de former des complexes de stoechiométrie définie et thermodynamiquement stables avec des composés, chargés ou non, comme par exemple des cations métalliques mono ou divalents. Plusieurs études ont donc porté sur la synthèse de dérivés éthers-couronnes du TTF. En effet, il est raisonnable de penser que des molécules comportant à la fois un noyau TTF et un éther-couronne seraient capables de complexer des cations métalliques et que cette complexation pourrait être contrôlée par électrochimie, en fonction de la charge du noyau TTF qui jouerait un rôle de commutateur de complexation/décomplexation. Pour cela, il est nécessaire que la communication soit optimale entre les deux unités. De tels composés deviendraient ainsi de véritables « éponges à cations » contrôlables électrochimiquement.

Après avoir testé la possibilité d'électrocommander la complexation du cation métallique baryum par la couronne à travers deux phases non miscibles, nous réaliserons l'étude par

spectroélectrochimie IRTF du TTF et du TMT-TTF. En effet, les études présentées dans la littérature portent sur la synthèse, l'électrochimie ou la spectroscopie d'espèces oxydées chimiquement. D'autres traitent également d'aspects théoriques. Notre analyse permettra d'identifier de manière pertinente les phénomènes se produisant au niveau du noyau du TTF. Le TMT-TTF étant le précurseur du dérivé éther-couronne, son étude nous permettra d'apprécier les modifications structurales apportées par les quatre groupements thiométhyles greffés sur le noyau TTF. Nous entreprendrons ensuite l'étude du dérivé éther-couronne du TTF sans, puis en présence du cation métallique.

Ce mémoire est divisé en deux grandes parties.

La première concerne l'étude de la complexation/décomplexation.

- Nous présenterons, dans le chapitre I, la bibliographie du dérivé éther-couronne du TMT-TTF. L'étude en mélange biphasique de ce composé sera alors présentée et analysée.
- Le chapitre II portera sur l'étude par spectroélectrochimie IRTF du TTF et du TMT-TTF. Au cours de cette étape nous verrons en quoi la DFT (Density Functional Theory) s'avère être un outil complémentaire puissant pour la compréhension des phénomènes observés par spectroélectrochimie.
- Enfin, le chapitre III portera sur l'étude par spectroélectrochimie IRTF et UV-visible de l'éther-couronne dérivé du TMT-TTF. Après l'analyse des signaux obtenus, nous réaliserons une étude sur la complexation dans le but d'obtenir la signature spectroscopique de la complexation de l'espèce neutre et de celle du cation et de répondre aux questions posées à la fin du premier chapitre.

Nous dresserons alors les conclusions de ce travail et tenterons de lister quelques perspectives.

La seconde partie portera sur les différentes méthodes employées et l'élaboration des cellules utilisées lors de l'étude présentée dans la première partie.

- Le chapitre I portera sur le principe de l'étude en mélange biphasique, l'élaboration et le test de la cellule.
- Dans le chapitre II, nous décrirons le principe et l'intérêt des différentes techniques utilisées : électrochimie, spectroscopie, calculs DFT. Le montage expérimental et les

- appareils utilisés dans ce travail seront présentés. Enfin, nous exposerons le processus utilisé pour exploiter les données obtenues.
- Le chapitre III concernera l'élaboration et le test de la cellule de spectroélectrochimie « *in situ* ». Nous verrons l'historique et le cahier des charges auquel elle doit répondre. L'étude du TCNQ qui a permis de valider le bon fonctionnement de la cellule de spectroélectrochimie en UV-visible et en infrarouge sera ensuite présentée.
- Le chapitre IV présentera de manière simple la DFT et la manière de procéder pour réaliser les calculs.
- Enfin le chapitre V résumera la synthèse du dérivé éther-couronne du TMT-TTF.

Ce travail a fait l'objet jusqu'à présent de deux publications :

- In situ time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: study of the reduction of TCNQ
 V. Bellec, M. De Backer, E. Levillain, F.X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle
 Electrochem. Comm., 2001, 3, 483-488 (Publication 1)
- First signals of electrochemical oxidized species of TTF and TMT-TTF: a study by in situ spectroelectrochemical FTIR and DFT calculations
 - C. Wartelle, P.M. Viruela, R. Viruela, E. Ortì, F.X. Sauvage, E. Levillain, F. Le Derf, M. Sallé
 - Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5, 4672-4679 (Publication 2)

PARTIE A – Etude du TTF et de ses dérivés

Chap. I – Problématique de la complexation

Depuis plusieurs années, la spectroélectrochimie s'est développée. Elle est devenue un bon outil permettant l'obtention d'informations sur les intermédiaires réactionnels en solution. Nous avons développé récemment au laboratoire une cellule permettant de réaliser des mesures par spectroélectrochimie UV-visible et IRTF. En outre, de nombreuses mesures par spectroscopie d'absorption ont été réalisées sur des éthers-couronnes afin de mettre en évidence leur capacité à complexer des cations métalliques. Aussi, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un dérivé éther-couronne du TMT-TTF sélectif du baryum.

A partir des éléments obtenus dans la littérature et de l'étude réalisée en milieu biphasique, nous verrons que, s'il est clair que l'expulsion du cation métallique peut être contrôlée par application d'un potentiel, un certain nombre de questions doivent encore être élucidées pour caractériser le phénomène. Pour cela nous utiliserons la spectroélectrochimie IRTF « *in situ* ».

I - Introduction au phénomène de complexation

Les récepteurs moléculaires peuvent être définis comme des structures organiques élaborées à l'aide de liaisons covalentes et capables de fixer sélectivement des espèces ioniques et/ou moléculaires au moyen d'interactions intermoléculaires diverses, pour aboutir à l'assemblage d'au moins deux espèces.

Avec la découverte des éthers-couronnes en 1967 par Pedersen, la possibilité de complexer les cations métalliques à l'aide de polyéthers cycliques a été mise en évidence. En effet, les cations métalliques sont, en quelque sorte, « piégés » dans l'espace central libre formé par la chaîne fermée des atomes d'oxygène. Ils y sont maintenus par le jeu des interactions nucléophiles avec les doublets non partagés de ces derniers. C'est le cas, par exemple, du dibenzo-[18]-crown-6 avec l'ion potassium (Fig. I-1).

Fig. I-1: Complexation du dibenzo-[18]-crown-6 avec K^+

Dans le but d'obtenir une reconnaissance moléculaire efficace, il est nécessaire de posséder une bonne complémentarité récepteur/substrat, ce qui implique d'avoir une structure moléculaire bien adaptée (longueur de la chaîne polyétheroxyde adaptée à la taille du cation à piéger). Un grand nombre de ligands de diverses familles (podants acycliques, éthers-couronnes, cryptants, ...) ont été synthétisés et très largement étudiés¹.

A partir de ces propriétés de complexation, un certain nombre d'équipes travaillant dans le domaine de la chimie supramoléculaire ont cherché à développer des assemblages moléculaires dérivés de ces récepteurs en leur conférant en plus la propriété de pouvoir contrôler le processus de complexation. Dans ce but, il est intéressant d'élaborer des systèmes constitués à la fois d'un récepteur macrocyclique et d'une unité électroactive en espérant que les caractéristiques de chaque élément seront maintenues au cours de l'assemblage.

Parmi les composés possédant une activité redox, le tétrathiafulvalène (TTF, Fig. I-2) est l'un des plus remarquables et a été amplement étudié. L'étude du TTF est en effet très ancienne², mais elle a véritablement commencé au début des années 1970. C'est à cette époque que F. Wudl *et al.*³ ont observé pour la première fois dans un sel organique (chlorure de TTF) une forte conductivité électrique. Au cours de cette période, on a découvert un comportement métallique reposant sur le transfert de charge du complexe formé par une unité TTF, donneur, et une unité TCNQ, accepteur d'électrons⁴. En fait, le complexe TTF-TCNQ est connu comme étant le premier vrai métal organique (« sel de Beechgard »). Par la suite, dans les années 1980, après la découverte du premier supraconducteur organique⁵ constitué d'espèces dérivées du TTF, la recherche sur ces composés a été intensifiée. Ainsi, un grand nombre de dérivés TTF ont été synthétisés dans le but d'obtenir de nouveaux conducteurs et supraconducteurs organiques solides⁶.

Fig. I-2: Tétrathiafulvalène (TTF)

Au cours des dernières années, le TTF a été ainsi substitué de diverses façons et a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans beaucoup de domaines de la chimie des matériaux⁷. Ces dérivés TTF ont pour propriété d'être des groupements polyvalents et réversibles (« Versatile Building Block ») et ont été largement utilisés dans l'élaboration de nouveaux matériaux comme des capteurs cationiques, dans les cristaux liquides, des composés formant des commutateurs (« switches ») et des navettes (« shuttles »), pour les polymères redox, les procédés photovoltaïques, etc⁸. C'est

pourquoi il existe aujourd'hui une grande variété d'applications qui sont liées aux propriétés mêmes de l'unité TTF et plus particulièrement liées à son comportement redox très important : c'est un très bon donneur d'électron π . Il peut être oxydé successivement en radical cation puis en dication, de manière réversible et à bas potentiels. De plus, les composés oxydés obtenus sont thermodynamiquement stables.

Etant donné les propriétés redox de l'unité TTF, la synthèse de dérivés éthers-couronnes a été exploitée dans le but de créer des composés possédant à la fois les propriétés d'un récepteur macrocyclique et d'une unité électroactive. En effet, de tels composés seraient capables de complexer des cations métalliques et nous pourrions commander par électrochimique cette complexation comme nous le présentons sur la figure I-3.

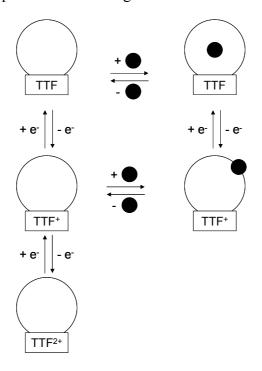
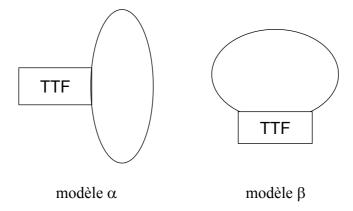


Fig. I-3 : Hypothèse du processus de complexation/décomplexation pour un composé dérivé éther-couronne du TTF

Le TTF est fonctionnalisable sur quatre positions et le choix est très important car il faut s'assurer qu'il existe une communication optimale entre le site redox et l'unité complexante pour pouvoir contrôler de manière efficace le processus de complexation/décomplexation. En effet, certains composés synthétisés possédaient un bon pouvoir complexant, mais une étude de la reconnaissance électrochimique de métaux alcalins s'est révélée négative. C'est le cas par exemple d'une unité TTF dérivée avec quatre motifs éthers-couronnes⁹ dont les propriétés électrochimiques ne subissaient aucune modification même en présence de grandes quantités de métaux alcalins.

D'autre part, des études ont été réalisées sur des éthers-couronnes liés à des unités redox actives comme, par exemple, un métallocène ou une quinone, formant ainsi des macrocycles. Il a été montré clairement qu'il est possible de réaliser une complexation de cations métalliques par ce type de ligand sous contrôle électrochimique¹⁰.

Pour assurer une bonne communication entre l'unité complexante (éther-couronne) et le site redox (TTF), deux possibilités de géométrie ont été recherchées :



De nombreux chercheurs ont réalisé la synthèse de composés de type $\alpha^{7b,d,e,f,11}$, mais peu d'études de complexation sont mentionnées dans la littérature pour ces différents systèmes. Hansen et al. 7d a néanmoins montré que les composés qu'il a synthétisés possèdent une affinité pour les alcalins et qu'il existe une corrélation entre la taille de la cavité du macrocycle et celle du cation piégé. Cependant, le déplacement de la première vague d'oxydation n'est observé que pour un très large excès de cation métallique (250 éq.) montrant ainsi le faible couplage entre les deux entités. Ce phénomène a été confirmé par des mesures de RMN $^1H^{7d,e,8a}$. D'autres composés de type α ont montré un comportement similaire par rapport à la complexation (nécessité d'un très large excès de cation métallique) par des mesures de spectroscopie UV-visible, voltampérométrie cyclique et spectrométrie de masse 7f,11a,b,f . Tout ceci met en évidence l'efficacité limite des systèmes construits selon le modèle α dans le contrôle électrochimique du processus de complexation/décomplexation du métal qui peut s'expliquer sans doute par l'existence de faibles constantes de complexation à l'état neutre du TTF et/ou un défaut de communication entre le métal complexé et l'entité redox TTF.

La synthèse de composés de type β a permis d'obtenir des macrocycles dérivés du TTF aux propriétés électrochimiques intéressantes. Cependant, bien que la synthèse permette de faire varier la taille de la chaîne et la nature des hétéro-atomes utilisés (oxygène, azote, soufre), seuls les composés possédant des chaînes relativement courtes (\leq 5) permettent un rendement intéressant du couplage intramoléculaire¹². Or, cette contrainte géométrique n'est pas sans conséquence sur la

structure de ces macrocycles : le noyau TTF peut être considérablement distordu ce qui implique une disparition des propriétés redox du dérivé TTF obtenu (potentiels d'oxydation relativement bas, réversibilité). Ils sont généralement identifiables par la perte de couleur (le TTF est jaune), ce qui indique un défaut de conjugaison.

Là encore, on trouve peu d'études de complexation dans la littérature sur ces composés. Les études en spectrométrie de masse à désorption de plasma (PDMS) ou les expériences d'extraction, montrent une très faible affinité de certains macrocycles pour les cations alcalins. Ceci s'explique par le fait qu'ils possèdent des cavités dont la taille ne permet pas l'expulsion du cation métallique.

Ainsi, les systèmes de type α qui ont été synthétisés forment de bon complexants mais les systèmes de type β se révèlent être bien adaptés pour le contrôle de l'expulsion du cation métallique.

Le Derf *et al.*¹³ a synthétisé un dérivé éther-couronne du TMT-TTF (tétraméthylthiotétrathiafulvalène) dans lequel la chaîne polyétheroxyde est positionnée selon le grand axe de la molécule (positions 2,7 ; modèle β) et le nombre d'oxygènes a été choisi pour que la chaîne soit capable de complexer des cations métalliques tels que le baryum. La synthèse d'un tel composé a été possible avec la découverte de la protection des fonctions thiolates du TTF par des groupements cyanométhyles¹⁴. Ce dérivé éther-couronne est présenté sur la figure I-4.

Fig. I-4 : Ether-couronne dérivée du TMT-TTF sélectif du baryum

L'étude électrochimique de ce composé par voltampérométrie cyclique a été réalisée dans un mélange équimolaire CH_2Cl_2/CH_3CN . Cette molécule conserve les propriétés du TTF c'est-à-dire qu'elle est capable de s'oxyder en deux étapes successives et réversibles ($E_{Ox}^{\ l}=0,53\ V$ et $E_{Ox}^{\ l}=0,73V\ vs\ Ag/AgCl$) comme présenté sur la figure 5.

D'autre part, la complexation avec le baryum entraîne une modification du comportement électrochimique de ce composé : au fur et à mesure des ajouts de perchlorate de baryum, il se

produit un déplacement anodique progressif de la première vague d'oxydation (E_{Ox}^{-1}) tandis que la seconde (E_{Ox}^{-2}) reste inchangée. Le déplacement de la première vague d'oxydation observé au cours des ajouts de baryum est donc la signature électrochimique de la complexation du baryum par l'éther-couronne. Dans ce cas, l'oxydation se produit à potentiel plus élevé car le complexe est plus difficile à oxyder que le composé libre. Ceci est dû à un effet électrostatique inductif de la liaison existant entre l'éther-couronne et le cation métallique qui entraîne la diminution de la densité électronique du noyau TTF.

Par contre, ce comportement n'a pas été observé avec d'autres ions métalliques (Li⁺, Na⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Cr²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺), ce qui permet de constater que l'éther-couronne est sélectif du baryum.

Par ailleurs, la seconde vague ne subit aucune influence, ce qui peut s'expliquer par le fait que lorsque l'éther-couronne est sous forme dication, l'interaction électrostatique répulsive causée par la double charge positive entraîne l'expulsion du cation métallique de la cage.

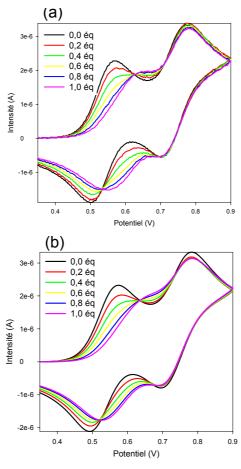


Fig. I-5 : Voltammogramme expérimental (a) et simulé (b) de l'éther-couronne dérivé du TMT-TTF avec différents ajouts de baryum

La figure I-5b représente la modélisation du voltammogramme de l'éther-couronne avec différentes quantités de baryum. Cette modélisation a été réalisée avec le logiciel DIGISIM 2.1 de BAS, qui a également permis d'obtenir les valeurs des constantes de complexation de l'espèce à l'état neutre (K^0) , du radical cation (K^+) et du dication (K^{2+}) . Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau I-1.

K^0	K ⁺	K ²⁺
$1.6 \times 10^4 \text{mol}^{-1}.\text{L}$	$2.4 \times 10^2 \text{mol}^{-1}.\text{L}$	~ 0

Tableau I-1 : Constantes de complexation du dérivé éther-couronne du TMT-TTF

De plus, une analyse par diffraction de rayons X de la molécule neutre montre qu'elle forme un complexe 1:1 avec le baryum qui vient se placer au centre de la chaîne polyétheroxyde.

A partir de cette analyse, un schéma représentant le processus de complexation/décomplexation au cours de l'oxydation a été établi et est présenté sur la figure I-6, l'étape de complexation du dication étant quasi-inexistante $(K^{2+}\approx 0)$.

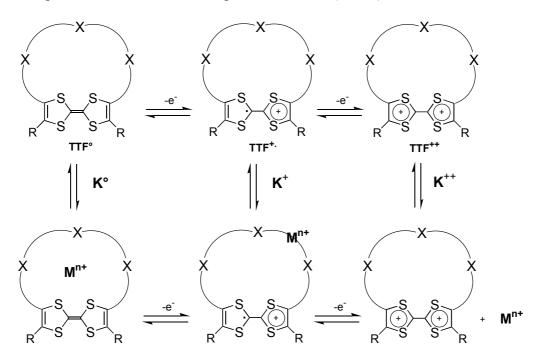


Fig. I-6: Principe du processus de complexation/décomplexation

On peut ainsi imaginer qu'avec l'aide de dérivés éthers-couronnes du TMT-TTF il soit possible, au travers d'une électrode modifiée par exemple, de prélever les cations métalliques présents dans une solution aqueuse, puis de les transporter dans un autre milieu et d'y éjecter les

cations métalliques par commande électrochimique : ce type de molécule deviendrait ainsi une véritable « éponge redox à cations métalliques ».

II - Etude en mélange biphasique d'un dérivé éther-couronne du TTF

La première étape de ce travail a été de vérifier qu'on pouvait effectivement électrocommander le processus de complexation/décomplexation à travers un mélange biphasique. En effet, le dérivé éther-couronne du TMT-TTF étant soluble dans certains solvants organiques, il est important de vérifier la possibilité de contrôler l'expulsion du cation métallique par l'application d'un potentiel d'oxydation (favorisant la formation du dication) à travers l'interface entre deux solutions non miscibles (les cations métalliques se trouvant la plupart du temps en milieu aqueux).

Le principe de ce travail est de mettre en contact deux solvants non miscibles (eau / dichlorométhane), de placer le récepteur moléculaire dans le solvant organique et le cation métallique dans le solvant aqueux. Par l'intermédiaire d'une agitation, les deux phases se trouvent mises en contact, favorisant ainsi la rencontre du ligand et du cation métallique, ce qui entraîne le processus de complexation. Après un temps de repos nécessaire pour retrouver deux phases bien séparées, on applique au niveau de la phase organique le potentiel nécessaire à l'oxydation de la molécule pour former le radical cation ou le dication. Ce phénomène a pour but de provoquer la décomplexation et le cation métallique, à nouveau libre, tendra à retourner vers la phase aqueuse. Le principe de cette expérience est représenté sur la figure I-7.

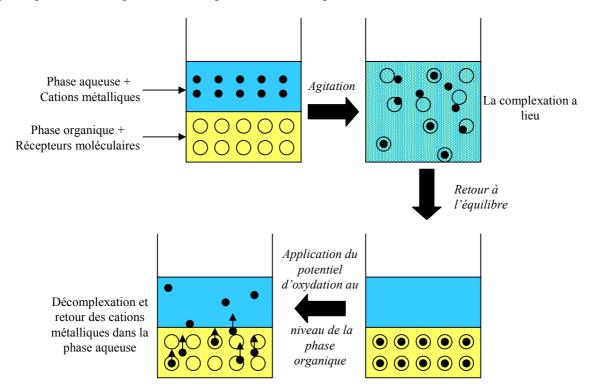


Fig. I-7 : Principe de complexation/décomplexation électrocommandée en mélange biphasique

Dans le but d'obtenir une preuve de l'expulsion du cation, nous avons élaboré et testé une cellule de mélange biphasiqueⁱ.

Après s'être assuré du bon fonctionnement de la cellule, nous avons réalisé l'étude de la complexation/décomplexation sous potentiel contrôlé en milieu biphasique du dérivé éther-couronne du TMT-TTF sélectif du baryum (Fig. I-4).

Etant donnés les potentiels d'oxydation de l'éther-couronne dérivé du TMT-TTF (0,39 V et 0,62 V, vs Ag⁺/Ag), nous travaillerons pour l'expérience de coulométrie à un potentiel de 0,5 V pour le premier et 0,8 V pour le second, c'est-à-dire au-delà des vagues de formation des espèces oxydées. Ceci permet de s'assurer que l'électrolyse est totale et que la totalité de la solution est donc sous forme radical cation ou sous forme dication, suivant le cas.

Dans la phase organique (dichlorométhane) se trouve l'éther-couronne dérivé du TMT-TTF à une concentration de 0,1 M. Nous avons placé une quantité d'un équivalent de sel de baryum par rapport à l'éther-couronne dans la phase aqueuse.

Au début de l'expérience (t=0), nous avons mesuré par absorption atomique la concentration en baryum au sein de la phase aqueuseⁱⁱ. Cette valeur correspond ainsi à une proportion de 100% pour la suite. Ensuite, nous avons réalisé la succession de différentes étapes aux potentiels indiqués ci-dessus. La première a consisté à maintenir la phase organique à un même potentiel pendant 15 min pour amener la totalité de l'éther-couronne à l'état neutre (E = 0 V), à l'état radical cation (E = 0,5 V) ou à l'état dication (E = 0,8 V). L'étape qui suit est la mise en contact des deux phases pendant 3 min. Enfin, après un temps nécessaire pour le retour à l'équilibre (2 min environ) une mesure par absorption atomique de la phase aqueuse est à nouveau effectuée pour observer l'évolution de la teneur en baryum.

Il s'avère que lorsque l'éther-couronne est à l'état :

- neutre, la concentration en baryum de la phase aqueuse est quasiment nulle,
- radical cation, la concentration en baryum de la phase aqueuse est de l'ordre de 45 %,
- dication, la concentration en baryum de la phase aqueuse est de l'ordre de 85%.

ⁱ Part. B – Chap. I

ii Part. B – Chap. I

On remarque que la proportion de baryum contenue dans la phase aqueuse varie avec le potentiel : cette expérience confirme que la complexation à travers deux phases a lieu et qu'elle peut être électrochimiquement commandée. Au début de l'expérience, l'éther-couronne est à l'état neutre et la totalité est complexée avec un ajout d'un équivalent de baryum. Lorsqu'on forme le radical cation, moins de la moitié de la quantité de baryum revient en solution aqueuse, montrant que la charge positive formée au niveau du noyau TTF tend vers une décomplexation partielle. On peut confirmer ces observations à l'aide des constantes de complexation de l'éther-couronne (tableau I-1) : nous avons représenté sur la figure I-8 l'évolution des concentrations de l'éther-couronne complexé ou libre à l'état neutre et à l'état oxydé (radical cation).

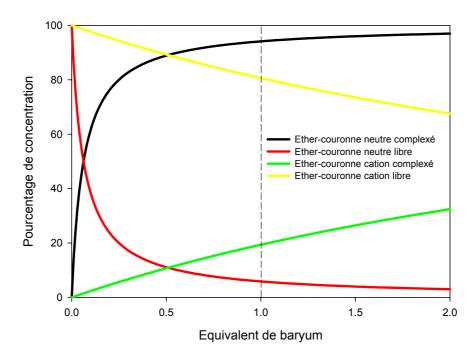


Fig. I-8 : Evolution du pourcentage de la concentration de l'éther-couronne en fonction de la quantité de baryum ajouté

On constate effectivement qu'à l'état neutre l'éther-couronne complexe fortement le cation métallique dès les premiers ajouts de baryum. Pour le radical cation, la proportion d'éther-couronne complexée reste toujours inférieure à 30%. Pour un équivalent de baryum, l'éther-couronne neutre est complexé à 95%, le radical cation est complexé à 20%. Aussi le phénomène observé lors de l'expérience en mélange biphasique suit l'évolution prédite à l'aide des constantes de complexation.

Lorsque la molécule se trouve sous forme de dication, la quasi-totalité du baryum repasse en solution aqueuse, confirmant ce qui a été observé par électrochimie : la présence de la double charge positive sur le noyau TTF influe sur la chaîne polyétheroxyde au point d'engendrer la

décomplexation totale. De plus, nous avons réalisé plusieurs cycles, montrant ainsi la réversibilité possible pour ce système.

Cette expérience montre que non seulement la forme radical cation est partiellement décomplexée mais surtout que le transfert de la phase organique vers la phase aqueuse du cation métallique peut se faire après complexation/décomplexation indiquant l'expulsion de celui-ci de la cage.

Cependant, après avoir réalisé plusieurs cycles, le pourcentage de baryum n'évolue plus de façon significative. Ceci montre que le système n'est plus stable et se dégrade. En effet, il est connu que les espèces oxydées du TTF deviennent instables en présence de trace d'eauⁱ.

Conclusion

Le processus de complexation/décomplexation présenté précédemment correspond bien à ce qui a été observé par voltampérométrie cyclique et est confirmé par l'étude en milieu biphasique. Cependant, s'il est clair que l'espèce neutre est complexante, le dication n'apparaît pas complexé. Des questions restent posées par rapport à l'espèce intermédiaire radical cation. En effet, il serait intéressant d'obtenir une information sur l'environnement de celui-ci lorsqu'il est en présence de baryum.

Pour répondre à ces questions, il serait nécessaire d'obtenir une signature spectroscopique des différents états de l'éther-couronne au cours du processus électrochimique.

Afin d'obtenir de telles informations, nous avons entrepris une étude par spectroélectrochimie IRTF et UV-visible qui sont des outils permettant d'obtenir simultanément des informations électrochimiques et spectroscopiquesⁱⁱ. C'est ainsi que, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude du TTF et de son dérivé le TMT-TTF (précurseur du dérivé éther-couronne) qui est présentée dans le chapitre suivant. Ensuite, nous avons réalisé l'étude par spectroélectrochimie de l'éther-couronne, sans puis en présence de baryum. Ce travail est présenté dans le chapitre III de cette même partie.

_

¹ (a) D. J. Cram, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 27, 1009

⁽b) C. J. Perdersen, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 27, 1021

ⁱ D'après discussion privée avec V. Khodorkovsky

ii Part. B – Chap. II

- (c) J. M. Lehn, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 27, 90
- (d) B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn, Aspect de la chimie des compose macrocycliques, InterEditions/Ed. du CNRS, 1991
 - (e) J. M. lehn, La chimie supramoléculaire, Deboeck Université, 1997
- (f) G. W. Gokel, O. Murillo, J. S. Bradshaw, R. W. Izatt, A. V. Borunov, C. Y. Zhu, J. K. Hathaway, O. F. Schall, B. Dietrich, E. Maverick, D. J. Cram, J. Telford, K. N. Raymond, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **1995**, 1, 1-6,1
- ² W. R. Hurtley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 1821 et 2263
- ³ F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 670
- ⁴ (a) J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 948
- (b) L.B. Coleman, M.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamaguchi, A.F. Garito, A.G.Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125
- ⁵ (a) D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, J. Phys. Lett., 1980, 41, L95
- (b) K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, 33, 1119
- (c) S.S.P. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, 50, 270
- ⁶ (a) M. R. Brice, Chem. Soc. Rev., 1991, 20, 355
 - (b) M. Adam, K. Müllen, Adv. Mater., 1994, 6, 439
- (c) V. Khodorkovsky, J.Y. Bcker, Molecular design of organic conductors. In *Organic Conductors*, J.P. Farges, M. Dkker Inc., New York, **1994**, p75
 - (d) M. R. Brice, J. Mater. Chem., 1995, 5, 1481
- ⁷ (a) P. D. Beer, J. P. Danks, D. Hesek, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1327
 - (b) T. Otsubo, F. Ogura, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1985, 58, 1343
 - (c) G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, 1979, 7, 49
 - (d) T. K. Hansen, T. Jorgensen, P. C.Stein, J. Becher, J. Org. Chem., 1992, 57, 6403
 - (e) T. K. Hansen, P. C. Stein, Synthetic Metals, 1993, 55, 1972
- (f) R. Dieing, V. Morisson, A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, J. M. Raoul, M. C. Petty, J. Garin, M. Saviron, I. K. Lednev, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* 2, 1996, 1587
- (g) T. Jorgensen, B. Girmay, T. K. Hansen, J. Becher, A. E. Underhill, M.B. Hursthouse, M. E. Harman, J. D. Kilburn, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 1*, **1992**, 2907
- (h) C. Gemmell, G. C. Janairo, J. D. Kilburn, H. Ueck, A. E. Underhill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1994, 2715
- ⁸ (a) T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem Soc. Rev.*, **1994**, 23, 41
 - (b) M. R. Brice, Adv. Mater., 1999, 11, 11
 - (c) M. R. Brice, J. Mater. Chem., 2000, 10, 589

- (d) M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, Chem Soc. Rev., 2000, 29, 153
- (e) J. L. Segura, N. Martín, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2001, 40, 1372
- ⁹ P. D. Beer, J. P. Danks, D. Hesek, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1327
- ¹⁰ (a) P.L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1998, 37, 216
- (b) A.E. Kaifer, S. Mendoza, In *Comprehensive supramolecular chemistry*, Vol.1, J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vögtle, Eds, Pergamon: Oxford, **1996**, pp701-732
 - (c) P.D. Beer, P.A. Gale, G.Z. Chen, Coord. Chem. Rev., 1999, 3, 185
- ¹¹ (a) T. Jørgensen, B. Girmay, T. K. Hansen, J. Becher, A. E. Underhill, M. B. Hursthouse, M.E. Harman, J. D. Kilburn, J. *Chem Soc.*, *Perkin Trans.1*, **1992**, 2907
- (b) C. Gemmell, G.C. Janario, J.D. Kilburn, H. Ueck, A. E. Underhill, J. Chem Soc., Perkin Trans. 1, 1994, 2715
- (c) M. Wagner, D. Madsen, J. Markussen, S. Larsen, K. Schaumburg, K. H. Lubert, J. Becher, R. M. Olk, J. *Chem Soc.*, *Perkin Trans.1*, **1996**, 1995
 - (d) M. Wagner, M. Pink, R. M. Olk, Phosphorus, Sulfur and Silicon, 1996, 116, 283
 - (e) K. H. Lubert, M. Wagner, R. M. Olk, Analytica Chimica Acta, 1996, 336, 77
- (f) R. Gasiorowski, T. Jorgensen, J. Moller, T. K. Hansen, M. Pietraszkiewiez, J. Becher, *Adv. Mater.*, **1992**, 9, 568
- ¹² T. K. Hansen, T. Jorgensen, F. Jensen, P. H. Thygesen, K. Christiansen, M. B.Hurthouse, M. E. Harman, M. A. Malik, B. Girmanay, A. E. Underhill, M. Begtrup, J. D. Kilburn, K. Belmore, P. Roespstorff, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1359
- ¹³ (a) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6096
- (b) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, G. Trippé, A. Riou, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, N.Gallero-Planas, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 447
- ¹⁴ N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809

Chap. II – Etude du TTF et du TMT-TTF par spectroélectrochimie IRTF et par DFT

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude par spectroélectrochimie du TTF luimême pour permettre d'identifier de manière pertinente les phénomènes se produisant au niveau du noyau de base. Ceci nous a également permis de compléter les données infrarouges trouvées dans la littérature. Nous avons ensuite porté notre attention sur le TMT-TTF qui possède quatre groupements thiométhyles supplémentaires. Ceci a pour objectif d'apprécier l'influence de ces groupements sur les propriétés du noyau TTF, étant donné que l'éther-couronne, dont nous aborderons l'étude dans le chapitre suivant, comporte une chaîne polyétheroxyde greffée sur le noyau TTF par l'intermédiaire de ces groupementsⁱ.

I - Propriétés électrochimiques

Le TTF peut s'oxyder en deux étapes successives monoélectroniques et réversibles (Fig. II-1) pour former d'abord un radical cation puis un dication.

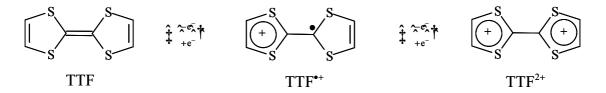


Fig. II-1: Processus d'oxydation du TTF par électrochimie

Les deux étapes d'oxydation du TTF s'effectuent à bas potentiels bien séparés ($E_{ox}^1 = 0.35$ V, $E_{ox}^2 = 0.72$ V vs Ag $^+$ /Ag), comme on peut le voir sur la figure II-2.

_

ⁱ Part. B – Chap. V

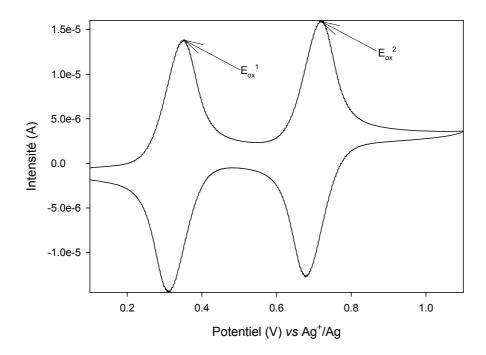


Fig. II-2 : Voltammogramme réalisé en couche mince à une vitesse de 5 mV/s sur une solution de TTF à 10^{-3} M dans l'acétonitrile avec 0,1 M de $TBAPF_6$

Selon son état d'oxydation, le TTF absorbe à différentes longueurs d'onde du domaine du visible¹ : l'espèce neutre absorbe à 320 nm (composé de couleur orange), le cation absorbe à 430 et 580 nm (composé de couleur pourpre) et le dication absorbe à 390 nm (composé de couleur jaune). De plus, les espèces chargées obtenues sont thermodynamiquement stables, pouvant par conséquent être isolées sous forme de sels², et forment des entités aromatiques (répondant aux règles de Hückel). Aussi, les propriétés intéressantes de composés à base TTF sont liées de manière générale à des changements de l'état d'oxydation qui apportent des modifications remarquables, à la fois sur la structure moléculaire et également sur la structure électronique.

Le TTF constitue ainsi une unité redox très intéressante possédant des propriétés de donneur d'électrons π . Nombre de ces dérivés conservent les mêmes propriétés : c'est le cas du TMT-TTF (Fig. II-3).

Fig. II-3: TMT-TTF

Ce composé est aussi capable de s'oxyder en deux étapes monoélectroniques à des potentiels bien distincts ($E_{ox}^1 = 0.35 \text{ V}$, $E_{ox}^2 = 0.69 \text{ V}$ vs Ag^+/Ag), comme présenté sur la figure II-4, et les produits ainsi formés sont capables d'être isolés sous forme de sels.

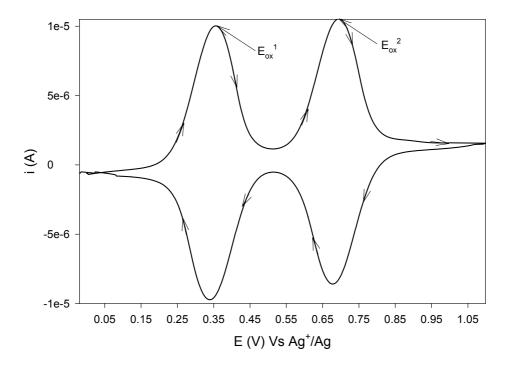


Fig. II-4 : Voltammogramme réalisé en couche mince à 5 mV/s sur une solution de TMT-TTF à 10^3 M dans l'acétonitrile avec 0,1 M de TBAPF₆

Suivant son état d'oxydation, le TMT-TTF absorbe à différentes longueurs d'onde du domaine du visible : à l'état neutre il absorbe à 340 nm (composé de couleur jaune), le cation absorbe à 470 et 850 nm (composé de couleur marron) et le dication absorbe à 740 nm (composé de couleur violette)³.

Après avoir analysé les propriétés électrochimiques du TTF et de son dérivé, le TMT-TTF, nous allons en aborder l'étude par spectroélectrochimie IRTF. Nous verrons également au cours de cette partie que pour comprendre les phénomènes observés par spectroscopie, la modélisation par DFT nous a apporté une aide précieuse.

II - Etude IRTF du TTF

1 - Etude spectroélectrochimique et ATR

L'étude spectroélectrochimique d'une solution de TTF à 10⁻³ M dans l'acétonitrile a permis d'obtenir les résultats présentés sur la figure II-5. La variation d'absorbance étant faible (< 0,004),

nous présentons directement les coupes extraites du spectroélectrogrammeⁱ correspondant aux diverses espèces oxydées : le radical cation (courbe noire) et le dication (courbe rouge). Nous avons restreint la gamme spectrale à 1400 – 1600 cm⁻¹ car aucun autre pic n'a été détecté en dehors de ces limites.

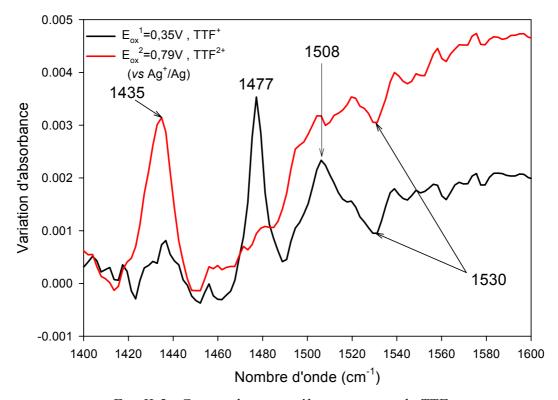


Fig. II-5 : Coupes du spectroélectrogramme du TTF

Nous avons ainsi identifié les absorbances de chaque espèce :

- pour le radical cation : deux pics sont observés à 1477 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,004$) et 1508 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,001$),
- pour le dication : un pic apparaît à 1435 cm⁻¹ ($\Delta A = 0.003$),
- enfin, sur les deux spectres, un pic négatif de très faible variation d'absorbance (ΔA < 0,001) apparaît à 1530 cm⁻¹. Celui-ci semble correspondre à la disparition de l'espèce de départ, c'est-à-dire de l'espèce neutre du TTF.

ⁱ Part. B – Chap. II §II-3

Etant donné le domaine de fréquence où se situent ces vibrations, elles doivent concerner les liaisons C=C et C-H du TTF. Les vibrations des liaisons C-S se trouvent plutôt dans la zone inférieure à 1000 cm⁻¹ que nous n'avons pas étudiée.

On peut remarquer sur ce type de courbe que malgré une faible variation d'absorbance, globalement inférieure à 0,004, la visualisation des pics est nette. Aussi cette expérience démontre la sensibilité et la bonne qualité du rapport signal/bruit (S/B) rendues par le montage expérimental. En effet, les variations d'absorbance décrites dans le cas de l'étude du TCNQⁱ (tétracyanoquinodiméthane) sont nettement plus intenses ($\Delta A \sim 0.8$). Ceci s'explique par le fait que le TCNQ possède de forts vibrateurs (groupements C \equiv N) par rapport à ceux du TTF.

D'autre part, ayant pu obtenir de manière stable le TTF radical cation et dication sous forme de sels², des mesures en ATR de poudre des différents états d'oxydation du TTF ont été réalisées et sont présentées sur la figure II-6.

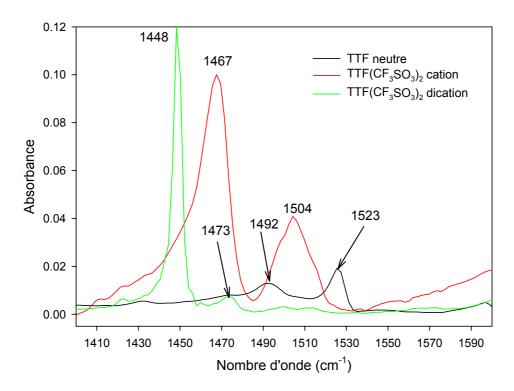


Fig. II-6 : Spectre ATR du TTF solide dans ses différents états d'oxydation

Si on compare la figure II-5 (spectroélectrochimie) à la figure II-6 (ATR), on peut remarquer une bonne correspondance entre les fréquences des pics observés.

ⁱ Part. B – Chap. III §II

Pour le TTF neutre, on distingue deux pics à 1492 et 1525 cm⁻¹. Le second pic semble correspondre à celui observé par spectroélectrochimie à 1530 cm⁻¹. On peut donc affirmer que le pic négatif observé précédemment est bien la signature de la disparition de l'espèce neutre. L'autre pic observé en ATR à 1492 cm⁻¹ n'est pas détecté en spectroélectrochimie, ce qui s'explique par des conditions de mesure différentes.

Pour le radical cation, en ATR, deux pics sont obtenus à 1467 et 1504 cm⁻¹, ces deux valeurs sont proches de celles trouvées en spectroélectrochimie à 1477 et 1508 cm⁻¹. Ceci permet de confirmer les résultats obtenus par spectroélectrochimie.

Pour le dication, en ATR, on obtient un grand pic à 1448 cm⁻¹ et un plus petit à 1473 cm⁻¹. En solution un seul pic est clairement observé, dans des conditions de travail difficilesⁱ, à 1435 cm⁻¹, ce qui correspond au pic observé à 1448 cm⁻¹ pour le produit sous forme de poudre. Le pic situé à 1473 cm⁻¹ n'est pas observé en spectroélectrochimie.

Nous avons donc pu identifier les valeurs des absorbances des différents états d'oxydation du TTF à la fois en solution et sous forme de poudre. Ces informations spectroscopiques sont précieuses. Cependant, en vue de visualiser clairement ce qui se produit au sein de la molécule de TTF au cours du processus d'oxydation, nous avons utilisé la DFT (GAUSSIAN 98, V A.7)ⁱⁱ. La première étape de la modélisation consiste à obtenir la géométrie optimale des différents états d'oxydation du TTF.

2 - Géométrie de la molécule

La géométrie du TTF a été très largement étudiée au cours de ces dernières années en utilisant différentes méthodes de calcul⁴. Dans le cas du TTF neutre, elle a longtemps été décrite comme étant une symétrie D_{2h} correspondant à une structure plane de la molécule. Or il est maintenant clair que la conformation la plus stable n'est pas la forme plane D_{2h} mais la forme bateau C_{2v} . Ceci est confirmé par l'étude réalisée par diffraction d'électrons en phase gazeuse par Hargittai *et al.*⁵. En outre, les calculs DFT effectués par Liu *et al.*⁶ ont montré qu'il existait une faible différence d'énergie (inférieure à 4,18 kJ.mol⁻¹) entre la conformation plane D_{2h} et la conformation bateau C_{2v} . Ainsi, le TTF est une molécule flexible⁷ et peut se présenter sous différentes conformations qui dépendent des interactions donneur/donneur ou donneur/accepteur avec l'environnement dans lequel il se trouve.

ii Part. B – Chap. IV

ⁱ Part. B – Chap. III

Dès que le TTF s'oxyde, la structure plane D_{2h} devient plus stable. Le même comportement a été observé pour la molécule de BEDT-TTF⁸ (bis(éthylenedithio)tétrathiafulvalène). Katan⁹ a également montré que plus la charge du TTF augmente et plus la longueur de la liaison C—C centrale augmente, passant d'une double à une simple liaison, et facilitant ainsi la rotation d'un cycle dithiolylidène par rapport à l'autre. Ceci s'explique par le fait que l'orbitale HOMO du TTF¹⁰ (Fig. II-7) est une π anti-liante sur les liaisons C-S et une π -liante sur les liaisons C=C.

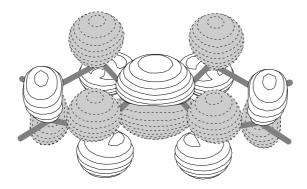


Fig. II-7: HOMO du TTF

Dans notre cas, par calculs DFT (méthode B3P86, base $6-31G^{**}$)ⁱ, nous avons obtenu une géométrie optimisée de forme C_{2v} (E = 4,789.10⁶ kJ.mol⁻¹) pour le TTF neutre. (Fig. II-8(a))

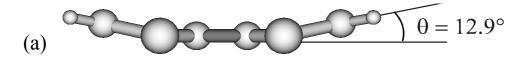


Fig. II-8: Conformation C_{2v} du TTF neutre (a) et nomenclature (b)

La géométrie obtenue montre un angle dièdre de 12,9° formé au niveau du cycle dithiolylidène par rapport à l'axe S2-S3 (Fig. II-8(b)).

Pour le radical cation, on obtient une forme plane D_{2h} (E = 4,788.10⁶ kJ.mol⁻¹). Ceci est en bon accord avec ce qui a été trouvé dans la littérature.

ⁱ Part. B – Chap. IV

Pour le dication, la forme la plus stable ($E = 1,787.10^6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) engendre une torsion de 35,9° qui apparaît entre les deux cycles dithiolylidènes plans (Fig. II-9). Ceci correspond à une symétrie D_2 . Cette géométrie est en bon accord avec les calculs réalisés par Andreu *et al.*¹¹. On remarquera que la différence d'énergie entre la conformation D_{2h} et D_2 pour le dication est de 2,88 kJ.mol⁻¹, ce qui est relativement faible.

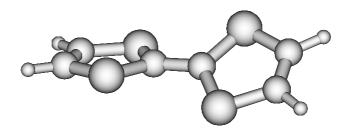


Fig. II-9: Conformation D_2 du TTF^{2+}

Les longueurs de liaison (Å) ainsi que les charges atomiques (e) des différents états oxydés du TTF sont rassemblés sur la figure II-10.

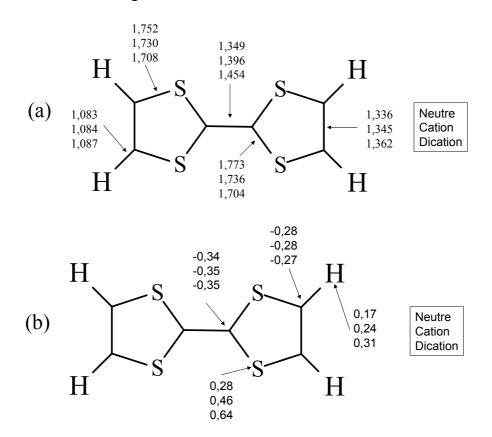


Fig. II-10: (a) Longueurs de liaison (Å) et (b) charges atomiques (e) du TTF

Le TTF neutre présente une structure très localisée avec une liaison C—C plutôt courte (1,349 Å) entre les cycles, ce qui correspond à l'ordre de grandeur d'une double liaison, comme

pour les liaisons C—C latérales qui sont un peu plus petites (1,336 Å). Les longueurs de liaison C—S sont comprises entre 1,752 et 1,773 Å, suivant le côté du cycle où elles se situent.

Au cours de l'oxydation, on peut remarquer que la longueur de liaison de la C—C centrale augmente et tend à former une simple liaison (de 1,349 à 1,454 Å). Une augmentation cependant beaucoup moins forte est également observée pour les longueurs des liaisons C—C latérales (de 1,336 à 1,362 Å). On peut aussi remarquer que les longueurs des liaisons C—S ont une certaine tendance à décroître (de 1,773/1,752 à 1,708/1,704 Å). Autrement dit, l'oxydation tend à former deux cycles aromatiques à 6 électrons chacun, reliés entre eux par une simple liaison. Celle-ci permet une rotation interne plus libre entre les deux cycles dithiolylidènes du dication, relaxant ainsi « l'interaction stérique » entre les atomes S. Les changements induits par l'oxydation sur la géométrie de la molécule de TTF peuvent s'expliquer en examinant la composition de l'orbitale HOMO du TTF (Fig. II-7). En effet, quand on extrait un électron, les longueurs des liaisons π-liantes C—C augmentent alors que les longueurs des liaisons π-anti-liantes C—S diminuent.

On peut également remarquer qu'au cours de l'oxydation les charges positives situées sur les atomes de soufre et d'hydrogène augmentent, tandis que les charges négatives situées sur les atomes de carbones restent plutôt constantes.

L'étape qui suit l'obtention de la géométrie de chaque espèce du TTF, est la modélisation des spectres infrarouge. Pour cela nous avons utilisé la même méthode de calcul.

3 – Obtention des fréquences de vibration

Après obtention du fichier contenant les fréquences et les intensités des pics d'absorbance en infrarouge, nous avons tracé les spectres IR en utilisant une fonction gaussienne pour chaque picⁱ.

Nous avons concentré notre analyse sur la partie de la gamme spectrale comprise entre 1400 et 1600 cm⁻¹ car elle correspond à la zone où des signaux ont été observés expérimentalementⁱⁱ. Les spectres obtenus pour le TTF neutre, radical cation et dication sont présentés sur la figure II-11.

-

ⁱ Part. B – Chap. IV §II

ii §II-1

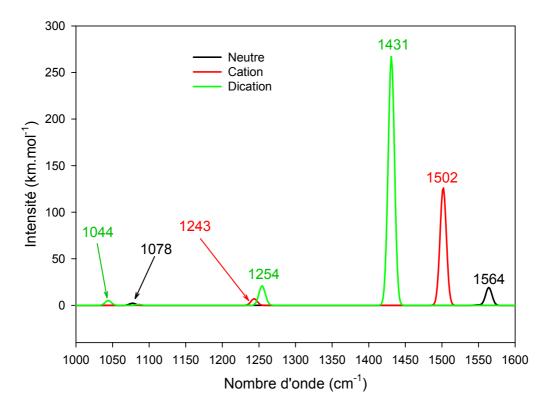


Fig. II-11: Spectres IR calculés du TTF neutre et de ses espèces oxydées

Nous pouvons remarquer, sur le spectre obtenu pour l'espèce neutre (courbe noire), qu'un pic est observé à 1564 cm⁻¹ avec une intensité relative de 20 km.mol⁻¹. Un autre pic se situe à 1078 cm⁻¹ mais il est d'intensité beaucoup plus faible (3 km.mol⁻¹).

Pour le radical cation, les pics ont des intensités plus grandes : un pic à 1502 cm⁻¹ d'intensité 127 km.mol⁻¹ et un pic à 1243 cm⁻¹ d'intensité 7 km.mol⁻¹.

Dans le cas du dication, les intensités augmentent toujours : un pic à 1431 cm⁻¹ avec une intensité de 267 km.mol⁻¹, un pic à 1254 cm⁻¹ avec une intensité de 21 km.mol⁻¹ et un pic à 1044 cm⁻¹ avec une intensité de 5 km.mol⁻¹.

Le calcul montre donc qu'au cours du processus d'oxydation, l'intensité des pics augmente. Mais il est important aussi de regarder les vibrations du TTF dans ses différents états d'oxydations. Le mode de vibration associé au pic à 1564 cm⁻¹ est présenté sur la figure II-12. Ce mode décrit une vibration anti-symétrique des liaisons C=C latérales (C4-C5) associée à une vibration des liaisons C-H.

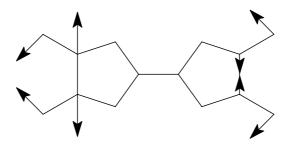


Fig. II-12 : Mode de vibration de symétrie B_{1u}

On retrouve ce même mode de vibration pour les pics observés à 1502 cm⁻¹ pour le radical cation et à 1431 cm⁻¹ pour le dication. Cela signifie donc qu'au cours de l'oxydation le mode de vibration décrit sur la figure II-12 subit un déplacement de 62 cm⁻¹ vers les basses fréquences au cours de la première oxydation et de 71 cm⁻¹ au cours de la seconde.

Toutes les modifications observées au cours de l'oxydation sur les spectres IR des différentes espèces du TTF peuvent être expliquées à l'aide de la géométrie décrite dans le paragraphe précédant. En effet, le déplacement vers les basses fréquences est dû au fait que les liaisons C4-C5, qui interviennent dans le mode de vibration correspondant, voient leur longueur augmenter au cours de l'oxydation (Fig. II-10(a)) : la vibration de l'espèce neutre correspond à une vibration de type C=C et au fur et à mesure de l'oxydation on tend vers une simple liaison dont le domaine de fréquences de vibration est plus petit. La variation d'intensité est liée à la variation du moment dipolaire induit au cours de la vibration asymétrique. En effet, celui-ci dépend fortement de la répartition des charges sur les différents atomes intervenant au cours de la vibration. On a vu précédemment (Fig. II-10(b)) que pendant le processus d'oxydation les charges atomiques augmentaient sur les soufres et les d'hydrogènes, et restaient constantes sur les carbones. Ceci implique donc qu'au cours de la vibration, la répartition des charges variera de manière à entraîner une augmentation du moment dipolaire électrique et donc une augmentation de l'intensité des pics.

Pour pouvoir comparer de manière plus efficace les résultats expérimentaux (variation d'absorbance, Fig. II-5) avec les résultats théoriques, nous avons soustrait le spectre IR calculé de l'espèce neutre de celui du radical cation (radical cation – neutre) puis de celui du dication (dication – neutre). Les spectres de différence obtenus sont présentés sur la figure II-13.

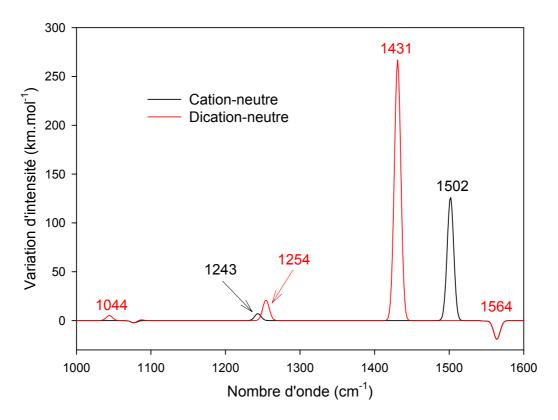


Fig. II-13 : Spectres de différence IR calculés

On peut constater qu'après soustraction, un pic négatif apparaît à 1564 cm⁻¹, qui correspond à la disparition de l'espèce neutre au cours du processus électrochimique. On peut également voir deux pics de grande intensité par rapport aux autres à 1502 cm⁻¹ pour le radical cation et à 1431 cm⁻¹ pour le dication. Ils correspondent aux pics dont nous avons précédemment discuté. Les autres pics restent présents à 1243 cm⁻¹ pour le radical cation et 1254 et 1044 cm⁻¹ pour le dication. Ces derniers possèdent des intensités inférieures ou égales à celles du pic négatif.

Sur le spectroélectrogramme expérimental, il est possible de voir un pic négatif à 1530 cm⁻¹, qui correspond donc à celui calculé à 1564 cm⁻¹. La difficulté à observer ce pic expérimentalement peut être expliquée par sa faible intensité par rapport à ceux situés à 1502 cm⁻¹ et à 1431 cm⁻¹. En effet, ces derniers sont beaucoup plus intenses sur le spectre de différence théorique et correspondent respectivement aux pics expérimentaux situés à 1477 cm⁻¹ pour le radical cation et 1435 cm⁻¹ pour le dication. Or la variation d'absorbance enregistrée par le spectromètre pour les différents pics est de l'ordre de 0,004. Aussi, il est facile de comprendre que le pic négatif possède une variation d'absorbance très difficilement détectable. Ceci permet de souligner à nouveau la bonne qualité du montage expérimental utilisé. En ce qui concerne le radical cation, deux pics sont calculés à 1243 (I = 7 km.mol⁻¹) et 1502 cm⁻¹ (I = 127 km.mol⁻¹). Or expérimentalement, on observe un pic à 1477 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,004$), assez intense par rapport à celui situé à 1508 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,004$).

Nous pouvons donc conclure que le pic calculé à 1243 cm⁻¹ est d'intensité trop faible pour être observé expérimentalement et que le pic calculé à 1502 cm⁻¹ correspond à celui observé à 1477 cm⁻¹. Il reste un pic « non-calculé » qui apparaît à 1508 cm⁻¹. Bozio *et al.*¹² ont pu observer également un pic dans cette zone au cours de leur étude du spectre IR du TTF⁻⁺. Ils l'ont attribué à un mode v₂ a_g. En fait, ce mode correspond à une vibration symétrique des liaisons C=C latérales (C4-C5) de la molécule. Dans les calculs, ce mode est obtenu à 1520 cm⁻¹ mais n'est pas actif en IR dans le cas d'un radical cation isolé. En effet, il faut rappeler que les calculs sont réalisés en supposant que la molécule est isolée. Or les expériences sont réalisées en solution et font intervenir un solvant et un électrolyte support au milieu desquels la molécule est minoritaire. Ceci permet de comprendre que certaines différences subsistent. Enfin, pour le dication, le pic calculé à 1431 cm⁻¹ (I = 267 km.mol⁻¹) correspond au pic observé à 1435 cm⁻¹ (ΔA = 0,003). Quant au pic calculé à 1254 cm⁻¹ d'intensité plus faible (I = 21 km.mol⁻¹), il ne peut être observé car il se situe en dessous de la limite de détection.

Tout ceci nous a permis d'identifier clairement les signaux spectroscopiques IR qui correspondent aux TTF, TTF.⁺ et TTF²⁺. Il est important de noter que ces espèces oxydées ont été produites électrochimiquement, ce qui est une première, étant donné que la majorité des études porte sur des sels de TTF. Nous avons pu voir que les signaux se trouvaient à la limite de détection et que le montage expérimental permet d'obtenir dans ce cas un très faible rapport S/B. L'aide apportée par les calculs théoriques est précieuse, notamment pour élucider correctement l'effet produit par l'oxydation. Néanmoins il faut toujours garder à l'esprit le fait qu'il s'agit de modélisation et qu'il peut donc exister de petites différences entre la théorie et l'expérience. Cela dit, les résultats obtenus correspondent bien aux observations.

Après avoir identifié les fréquences auxquelles absorbent les différents états d'oxydation du TTF et observé les modifications structurales engendrées par l'oxydation à l'aide de la DFT, l'étape suivante consiste à réaliser une étude semblable sur le TMT-TTF afin d'observer l'impact de la présence de fonctions thiométhyles au niveau du noyau TTF.

III - Etude IRTF du TMT-TTF

1 - Spectroélectrochimie IRTF

Les résultats obtenus en spectroélectrochimie IRTF sont représentés sur le la figure II-14. Nous présentons ici la partie allant de 1000 à 1600 cm⁻¹ de la gamme spectrale, qui est la zone où des pics d'absorbance ont été observés.

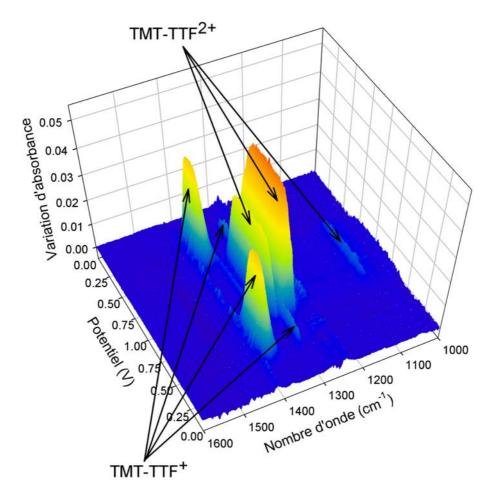


Fig. II-14 : Spectroélectrogramme IRTF du TMT-TTF

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que, dans le cas du TMT-TTF, la variation d'absorbance ΔA est 10 fois plus importante que dans le cas du TTF ($\leq 0,004$ pour le TTF et $\leq 0,05$ pour le TMT-TTF) pour des conditions expérimentales identiques (même concentration : 10^{-3} M dans l'acétonitrile). De plus, le nombre de pics observés est supérieur. En dépit du fait que les absorbances sont grandes, aucun pic négatif correspondant à la disparition de l'espèce neutre n'est observé, contrairement au cas du TTF.

Sur le spectroélectrogramme on observe nettement, dans un premier temps, la formation de deux pics entre 1300 et 1400 cm⁻¹. Ensuite, lorsqu'on progresse dans le balayage de potentiel, ces pics disparaissent alors que trois autres pics se forment. Aussi, la première série de pics semble-t-

elle correspondre à la formation du radical cation et la seconde à la formation du dication. Au cours de la partie qui correspond au balayage retour $(1,00 \text{ V} \rightarrow 0,00 \text{ V})$ le processus inverse se déroule.

Afin de mieux identifier les différents nombres d'onde auxquels absorbent les différents états oxydés du TMT-TTF, nous avons réalisé des coupes aux potentiels d'oxydation E_{Ox}^{1} et E_{Ox}^{2} (Fig. II-15).

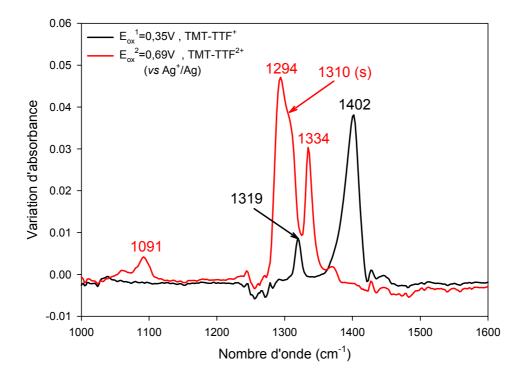


Fig. II-15 : Coupes du spectroélectrogramme IRTF du TMT-TTF

Nous pouvons remarquer que le radical cation absorbe à 1319 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,009$) et à 1402 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,04$). Le dication absorbe à 1091 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,005$), à 1294 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,05$), où un épaulement apparaît à 1310 cm⁻¹, et à 1334 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,03$). Entre 1200 et 1300 cm⁻¹ un pic négatif apparaît. Mais lorsqu'on observe le spectroélectrogramme dans cette zone on voit que cet artéfact apparaît tout au long du balayage de potentiel. Or, si ceci correspondait à la disparition de l'espèce neutre, on devrait le voir disparaître au début du balayage, rester constant (absorbance négative) pendant toute la durée de l'expérience puis réapparaître vers la fin, ce qui n'est pas le cas ici.

En comparaison avec ce qu'on a obtenu pour l'étude par spectroélectrochimie IRTF du TTF, un certain nombre de différences apparaissent, certainement dues à la présence des groupements S-CH₃ sur le noyau TTF: ceci permet de penser que des changements géométriques importants doivent exister sur les espèces oxydées du TMT-TTF par rapport à celles du TTF. Afin de mieux

comprendre ces différences, nous avons modélisé par DFT le TMT-TTF comme nous l'avons fait pour le TTF.

2 - Géométrie de la molécule

Nous avons étudié la géométrie de la molécule de TMT-TTF dans ses différents états d'oxydation par calculs DFT à l'aide de la méthode B3P86 en utilisant la base 6-31G**.

Dans le cas de l'espèce neutre, deux types de géométrie ont été trouvés :

- une structure totalement plane (D_{2h}) où les groupements méthyles se situent hors du plan de la molécule,
- une structure de forme bateau (C_{2v}, Fig. II-16) similaire à celle obtenue pour le TTF¹.

La conformation la plus stable des deux est la structure C_{2v} (bateau, $E = 9,384.10^6$ kJ.mol⁻¹): la différence d'énergie calculée entre les deux conformations est de 47,31 kJ.mol⁻¹. La structure C_{2v} trouvée est en bon accord avec la structure observée par rayons X dans un cristal de TMT-TTF neutre par Katayama *et al.*¹³.

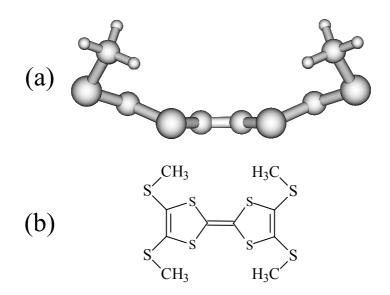


Fig. II-16: Structure $C_{2\nu}$ du TMT-TTF neutre

L'angle de courbure calculé le long de l'axe S-S est égal à 26,4°, ce qui est assez proche de la valeur expérimentale (25,1°). L'angle dièdre formé au niveau des groupements méthyles, c'est-à-dire l'angle existant entre les plans CH₃-S-C et S-C-S, est de 61,7°. Là encore le résultat est proche de celui trouvé expérimentalement (53,9°).

i §I-2 de ce chapitre

Pour le radical cation, le calcul montre que la conformation la plus stable correspond également à une structure de forme bateau ($E = 9,383.10^6 \text{ kJ.mol}^{-1}$), mais l'angle de « pliage » est plus faible que dans le cas de l'espèce neutre ($8,1^{\circ}$) : on tend vers une forme plane. De plus, l'angle dièdre formé au niveau des groupements méthyles est de $35,4^{\circ}$. Cependant, dans le cas du radical cation, la différence d'énergie existant entre la conformation C_{2v} et D_{2h} est beaucoup plus faible que dans le cas précédent : elle est de $4,43 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ceci implique que le cation est plus flexible et qu'il peut donc facilement former des structures planes dans les complexes donneur-accepteur tel que le (TMT-TTF)HCBD¹³ (hexachlorobutadiène) et le (TMT-TTF)TCNQ¹⁴, ou des sels avec des anions inorganiques¹⁵. Expérimentalement, les groupements méthyles ont été observés positionnés à la fois dans le plan de la molécule 13,15a,c mais aussi en dehors du plan 14,15b .

Pour le dication, la conformation la plus stable obtenue est une conformation plane D_{2h} (E = 9,382.10⁶ kJ.mol⁻¹), différente de celle trouvée pour le TTF^{2+} (D_2 , Fig. II-9). La structure calculée est en bon accord avec les structures planes analysées par rayons X pour le $TMT-TTF^{2+}$ dans les sels (TMT-TTF)(Br_3)₂ et (TMT-TTF)($AuCl_4$)₂, dans lesquels les quatre groupements S-CH₃ sont positionnés dans le plan du noyau TTF^{16} . Nous avons également essayé de modéliser des conformations dans lesquelles les groupements méthyles se trouvaient hors du plan de la molécule. La plus stable que nous ayons trouvée correspond à une géométrie où les S-CH₃ forme un angle de ~120° (CH_3 -S-C-S). Cependant, l'énergie de cette dernière reste toujours plus élevée que celle trouvée pour la conformation D_{2h} d'au moins 10,87 kJ.mol⁻¹.

Ainsi, on constate que la géométrie du TMT-TTF évolue différemment de celle du TTF au cours du processus d'oxydation.

Nous allons maintenant nous intéresser aux longueurs de liaisons et aux charges atomiques calculées pour le TMT-TTF (Fig. II-17). Comme dans le cas du TTF, on constate qu'au cours du processus d'oxydation les longueurs des liaisons C—C augmentent, alors que celles des liaisons C-S diminuent. Cependant, une différence de variation est observée : la liaison centrale C1-C1' passe de 1,349 à 1,454 Å entre le TTF et le TTF^{2+} , alors qu'elle varie de 1,348 à 1,407 Å dans le cas du TMT-TTF. Ceci implique que lorsque le TMT-TTF s'oxyde, la liaisons C1-C1' centrale préserve une partie de son caractère de double liaison et rend par conséquent le TMT-TTF²⁺ moins flexible que le TTF^{2+} (rotation des cycles dithiolylidènes par rapport à l'axe centrale de la molécule) : c'est sans doute pour cette raison qu'on trouve une conformation D_{2h} (plane) pour le $TMT-TTF^{2+}$ et une conformation D_2 (avec torsion) pour le TTF^{2+} .

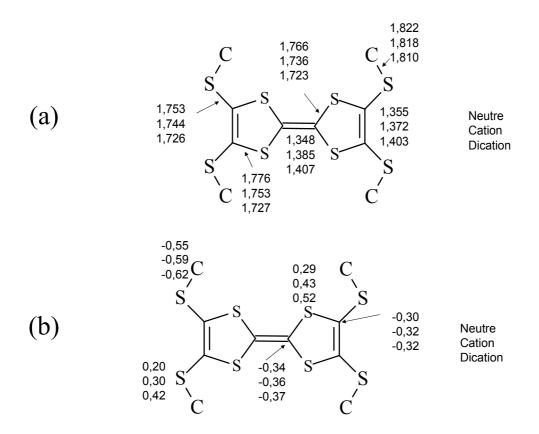


Fig. II-17: (a) Longueurs de liaisons (Å) et (b) charges atomiques (e) du TMT-TTF

D'autre part, les liaisons C=C latérales (C4-C5) sont plus longues dans le cas du TMT-TTF (1,355 Å) par rapport au TTF (1,336 Å) et, lors de l'oxydation, l'augmentation de cette distance est plus forte dans le cas du TMT-TTF : elle augmente de 0,048 Å pour le TMT-TTF, alors que dans le cas du TTF elle varie de 0,026 Å. Il paraît donc évident que la présence des groupements S-CH₃ influe beaucoup sur la structure de la molécule. En fait, en regardant de plus près la valeurs des charges des soufres et des liaisons, on se rend compte que les groupements S-CH₃ participent activement à l'oxydation : les charges des soufres passent de + 0,2 e pour la forme neutre à + 0,42 e pour le dication et les longueurs des liaisons S-C des groupements S-CH₃, diminuent de manière significative (de 1,822 Å à 1,810 Å).

3 – Obtention des fréquences de vibration

Comme dans le cas du TTF, et dans le but de comprendre les observations faites expérimentalement, tout en recoupant avec l'analyse géométrique réalisée ci-dessus, nous avons calculé les spectres IR pour les différents états d'oxydation du TMT-TTF. Dans le cas de l'espèce neutre, l'intensité étant beaucoup plus faible, nous l'avons représentée séparément (Fig. II-18). Les spectres du radical cation et du dication sont représentés ensemble sur la figure II-19.

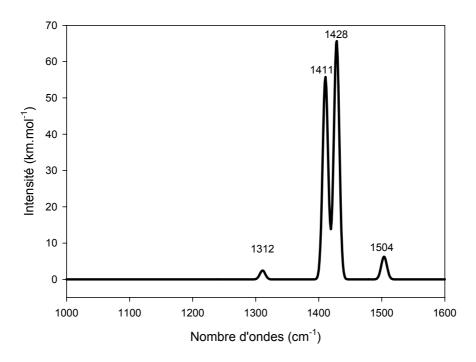


Fig. II-18 : Spectre IR calculé du TMT-TTF neutre

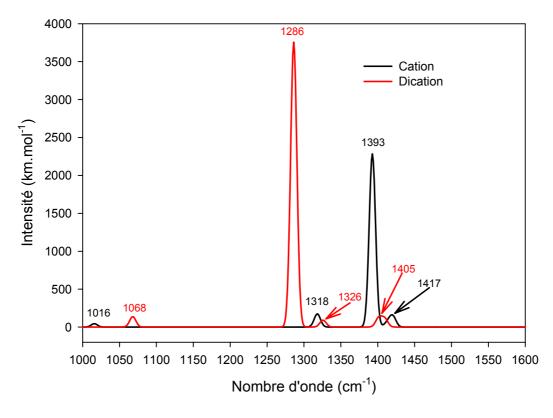


Fig. II-19 : Spectres IR calculés du TMT-TTF radical cation et dication

On remarque immédiatement que ces spectres calculés présentent davantage de pics que dans le cas du TTF (Fig. II-11) dans la région 1000-1600 cm⁻¹. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas de l'espèce neutre, les pics de plus forte intensité sont calculés à 1428 cm⁻¹ (I = 66 km.mol⁻¹) et à 1411 cm⁻¹ (I = 55 km.mol⁻¹). Ces deux pics correspondent au mode de vibration présenté sur la figure II-20(a). On peut remarquer qu'il s'agit d'une vibration C-H des groupements méthyles.

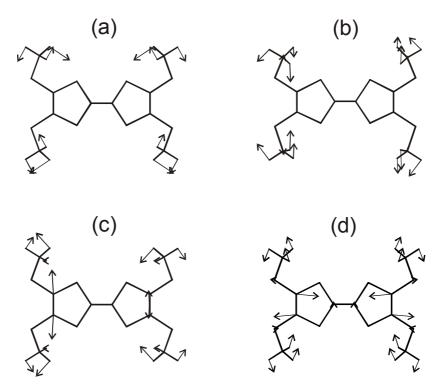


Fig. II-20 : Modes normaux calculés pour le TMT-TTF neutre

Le pic situé à 1312 cm⁻¹, d'intensité plus faible (I = 4 km.mol⁻¹), correspond à une vibration des groupements méthyles en forme de « parapluie » (Fig. II-20(b)). Enfin, le pic calculé à 1504 cm⁻¹ (I = 6 km.mol⁻¹) correspond à la combinaison de l'élongation symétrique et antisymétrique des doubles liaisons C=C latérales de la molécule (C4-C5). Le mode asymétrique (Fig. II-20(c)), qui correspond en fait à une fréquence de 1506 cm⁻¹ (lorsqu'on trace le spectreⁱ, les deux fréquences étant très proches (< 10 cm⁻¹), elles ne forment qu'un seul pic à 1504 cm⁻¹) reprend le même schéma de vibration que celui décrit pour le TTF à 1564 cm⁻¹ (Fig. II-12). Ainsi, l'addition de groupements S-CH₃ sur le noyau TTF implique un déplacement vers les basses fréquences de 58 cm⁻¹ dû au fait que les liaisons mises en jeu (C4-C5) sont plus longues dans le cas du TMT-TTF (1,355 Å) que dans celui du TTF (1,336 Å).

Pour le radical cation du TMT-TTF, un pic beaucoup plus intense que ceux observés précédemment apparaît à 1393 cm⁻¹ (I = 2284 km.mol⁻¹). Ce pic correspond au mode de vibration

i Part. B - Chap. IV §II

présenté sur la figure II-20(c) qu'on vient de comparer au mode de vibration du TTF et faisant intervenir les liaisons C=C latérales. Ainsi, la première oxydation entraîne un déplacement de ce mode de 113 cm⁻¹ vers les basses fréquences et une augmentation très importante de l'intensité du pic (de 6 à 2284 km.mol⁻¹). Ce comportement avait également été observé pour le TTF mais il est beaucoup plus important dans le cas du TMT-TTF. Tout d'abord, la différence de fréquence est supérieure (elle était de 62 cm⁻¹ dans le cas du TTF) : pour le TMT-TTF, la longueur de liaison C4-C5 augmente plus fortement au cours de l'oxydation. Comme nous l'avons remarqué dans le § III-2, elle tend donc vers une simple liaison. L'augmentation de l'intensité est plus forte dans le cas du TMT-TTF que dans celui du TTF (de 20 à 127 km.mol⁻¹) à cause de la présence des groupements S-CH₃: les variations du moment dipolaire au cours de la vibration sont plus importantes dans le cas du TMT-TTF.⁺. Deux autres pics ont été calculés à 1417 et 1318 cm⁻¹ mais avec une intensité plus faible : 158 et 174 km.mol⁻¹ respectivement. Ces vibrations correspondent aux modes normaux des C-H représentés sur les figure II-20(a) et (b), respectivement, dont les fréquences sont très proches de celles du TMT-TTF neutre. Enfin, un pic d'intensité très faible (I = 44 km.mol⁻¹) apparaît à 1016 cm⁻¹. Il est associé à l'élongation des S-C présentée sur la figure II-20(d). Dans le cas du TMT-TTF neutre ce mode est calculé à une fréquence de 980 cm⁻¹ (donc non représenté ici). Autrement dit, il subit au cours de l'oxydation un déplacement de 36 cm⁻¹ vers les hautes fréquences dû à la diminution des longueurs de liaisons C-S au cours du processus.

Dans le cas du dication du TMT-TTF, les mêmes observations ont été faites : le pic le plus intense (I = 3756 km.mol⁻¹) situé à 1286 cm⁻¹ correspond au mode de vibration antisymétrique des liaisons C4-C5 et par conséquent on constate un déplacement de 107 cm⁻¹ vers les basses fréquences. Le pic calculé à 1405 cm⁻¹, composé en fait de deux pics à 1401 et 1409 cm⁻¹, et le pic calculé à 1326 cm⁻¹ correspondent à la même vibration des C-H des groupements méthyles trouvée pour le TMT-TTF neutre et radical cation (Fig. II-20(a) et (b)). Le pic calculé à 1068 cm⁻¹ correspond au mode de vibration présenté sur la figure II-20(d) et, comme dans le cas du radical cation, il subit un déplacement vers les hautes fréquences.

Ainsi, les calculs théoriques indiquent des intensités très faibles pour les pics de vibration dans le cas du TMT-TTF neutre par rapport aux espèces oxydées. Ceci peut expliquer le fait qu'aucun pic négatif, correspondant à la disparition de l'espèce neutre, n'est été observé expérimentalement (Fig. II-14 et II-15). D'ailleurs, dans le but de pouvoir comparer directement ces résultats théoriques avec l'expérience, nous avons soustrait le spectre calculé de l'espèce neutre à ceux du radical cation et du dication, comme pour le cas du TTF. Le résultat est présenté sur la figure II-21.

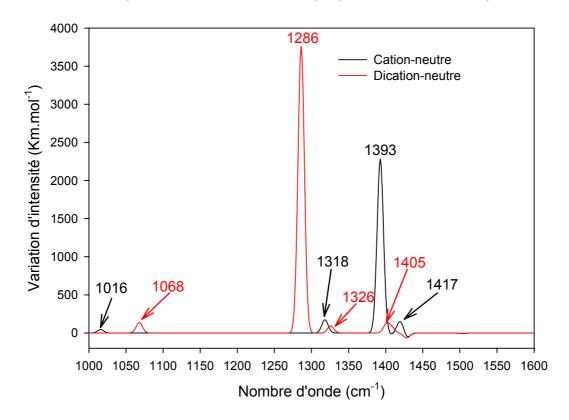


Fig. II-21 : Spectre de différence du TMT-TTF

On remarque tout d'abord que les pics de l'espèce neutre ont disparu après soustraction. Ce phénomène concorde bien avec l'expérience : les intensités des pics de l'espèce neutre sont trop faibles pour être observées au cours de l'expérience de spectroélectrochimie.

Dans le cas du radical cation, par comparaison avec ce qu'on a obtenu expérimentalement, les pics observés à 1319 ($\Delta A = 0,01$) et 1402 cm⁻¹ ($\Delta A = 0,035$) sont attribuables respectivement au pic calculé à 1318 cm⁻¹, correspondant à la vibration « parapluie » des CH₃, et au pic calculé à 1393 cm⁻¹, correspondant à la vibration antisymétrique des liaisons C4-C5. Par contre les intensités observées expérimentalement ne sont pas très cohérentes avec celles du calcul. Mais il ne faut pas oublier que dans le cas de l'expérience, la molécule se trouve dans un solvant alors que dans le calcul il s'agit de la molécule isolée, ce qui apporte des différences au niveau des transferts de charge du système, d'autant que l'effet de solvant dépend de la nature de la vibration. D'autre part, les pics calculés à 1016 et 1417 cm⁻¹ ne sont pas observés expérimentalement.

Pour le dication, le grand pic observé à 1294 cm⁻¹ ($\Delta A = 0.05$) correspond à l'élongation antisymétrique des liaisons C4-C5 calculée à 1286 cm⁻¹ et le pic observé à 1334 cm⁻¹ ($\Delta A = 0.03$) est attribué à la vibration des CH₃ calculée à 1326 cm⁻¹, de faible intensité par rapport à la valeur expérimentale. Enfin le pic observé à 1091 cm⁻¹ correspond au pic calculé à 1068 cm⁻¹ correspondant à l'élongation des liaisons C-S. Comme pour le radical cation, les vibrations des CH₃

calculées à 1401-1409 cm⁻¹ ne sont pas détectées au cours de l'expérience de spectroélectrochimie. Cependant, des mesures¹⁷ réalisées en phase solide sur un sel de TMT-TTF²⁺ ont permis de voir un pic assez intense à 1400 cm⁻¹ avec un épaulement à 1410 cm⁻¹. Sur ce spectre, l'intensité du pic observé en solution à 1334 cm⁻¹ est très intense et apparaît sous la forme d'une large bande à 1340 cm⁻¹. Ces résultats montrent que les intensités des pics dépendent du milieu dans lequel le spectre est enregistré.

En conclusion, nous avons montré que la vibration associée à l'élongation antisymétrique des liaisons latérales C4-C5 du TMT-TTF subit, au cours de l'oxydation, un déplacement vers les basses fréquences qui est plus important que dans le cas du TTF. Cette bande de vibration peut être utilisée comme signature de l'état d'oxydation du TMT-TTF et son intensité permet de suivre l'état d'avancement de la réaction.

Nous avons également vu que la présence de groupements S-CH₃ sur le noyau TTF entraîne des modifications géométriques assez importantes, ce qui explique la différence des résultats obtenus par spectroélectrochimie IRTF entre le TTF et le TMT-TTF. En effet, nous avons pu constater que les atomes de soufre apportés par ces groupements participent de manière significative à l'oxydation. Ceci est important pour la suite de ce travail. En effet le dérivé éthercouronne du TMT-TTF dont l'étude est présentée dans le chapitre suivant, possède une chaîne polyétheroxyde liée au noyau TTF par l'intermédiaire de ces groupements thiométhyles.

En outre, au cours de nos expériences de spectroélectrochimie IRTF, nous avons pu observer une différence dans la variation d'absorbance lorsqu'on augmente fortement la concentration en TMT-TTF. Ceci laisse penser que nous sommes en présence de phénomènes qui ont déjà conduit à de nombreuses discussions : formation d'agrégats ou de dimères.

IV - Etude du comportement du TMT-TTF en fonction de la concentration

Au cours des expériences de spectroélectrochimie IRTF, nous avons réalisé des mesures dans les mêmes conditions expérimentales mais à des concentrations différentes : 10^{-3} M et 5.10^{-3} M.

En comparant les spectroélectrogrammes obtenus dans chacun des deux cas (Fig. II-22), on peut constater que la différence entre la hauteur des pics du radical cation et celle du pic du dication est plus importante dans le cas où la concentration est de 5.10⁻³ M par rapport au cas à 10⁻³ M.

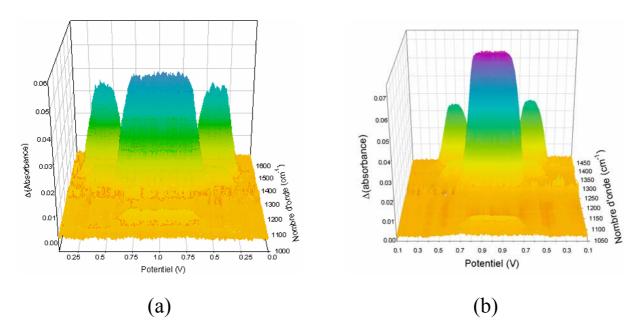


Fig. II-22 : Spectroélectrogramme du TMT-TTF à 10^{-3} M (a) et à 5.10^{-3} M (b)

Ceci laisse apparaître une différence de comportement lorsque que la concentration augmente : l'absorbance du radical cation diminue alors que la concentration augmente, tandis que celle du dication reste identique pour les deux concentrations. Le phénomène qui semble se produire est que le radical cation forme soit du π -dimère, soit de l'agrégat, entraînant la diminution de la concentration en cation radical libre et donc la diminution de l'absorbance du pic qui lui correspond. Un certain nombre d'études et de discussions ont porté sur ces phénomènes^{3,18}.

Nous avons donc réalisé les coupes du spectroélectrogramme pour la solution à 5.10^{-3} M correspondant au radical cation et au dication, présentées sur la figure II-23. Sur ce graphe, on remarque que, pour le radical cation, un pic supplémentaire apparaît à 1342 cm^{-1} , par rapport au cas à 10^{-3} M, d'absorbance plus faible que les autres ($\Delta A = 0,006$). Ceci correspondrait donc à une diminution apparente de la concentration en radical cation pour une concentration plus élevée de TMT-TTF.

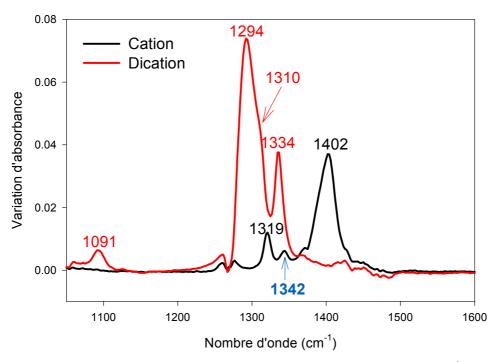


Fig. II-23 : Coupes du spectroélectrogramme du TMT-TTF à 5.10⁻³ M

D'autre part, tous les autres pics décrits dans la partie précédente se retrouvent ici :

		10 ⁻³ M	5. 10 ⁻³ M	v calculée
	ν	ΔΑ	ΔΑ	Vealcuice
Cation	1319	0,009	0,012	1318
	1342		0,006	
	1402	0,040	0,037	1393
Dication	1091	0,005	0,006	1068
	1294	0,050	0,073	1286
	1310	(s)	(s)	
	1334	0,030	0,037	1326

Tableau II-1 : Absorbance des différentes espèces du TMT-TTF à deux concentrations différentes

Aussi le pic situé à 1342 cm⁻¹ n'apparaît pas pour la solution à 10^{-3} M. Or, vu le faible ΔA (0,006), on peut imaginer que dans le cas de la solution cinq fois moins concentrée, ce pic serait trop faible pour être observé. Cependant dans les calculs réalisés par DFT, aucun pic correspondant n'a été trouvé. Tout ceci renforce le fait que le pic observé à 1342 cm⁻¹ est la signature d'un phénomène qui se produit avec l'augmentation de concentration qui peut être soit la formation d'agrégat, soit la formation de π -dimère.

Conclusion

Tous ces résultats ont pu être obtenus en réalisant des mesures par spectroélectrochimie IRTF. Cette technique permet d'observer les modifications structurales apportées au cours d'un processus d'oxydoréduction entièrement contrôlé par électrochimie. Mais pour comprendre et visualiser clairement les modifications observées, la modélisation par DFT s'avère être un outil efficace et puissant : les valeurs des fréquences obtenus par le calcul sont très proches des résultats expérimentaux et pour les radicaux cations (calcul à couche ouverte) les valeurs des S^2 étaient toujours inférieures à 0,76 (valeur théorique de $S^2 = 0,75$).

Nous avons obtenu la signature spectroscopique IR des différents états d'oxydation du TTF et du TMT-TTF. Les produits oxydés ont été générés au sein de la solution par électrochimie. Nos résultats sont donc nouveaux.

Nous avons pu constater que la réponse spectroscopique obtenue en IR est différente entre le TTF et le TMT-TTF. En effet, la présence des atomes de soufre des groupements thiométhyles sur le noyau TTF entraîne une modification de la géométrie qui évolue différemment au cours de l'oxydation :

	Neutre	Radical cation	Dication
TTF	$C_{2v} (\theta = 12,9^{\circ})$	$\mathrm{D}_{2\mathrm{h}}$	D_2
TMT-TTF	$C_{2v} (\theta = 26,4^{\circ})$	$C_{2v} (\theta = 8,1^{\circ})$	$\mathrm{D}_{2\mathrm{h}}$

 θ = angle dièdre du noyau TTF

Tableau II-2 : Evolution de la géométrie du TTF et du TMT-TTF avec l'oxydation

Nous avons pu remarquer dans les deux cas que l'oxydation entraîne l'augmentation des longueurs de liaisons des C=C latérales et la variation de la répartition des charges atomiques, ce qui a pour conséquences le déplacement du pic vers les basses fréquences et l'augmentation de son intensité.

Nous allons maintenant utiliser ces techniques de travail pour étudier le dérivé éthercouronne du TMT-TTF dans le but de comprendre le phénomène de complexation/décomplexation.

² M. Giffard, G. Mabon, E. Leclair, N. Mercier, M. Allain, A. Gorgues, P. Molinié, O. Neilands, P. Krief, V. Khodorkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3852

¹ L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 7776

³ H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 39, 9486

- ⁴ (a) P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, J.-L. Brédas, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 1360
- (b) C. Adamo, R. Arnaud, G. Scalmani, H. Müller, F. Shali, V. Barone, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6863
 - (c) R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, Tetrahedron, 2001, 57, 7883
- (d) R. Pou-Amérigo, E. Ortí, M. Merchán, M. Rubio, P. M. Viruela, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, 631
- (e) J. A. Altmann, N. C. Handy, V. E. Ingamells, Mol. Phys. 1997, 92, 339
- ⁵ I. Hargittai, J. Brunvoll, M. Kolonits, V. Khodorkovsky, *J. Mol. Struct.*, **1994**, 317, 273
- ⁶ R. Liu, X. Zhou, H. Kasmai, Spectrochim. Acta A, 1997, 53, 1241
- ⁷ R. Viruela, P.M. Viruela, R. Pou-Amérigo, E. Ortí, *Synthetic Metals*, **1999**, 103, 1991
- ⁸ E. Demiralp, S. Dasgupta, W.A. Goddard, II. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 8154
- ⁹ C. Katan, J. Phys. Chem. A, **1999**, 103, 1407
- ¹⁰ (a) D.L. Lichtenberger, R.L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3302
 - (b) R.C. Haddon, Aust. J. Chem., 1975, 28, 2333
- ¹¹ R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7883
- ¹² R. Bozio, I. Zanon, A. Girlando, C. Pecile, *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71, 2282
- ¹³ C. Katayama, M. Honda, H. Kumagai, J. Tanaka, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2272
- ¹⁴ T. Mori, P. Wu, K. Imaeda, T. Enoki, H. Inokuchi, G. Saito, *Synth. Met.*, **1987**, 19, 545
- ¹⁵ (a) P. Wu, T. Mori, T. Enoki, K. Imaeda, G. Saito, H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 127
 - (b) H. Endres, Acta Crystallogr. C, 1987, 43, 439
 - (c) S. G.Liu, P. J. Wu, D. B. Zhu, Synth. Met., 1997, 86, 2031
- ¹⁶ (a) H. Endres, Z. Naturforsch. B, **1986**, 41, 1437
 - (b) K. Brunn, H. Endres, Weiss, J. Z. Naturforsch. B, 1988, 43, 224
 - (c) P. G. Jones, Z. Naturforsch. B, 1989, 44, 243
- ¹⁷ I. Olejniczak, W. Pukacki, A. Graja, Y. Q. Liu, S. G. Liu, D. B. Zhu, *Synth. Met.*, **1998**, 94, 51
- ¹⁸ (a) L. Huchet, S. Akoundad, E. Levillain, J. Roncali, J. Phys. Chem. B, **1998**, 102, 7776
- (c) P. Frère, M. Alain, E. H. Elandaloussi, E. Levillain, F. X. Sauvage, A. Riou, J. Roncali, *Chemistry A European Journal*, **2002**, 8,784
- (d) V. Khodorkovsky, L. Shapiro, P. Krief, A. Shames, G. Mabon, A. Gorgues, M. Giffard, *Chem. Commun.*, **2001**, 2736

Chap. III - Etude du dérivé éther-couronne du TMT-TTF par spectroélectrochimie UV-visible, IRTF et par DFT

Dans le premier chapitre, nous avons présenté l'étude en milieu biphasique d'un dérivé éther-couronne du TMT-TTF, représenté sur la figure III-1, capable de complexer le cation métallique baryum pour lequel il possède une bonne affinité $(K = 1, 6.10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{L})^1$.

Fig. III-1 : Dérivé éther-couronne du TMT-TTF

Nous avons montré qu'il est possible de commander de manière électrochimique l'expulsion du cation métallique de la cage à travers l'interface eau/dichlorométhane.

Dans le but de mieux comprendre le processus de complexation/décomplexation, nous avons étudié par spectroélectrochimie IRTF et par modélisation DFT le couple éther-couronne/baryum en solvant organique (mélange équimolaire acétonitrile/dichlorométhane à 10⁻³ M avec 0,1 M TBAPF₆ comme électrolyte support).

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude par spectroélectrochimie en IRTF et en UV-visible de l'éther-couronne libre afin d'obtenir un maximum d'informations spectroscopiques.

I - Etude de l'éther-couronne libre

1 – Spectroélectrochimie IRTF

Le spectroélectrogramme obtenu est présenté sur la figure III-2.

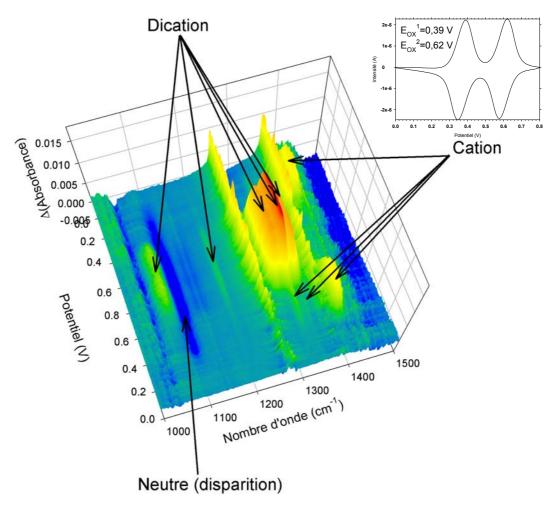


Fig. III-2 : Spectroélectrogramme IRTF et voltammogramme du dérivé éther-couronne du TMT-TTF libre

Sur ce spectre, les pics correspondant aux différentes espèces sont clairement identifiables : espèces neutre (disparition, $\Delta A < 0$), cation et dication. Il faut noter que le maximum de variation d'absorbance est ici inférieur à 0,02, ce qui est plus faible que dans le cas du TMT-TTF (0,06) pour une concentration identique. Là encore, l'expérience montre que le montage expérimental utilisé est de bonne qualité et restitue un bon rapport signal sur bruit. Cependant au cours de l'expérience des pics toujours croissants se forment et sont sans rapport avec la molécule étudiée. En effet, en observant le premier spectre enregistré (avant soustraction de ce premier spectre, considéré comme référence, de tous les suivants), présenté sur la figure III-3, on peut remarquer que le solvant

possède des pics intenses situés vers 1300 et 1400 cm⁻¹. Aussi, lors de la soustraction de ce spectre, pour obtenir le spectroélectrogramme, on voit apparaître des artefacts.

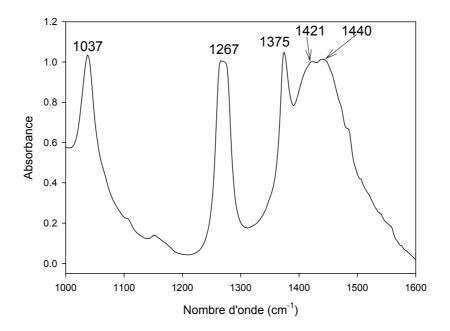


Fig. III-3 : Spectre IR de la solution à potentiel nul

Afin de préciser les valeurs des nombres d'onde auxquels ces espèces absorbent, nous avons réalisé les coupes du spectroélectrogramme aux potentiels d'oxydation (Fig. III-4).

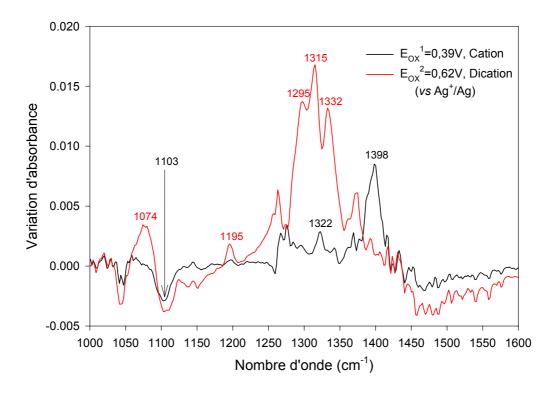


Fig. III-4 : Coupes du spectroélectrogramme IRTF de l'éther-couronne libre

Nous pouvons remarquer un pic négatif situé à 1103 cm⁻¹ correspondant à la disparition de l'espèce neutre. Les nombres d'onde correspondant aux espèces oxydées du dérivé éther-couronne du TMT-TTF sont les suivants :

• radical cation: 1322 et 1398 cm⁻¹,

• dication: 1074, 1195, 1295, 1315 et 1332 cm⁻¹.

Le comportement en spectroélectrochimie IRTF de l'éther-couronne semble comparable à celui du TMT-TTF : les valeurs des nombres d'onde sont assez proches, contrairement à celles du TTF (Tableau III-1).

	TTF	TMT-TTF	Dérivé éther-couronne du TMT-TTF (libre)
Neutre	1530	Aucun 1103	
		1319	1322
Cation		1402	1398
	1477		
	1508		
		1091	1074
Dication			1195
		1294	(1295
		1310	₹1315
		1334	1332
	1435		

Tableau III-1 : Nombres d'onde des espèces oxydées du TTF et de ces dérivés

Aussi pour la zone spectrale étudiée (1000 – 1600 cm⁻¹), le greffage d'une chaîne polyétheroxyde ne perturbe pas trop les vibrations du TMT-TTF. Ce comportement est différent du cas observé précédemmentⁱ entre le TTF et le TMT-TTF. Ceci signifie que si l'apport de fonctions thiométhyles sur l'unité TTF joue un rôle majeur sur la géométrie moléculaire du noyau, le greffage de la chaîne polyétheroxyde exerce une influence beaucoup plus limitée sur le TMT-TTF.

ⁱ Part. A – Chap. II

2 – Spectroélectrochimie UV-visible

Nous avons étudié par spectroélectrochimie UV-visible une solution d'éther-couronne dérivé du TMT-TTF (10⁻³ M, mélange équimolaire de dichlorométhane/acétonitrile, TBAPF₆ 0,1 M). Le spectroélectrogramme obtenu est présenté sur la figure III-5.

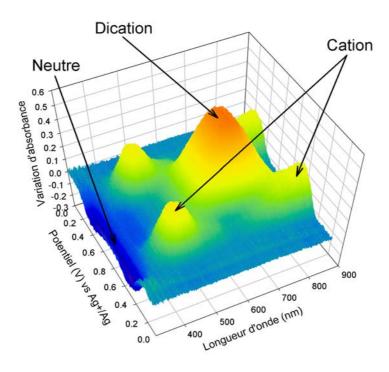


Fig. III-5 : Spectroélectrogramme UV-visible du dérivé éther-couronne du TMT-TTF libre

Pour identifier clairement les longueurs d'onde auxquelles absorbent les différentes espèces du dérivé éther-couronne du TMT-TTF, nous avons réalisé les coupes du spectroélectrogramme aux potentiels d'oxydations (Fig. III-6).

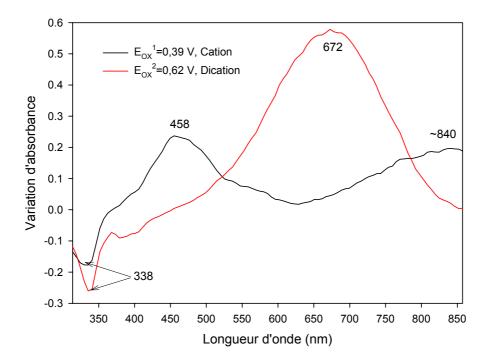


Fig. III-6 : Coupes du spectroélectrogramme UV-visible de l'éther-couronne libre

L'espèce neutre absorbe à 338 nm, le cation absorbe à 458 et vers 840 nm, le dication absorbe à 672 nm.

En comparant les valeurs des longueurs d'onde de l'éther-couronne avec celles du TTF et du TMT-TTF, on constate à nouveau que le comportement de l'éther-couronne est plus proche de celui du TMT-TTF que du TTF (Tableau III-2).

	TTF ²	TMT-TTF ³	Dérivé éther-couronne du TMT-TTF libre
Neutre	320	340	338
	430	470	458
Cation	580		
		850	~840
	390		
Dication			672
		740	

Tableau III-2 : Longueurs d'onde des espèces oxydées du TTF et de ses dérivés

En particulier la différence de comportement existant entre le TTF et le TMT-TTF pour le dication s'explique par la délocalisation de la double charge positive sur les groupements S-CH₃ qu'on retrouve dans le cas de l'éther-couronne³. Il semble donc que la chaîne polyétheroxyde ne

participe pas de manière importante à cette délocalisation. Ceci renforce l'analyse faite des mesures de spectroélectrochimie IRTF réalisées sur l'éther-couronne : la présence de la chaîne polyétheroxyde n'exerce pas une grande influence sur le noyau de base.

Après avoir identifié les pics correspondant aux différents états d'oxydation du dérivé éther-couronne du TMT-TTF en infrarouge et en UV-visible, nous avons réalisé l'étude par spectroélectrochimie de la complexation avec le baryum. Une étude par spectroélectrochimie UV-visible a été réalisée par F. Le Derf⁴. Aucun signal correspondant à l'éther-couronne complexé n'a été enregistré. En effet, nous venons de voir que la délocalisation de la double charge n'était pas influencée par la présence de la chaîne polyétheroxyde. Aussi, nous avons choisi la spectroélectrochimie IRTF pour réaliser cette étude, l'infrarouge étant mieux adapté à l'étude des modifications structurales apportées par la présence d'un cation métallique.

II – Etude de la complexation avec le baryum

1 - Spectroélectrochimie IRTF

Pour cette expérience, nous avons réalisé des mesures successives de spectroélectrochimie IRTF sur une solution d'éther-couronne préparée comme précédemment, avec des ajouts de baryum, sous forme de perchlorate, compris entre 0 et 2 équivalents.

Nous avons tout d'abord observé le déplacement électrochimique de 100 mV du premier pic du voltammogramme lors de l'ajout de baryum (Fig. III-7), ce qui montre que la complexation a bien lieu comme décrit dans le chapitre I de cette partie.

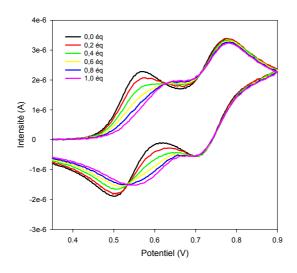


Fig. III-7: Voltammogramme de l'éther-couronne en fonction d'ajouts de baryum

Nous avons ensuite analysé les différents spectres IR obtenus (coupes de chaque spectroélectrogramme aux potentiels d'oxydation) afin d'observer les modifications spectrales pouvant se produire au cours du processus. Nous avons représenté sur les figures III-8 et III-9 les spectres correspondant au radical cation et au dication, respectivement, à 0, 0,6 et 1 équivalent de baryum. Nous avons également superposé le spectre de départ (premier spectre enregistré servant de référence et soustrait de tous les suivants). En effet, sur les spectres de différences on peut remarquer l'apparition de pics sans rapport avec le composé analysé. Prenons par exemple le cas du radical cation (Fig. III-8). Sur le spectre correspondant à 1 équivalent, deux pics négatifs apparaissent à 1265 et 1375 cm⁻¹. Ces pics correspondent à des maxima d'absorbance du solvant (courbe bleue en pointillés) et lorsqu'on réalise la soustraction des spectres, avec les petites fluctuations qu'il peut y avoir au cours d'une mesure (durée = 30 min), le résultat peut laisser apparaître des variations d'absorbance qui se traduisent par des pics (positifs ou négatifs) qui ne correspondent à aucun signal réel du système étudié.

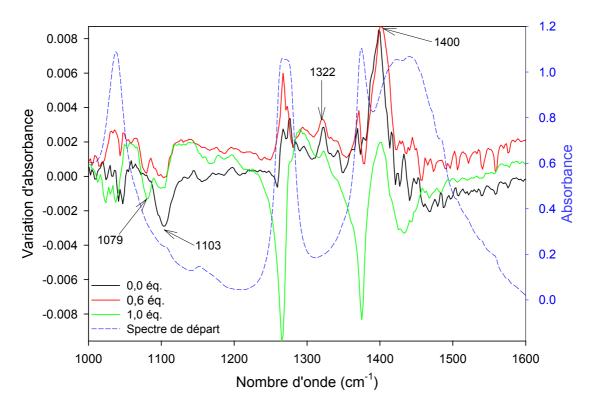


Fig. III-8 : Coupes des spectroélectrogrammes au premier potentiel d'oxydation de l'éther-couronne complexé

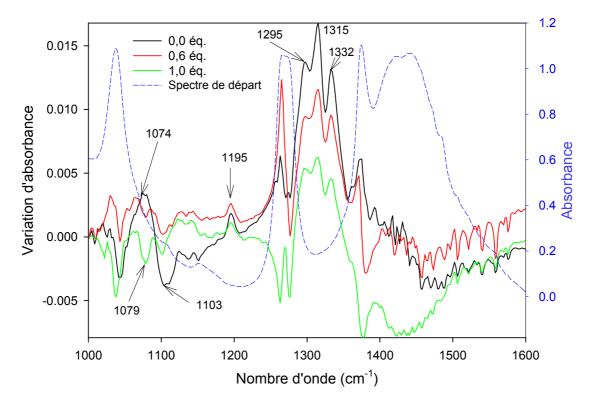


Fig. III-9 : Coupes des spectroélectrogrammes au deuxième potentiel d'oxydation de l'éther-couronne complexé

Sur les deux figures, on observe un déplacement de 24 cm⁻¹ vers les basses fréquences du pic correspondant à l'espèce neutre (le pic passe de 1103 à 1079 cm⁻¹). Il est assez remarquable d'observer ce décalage dès 0,6 équivalent de baryum, étant donné la proximité des pics de l'espèce neutre et du dication (1079 et 1074 cm⁻¹, respectivement). De plus, les pics situés dans cette zone du domaine spectral (1000 – 1200 cm⁻¹) possèdent une variation d'absorbance inférieure au centième d'absorbance.

Par contre, en ce qui concerne le radical cation et le dication, aucune différence spectroscopique n'est observée entre toutes ces mesures. Dans le but de comprendre et d'expliquer les résultats expérimentaux, nous avons réalisé des calculs par DFT (GAUSSIAN 98, V A.7)ⁱ sur la molécule dans ses différents états d'oxydation, isolée puis en présence du cation métallique.

_

ⁱ Part. B – Chap. IV

2 – Etude par DFT

2.a - Ether-couronne libre

Géométrie

Pour modéliser l'éther-couronne par DFT, nous avons utilisé la même méthode (B3P86) que pour le TTF et le TMT-TTF mais nous avons choisi une base plus petite : la base 3-21G* prend en compte un nombre plus petit d'orbitales atomiques pour le calcul de la densité. Ceci permet de rendre le calcul plus accessible compte tenu du nombre d'atomes à considérer pour l'éther-couronne.

La chaîne polyétheroxyde étant très flexible, il existe un nombre important de géométries correspondant à un minimum d'énergie. Il a donc fallu faire un choix pour pouvoir calculer ensuite les fréquences de vibration. Pour nous aider, nous avons d'abord observé la géométrie obtenue par cristallographie de la molécule neutre par Le Derf *et al*¹ (Fig. III-10).

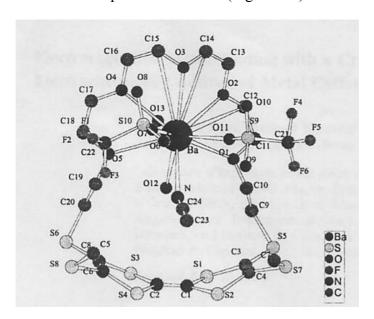


Fig. III-10 : Structure moléculaire de l'éther-couronne complexé obtenue par DRX¹

On remarque que pour la molécule à l'état neutre, l'unité TTF est de forme bateau (C_{2v}) et que la chaîne polyétheroxyde est positionnée au dessus, les oxygènes étant tous orientés dans le même sens (vers l'avant de la molécule). Il faut noter que dans ce cas, il s'agit de la molécule complexée.

Parmi les différentes géométries que nous avons obtenues, celle de plus basse énergie (E = 11,348.10⁶ kJ.mol⁻¹) est telle que l'unité TTF est de conformation bateau (C_{2v}, angle dièdre de 11°). Nous l'avons représenté sur la figure III-11. La chaîne polyétheroxyde est positionnée de l'autre côté du noyau TTF par rapport à ce qui a été observé par DRX (Fig. III-11), et elle est de forme

« aplanie ». Mais dans ce cas, le cation métallique n'est pas présent, ce qui peut expliquer cette différence : la chaîne est plus libre.

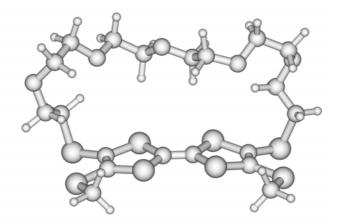


Fig. III-11 : Géométrie calculée du dérivé éther-couronne du TMT-TTF libre de plus faible énergie

Les autres géométries qui ont été obtenues possèdent une énergie plus élevée (entre 24,55 et 40,63 KJ.mol⁻¹ plus grande). Dans ces différents cas, on se rapproche de ce qui a été observé par cristallographie. Mais nous n'avons pas réussi à imposer totalement l'orientation de tous les oxygènes dans le même sens.

Nous avons choisi la configuration la plus stable, présentée sur la figure III-11, pour réaliser le calcul des fréquences de vibration de la molécule neutre puis la géométrie et les fréquences du radical cation et du dication. En effet, nous avions plus de chance que le calcul converge, d'autant que le temps nécessaire est beaucoup plus long que pour le TMT-TTF (2 heures pour le TMT-TTF, 8 jours pour l'éther-couronne). Les géométries obtenues pour le radical cation et pour le dication sont représentées figure III-12(a) et (b), respectivement.

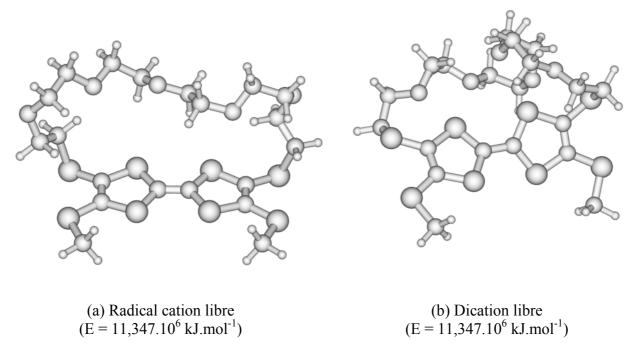


Fig. III-12 : Géométries calculées des états oxydées du dérivé éther-couronne du TMT-TTF libre

On remarque tout d'abord que la position des atomes du radical cation est très semblable à celle de l'espèce neutre : l'unité TTF reste en conformation bateau, cependant l'angle dièdre est plus petit (6°). La chaîne polyétheroxyde garde la même position.

Pour le dication, une torsion de 32° se forme entre les deux cycles dithiolylidènes du noyau de base. On retrouve donc ici le comportement observé pour le TTF dicationⁱ. La chaîne polyétheroxyde n'est plus dans la même position : elle semble suivre le mouvement de torsion du noyau.

Nous avons ensuite analysé les longueurs de liaison et les charges atomiques afin d'observer de manière plus précise l'influence de l'oxydation sur la géométrie de la molécule. L'évolution des longueurs de liaisons et des charges atomiques est résumée sur les figures III-13 et III-14 respectivement. Nous avons restreint la molécule aux atomes communs à l'éther-couronne et au TMT-TTF, les modifications sur la chaîne polyétheroxyde étant faibles.

ⁱ Part. A – Chap. II - §II-2

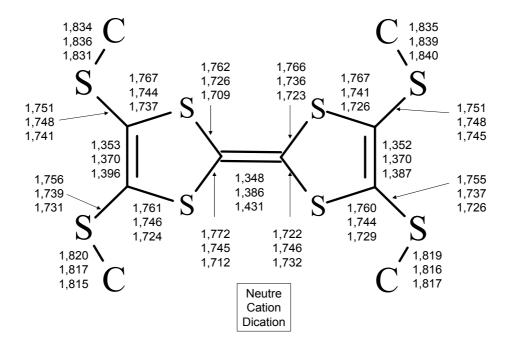


Figure III-13 : Evolution des longueurs de liaison (Å) avec l'oxydation de l'éther-couronne libre

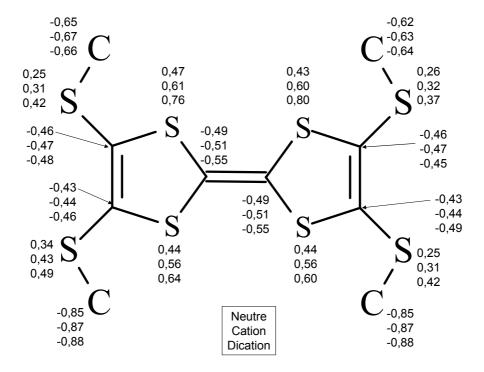


Figure III-14 : Evolution des charges atomiques (e) avec l'oxydation de l'éther-couronne libre

Nous constatons que l'évolution des longueurs de liaison va dans le même sens que dans le cas du TMT-TTF: les longueurs des liaisons C—C augmentent et celles des liaisons C—S diminuent avec l'oxydation. Pour le TMT-TTF nous avons observé précédemment que la liaison C—C centrale préserve une partie de son caractère de double liaison au cours de l'oxydation. Ce

ⁱ Part. A - Chap. II

comportement est moins net dans le cas de l'éther-couronne : la C—C passe de 1,348 à 1,407 Å entre le TMT-TTF et le TMT-TTF²⁺, alors qu'elle varie de 1,348 à 1,431 Å pour l'éther-couronne. Cependant, pour le dication, la liaison reste plus courte dans le cas de l'éther-couronne par rapport au cas du TTF (1,454 Å). Ceci permet d'expliquer l'apparition de la torsion entre les deux cycles dithiolylidènes comme dans le cas du TTF²⁺ : le noyau devient plus flexible avec l'oxydation. D'autre part, si on observe l'évolution des liaisons C—C latérales, dont on a vu dans le chapitre précédent le rôle qu'elles jouent sur les modes de vibration, elles sont de même longueur (1,355 Å pour le TMT-TTF et 1,353 Å pour l'éther-couronne) et leur variation est comparable (+ 0,048 pour le TMT-TTF et + 0,043 pour l'éther-couronne). Enfin, on peut remarquer que les longueurs de liaisons les plus éloignées du noyau TTF restent quasiment constantes au cours du processus d'oxydation. Pour les charges atomiques, nous pouvons constater qu'elles augmentent sur les S et qu'elles diminuent sur les C. Cette variation est identique au cas du TMT-TTF. Ces résultats permettent d'expliquer en partie la similitude du comportement vibratoire du TMT-TTF et de l'éther-couronne.

Calcul des fréquences

Après avoir observé l'évolution de la géométrie des molécules avec l'oxydation, nous avons calculé les fréquences de vibration de chaque espèce et nous avons représenté les spectres IR calculés dans la zone qui nous intéresse, c'est-à-dire de 1000 à 1600 cm⁻¹ (Fig. III-15).

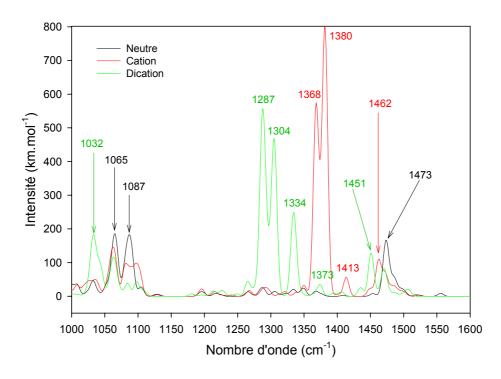


Fig. III-15 : Spectres modélisés de l'éther-couronne libre dans ses différents états d'oxydation

A partir de ces résultats, on remarque que certaines fréquences correspondent aux valeurs expérimentales. Néanmoins, la concordance est moins bonne que dans le cas du TTF et du TMT-TTF. Ceci s'explique par le changement de base rendant les calculs moins pertinents et la grande flexibilité de la chaîne polyétheroxyde. Cependant, les intensités calculées sont inférieures à 800 km.mol⁻¹, ce qui confirme que les vibrations de l'éther-couronne sont moins intenses que celles du TMT-TTF (I < 4000 km.mol⁻¹).

Pour comparer plus efficacement les valeurs calculées à celles obtenues par spectroélectrochimie IRTF, nous avons soustrait le spectre calculé de l'éther-couronne à l'état neutre de celui du radical cation et du dication (Fig. III-16).

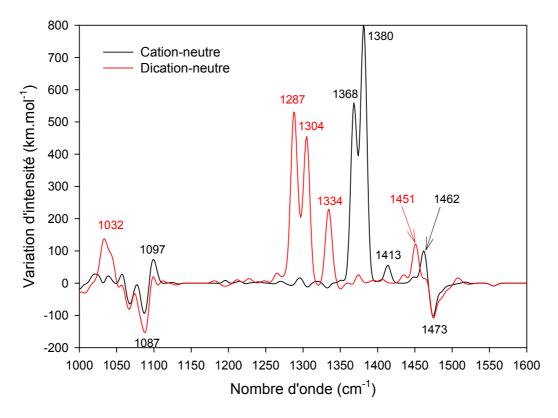


Fig. III-16 : Spectres de différence calculés de l'éther-couronne libre

Pour l'espèce neutre, les pics restant essentiellement apparents après la soustraction sont situés à 1087 et 1473 cm⁻¹. Le premier semble correspondre au pic observé à 1103 cm⁻¹, le second n'est pas observé expérimentalement. On retrouve ici le même phénomène que pour le TTF et le TMT-TTF dans la zone 1400-1500 cm⁻¹ : des fréquences sont théoriquement actives en IR mais elles ne sont pas observées expérimentalement.

Pour le radical cation, les pics observés à 1322 et 1398 cm⁻¹ semblent correspondre aux pics calculés à 1368 et 1380 cm⁻¹, respectivement.

Pour le dication, les pics observés à 1074, 1295, 1315 et 1332 cm⁻¹ semblent correspondre aux pics calculés à 1032, 1287,1304 et 1334 cm⁻¹, respectivement.

Cependant, les fréquences calculées sont parfois plus élevées, parfois plus basses que les valeurs expérimentales. Ceci montre que le calcul de géométrie et de fréquence est plus délicat à réaliser sur ce type de molécule.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux modes de vibrations associés aux absorbances de la molécule libre. Le pic de l'espèce neutre, situé à 1087 cm⁻¹, correspond à une déformation de la chaîne polyétheroxyde. Par contre, les modes de vibrations des pics du radical cation calculés à 1368 et 1380 cm⁻¹, reprennent le même mode de vibration observé pour le TMT-TTF, c'est-à-dire une vibration antisymétrique des liaisons C=C latérales associée à une vibration des C-H de la molécule. Pour le dication, le mode associé au pic observé à 1074 cm⁻¹ (calculé à 1032 cm⁻¹) est aussi un mode de vibration des oxygènes, alors que les modes des pics situés entre 1295 et 1332 cm⁻¹ (calculés entre 1287 et 1334 cm⁻¹) correspondent à la vibration antisymétrique des liaisons C=C latérales, associée à une vibration des C-H comme pour le radical cation. Ainsi le mode de vibration associé aux pics observés entre 1000 et 1100 cm⁻¹ implique les atomes d'oxygène et la vibration associée aux pics observés entre 1295 et 1380 cm⁻¹ correspond à une vibration des liaisons C=C latérales.

2.b - Ether-couronne complexé

Géométrie

De la même manière, nous avons réalisé les calculs en insérant le cation métallique baryum au centre de la chaîne polyétheroxyde. La géométrie obtenue se rapproche de celle observée par DRX (Fig. III-17).

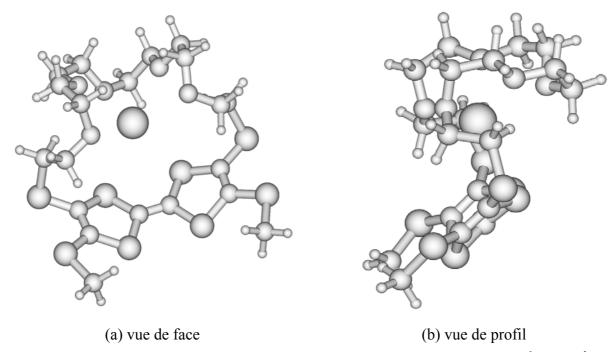


Fig. III-17 : Géométrie de l'éther-couronne neutre complexé $(E=11,414.10^6~kJ.mol^{-1})$

L'unité TTF est de forme C_{2v} avec un angle dièdre de 19°, ce qui est supérieur au cas sans baryum (11°). Les oxygènes s'orientent tous vers le baryum et les distances O---Ba sont comprises entre 2,763 et 2,800 Å. Ces valeurs sont assez proches de celles observées par DRX par Le Derf *et al.* (entre 2,88 et 2,92 Å). Aussi l'insertion du cation métallique dans la cage influe-t-elle sur la géométrie du noyau, mais c'est surtout la chaîne polyétheroxyde qui subit les plus importantes modifications structurales.

A partir de cette géométrie, nous avons obtenu celles du radical cation et du dication présentées sur les figures III-18(a) et (b).

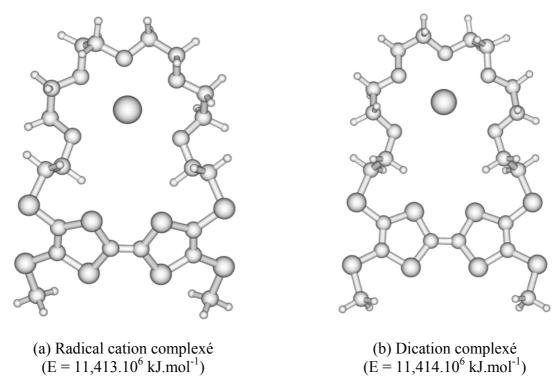


Fig. III-18 : Géométrie des espèces oxydées de l'éther-couronne complexé

On remarque que la chaîne polyétheroxyde se déploie au fur et à mesure de l'oxydation : pour le radical cation elle est plus allongée mais reste en arrière du noyau TTF. Pour le dication la chaîne se situe dans le même plan.

Quel que soit son état d'oxydation, le noyau TTF reste de conformation C_{2v} : l'angle dièdre est de 19° pour les espèces neutre et radical cation et de 11° pour le dication. Or, dans le cas de la molécule libre, la géométrie évolue différemment : les espèces neutre et radical cation sont de conformation C_{2v} , mais avec un angle dièdre plus faible (11° et 6°, respectivement). Le dication est de conformation D_2 avec une torsion de 32°. Ces observations montrent que la présence du cation métallique influe sur la géométrie du noyau TTF au cours de l'oxydation, ceci étant dû à l'effet de répulsion électrostatique.

Nous avons également observé l'évolution des longueurs de liaisons et des charges atomiques au cours de l'oxydation (présentée sur les figures III-19 et III-20, respectivement).

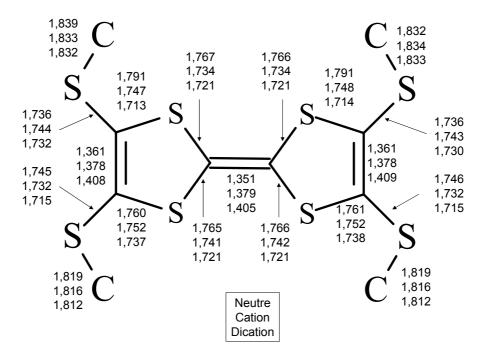


Fig. III-19: Evolution des longueurs de liaison (Å) avec l'oxydation de l'éther-couronne complexé

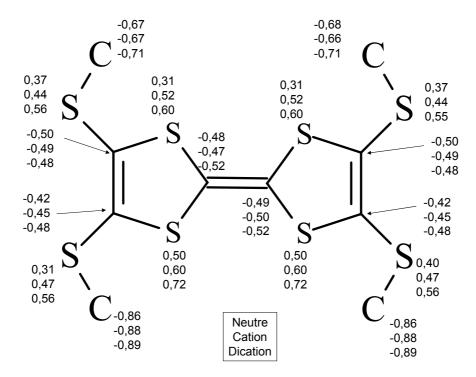


Fig. III-20 : Evolution des charges atomiques (e) avec l'oxydation de l'éther-couronne complexé

On remarque tout d'abord que les longueurs de liaisons varient ici plus faiblement avec l'oxydation que dans le cas de la molécule libre. Les distances entre les oxygènes et le cation métallique sont les suivantes :

• neutre : 2,763 à 2,800 Å

radical cation: 2,692 à 2,807 Å

dication: 2,660 à 3,029 Å

Avec l'oxydation, le cation métallique est de moins en moins centré dans la cage. En effet, pour optimiser la géométrie de ces molécules complexées, nous avons imposé la présence du baryum dans la cage. Mais si la molécule tend à expulser le cation métallique, ce qui est le cas du dication, alors cela peut se traduire, au cours de la modélisation, par des inégalités entre les distances O---Ba. Ceci confirme que la formation du dication entraîne l'expulsion du baryum de la cage.

Pour les charges atomiques, l'évolution est peu différente du cas sans baryum : elles augmentent sur les S et diminuent légèrement sur les C.

Nous nous sommes également intéressé aux valeurs de l'énergie de l'éther-couronne dans ses différents états d'oxydation, sans puis en présence du cation métallique. Il s'avère que la différence d'énergie entre la molécule neutre libre et celle complexée est de 764,60 kJ.mol⁻¹, la molécule complexée étant la plus stable. Pour le cation, le même phénomène se produit mais la différence d'énergie est beaucoup plus faible (275,17 kJ.mol⁻¹). Pour le dication en revanche, c'est la molécule libre qui est la plus stable, mais la différence d'énergie est minime (10,66 kJ.mol⁻¹). Ainsi, par le calcul des valeurs des énergies des molécules, nous pouvons renforcer le fait que la formation du radical cation résulte en la complexation partielle de l'éther-couronne et que la formation du dication engendre l'expulsion du baryum.

Calcul des fréquences

Après cette première analyse de la molécule complexée, nous avons calculé les fréquences de vibration et nous avons représenté les spectres IR modélisés de chaque état d'oxydation de l'éther-couronne complexé : neutre sur la figure III-21, le radical cation et le dication sur la figure III-22.

70

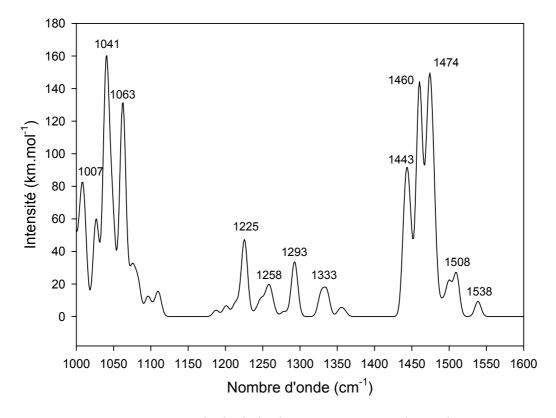


Fig. III-21 : Spectre IR calculé de l'éther-couronne complexé à l'état neutre

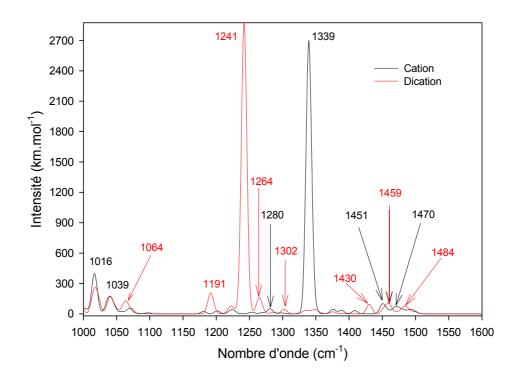


Fig. III-22 : Spectres IR calculés de l'éther-couronne complexé radical cation et dication

On remarque tout d'abord que si les intensités des pics de l'espèce neutre restent faibles (I < 180 km.mol^{-1}), le radical cation et le dication ont des intensités beaucoup plus grandes par rapport au cas sans cation métallique (I < 800 km.mol^{-1}).

Etant donné le nombre de pics présents, nous avons cherché à analyser le spectre de différence (radical cation – neutre et dication – neutre, représentés figure III-23).

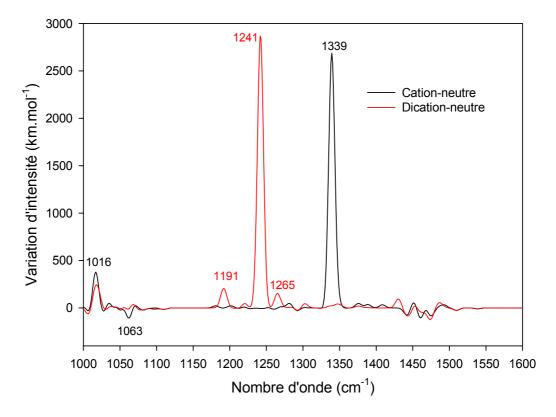


Fig. III-23 : Spectres IR de différence de l'éther-couronne complexé

Les valeurs des fréquences sont différentes de celles obtenues pour le calcul de l'éthercouronne libre (Tableau III-3).

Fréquences calculées (cm ⁻¹)	Neutre	Cation	Dication
Ether-couronne libre	1087	1368 et 1380	1097, 1287, 1304 et 1334
Ether-couronne complexé	1063*	1339	1191, 1241, 1265

^{*} visible uniquement sur le spectre de différence radical cation-neutre

Tableau III-3 : Comparaison des fréquences calculées entre l'éther-couronne libre et complexé

En ce qui concerne le dication complexé, les pics ne correspondent pas aux valeurs expérimentales qui sont identiques à celles de l'éther-couronne libre (Tableau III-1). De plus, pour le dication, aucun pic négatif correspondant à la disparition de l'espèce neutre n'est calculé dans la zone spectrale 1000-1200 cm⁻¹. Aussi, comme nous l'attendions, les signaux spectroscopiques

observés lors de l'expérience de spectroélectrochimie sont ceux de l'éther-couronne dication libre. Pour que le dication complexé soit observable, il est nécessaire d'ajouter d'énormes quantités de baryum étant donné que la constante de complexation K^{2+} est très proche de 0. Ceci est cohérent avec ce qui a été observé par électrochimie et au cours de l'étude de transfert biphasique.

Pour la molécule neutre, la complexation engendre un déplacement théorique de 24 cm⁻¹ du pic vers les basses fréquences. Or expérimentalement, nous avons observé le même phénomène (le pic passe de 1103 à 1079 cm⁻¹). Le mode de vibration associé au pic calculé à 1063 cm⁻¹ correspond à une déformation de la chaîne polyétheroxyde. Ceci nous permet donc de confirmer que le pic expérimental situé à 1079 cm⁻¹ est la signature de l'état complexé de l'éther-couronne neutre.

Par contre, en ce qui concerne le radical cation, le passage à l'état complexé ne laisse plus qu'un seul pic apparent à 1339 cm⁻¹. Or nous avons vu dans le cas de la molécule libre que le mode de vibration associé au pic observé pour l'espèce neutre ne met pas en jeu les mêmes atomes que pour le radical cation. Dans le cas de la molécule complexée, le pic calculé à 1339 cm⁻¹ correspond à la même vibration anti-symétrique des liaisons C=C latérales associée à une vibration anti-symétrique des C-H observé dans cette zone de la gamme spectrale (1295 – 1380 cm⁻¹). Ainsi, d'après les résultats du calcul, il semblerait que la complexation de l'éther-couronne cation implique un déplacement vers les basses fréquences du pic situé à 1380 cm⁻¹ (Δ = -40 cm⁻¹) et/ou du pic situé à 1368 cm⁻¹ (Δ = -29 cm⁻¹) de la molécule libre. Or, étant donné que nous n'avons observé aucune modification des signaux du radical cation lors de l'ajout de baryum, il semblerait que la forme complexée ne soit pas détectée lors de l'expérience de spectroélectrochimie IRTF.

L'explication qu'on peut donner est que, même en présence de 2 équivalents de baryum, la quantité de molécules complexées n'est pas assez importante pour être observable par spectroscopie IR. En effet, nous avons calculé précédemmentⁱ l'évolution des proportions d'éther-couronne libre et d'éther-couronne complexé en fonction de la quantité de baryum présent à l'aide des constantes de complexation : pour 2 équivalents, 32% de l'éther-couronne est complexé.

Ce n'est qu'au-delà de 70 équivalents de baryum que l'on se place dans les mêmes proportions pour le radical cation (Fig. III-24). Cependant, à partir de 15 équivalents, on atteint les 80% de radical cation complexé. Il serait donc intéressant d'observer les modifications spectrales apportées par des ajouts de 15, 20, 30, et 40 équivalents de baryum.

ⁱ Part. A - Chap. I - §2

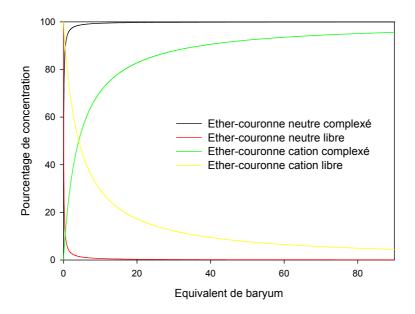


Fig. III-24 : Evolution du pourcentage de la concentration de l'éther-couronne en fonction de la quantité de baryum ajouté

Par ailleurs, nous avons vu que, dans la zone analysée comprise entre 1368 et 1380 cm⁻¹, les modes observés pour l'éther-couronne radical cation libre ne concernent pas les vibrations des oxygènes de la chaîne. Or la complexation se faisant par l'intermédiaire de l'interaction nucléophile exercée par les oxygènes, les modifications structurales les plus fortes qu'on peut observer devraient se situer sur la chaîne polyétheroxyde. D'ailleurs, le mode de vibration correspondant à la signature de la complexation de l'espèce neutre que nous avons observé (1079 cm⁻¹) est un mode de déformation de la chaîne polyétheroxyde. Afin de modéliser ce type de vibration pour l'éther-couronne radical cation complexé, nous nous sommes intéressés à la partie de la gamme spectrale comprise entre 300 et 1100 cm⁻¹.

Les spectres IR calculés de l'éther-couronne libre et complexé sont représentés sur la figure III-25.

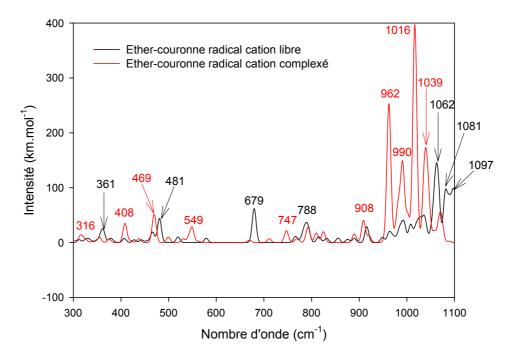


Fig. III-25 : Spectres IR calculés de l'éther-couronne radical cation libre et complexé $(300-1100~{\rm cm}^{-1})$

Dans cette zone de la gamme spectrale, on trouve de nombreux pics d'intensité inférieure à 150 km.mol⁻¹ pour l'éther-couronne radical cation libre et inférieure à 400 km.mol⁻¹ pour l'éther-couronne radical cation complexé.

Dans le but de prévoir ce qu'on pourra observer expérimentalement dans cette zone par spectroélectrochimie, nous avons soustrait le spectre de l'éther-couronne neutre libre et complexé du spectre de l'éther-couronne radical cation libre et complexé, respectivement. Le résultat est présenté sur la figure III-26.

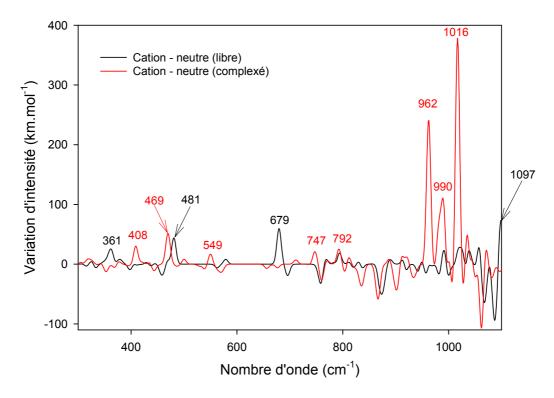


Fig. III-26 : Spectre de différence calculé de l'éther-couronne radical cation libre et complexé $(300-1100~{\rm cm}^{-1})$

On remarque que le nombre de pics restants apparents après la soustraction est plus faible. Les valeurs des fréquences sont résumées dans le tableau III-4.

Ether-couronne radical cation libre	361			481		679						1097
Ether-couronne radical cation complexé		408	469		549		747	792	962	990	1016	

Tableau III-4 : Valeurs des fréquences calculées restantes après soustraction

Pour l'éther-couronne radical cation libre, le pic le plus intense calculé à 1097 cm⁻¹ (I=73 km.mol⁻¹) correspond à une vibration des oxygènes de la chaîne polyétheroxyde (Fig. III-27). Expérimentalement, nous n'avons pas réussi à l'observer.

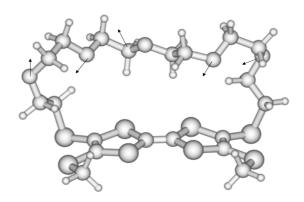


Fig. III-27 : Mode de vibration de l'éther-couronne radical cation libre (à 1097 cm⁻¹)

Pour l'éther-couronne radical cation complexé, trois pics intenses sont calculés à 962 (I = 240 km.mol⁻¹), 990 (I = 110 km.mol⁻¹) et 1016 cm⁻¹ (I = 378 km.mol⁻¹). Les modes normaux correspondant à chacune de ces fréquences sont représentés sur la figure III-28. Ils correspondent à des modes de déformation des oxygènes proches de celui observé pour la molécule neutre complexé à 1063 cm⁻¹.

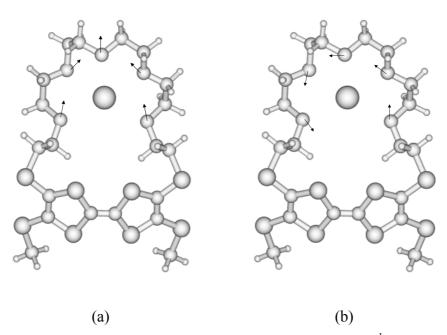


Fig. III-28 : Mode de vibration des fréquences situées à 962 et 1016 cm⁻¹ (a) et à 990 cm⁻¹ (b) de l'éther-couronne radical cation complexé

Ceci montre qu'en observant la zone de la gamme spectrale inférieure à 1000 cm⁻¹ on pourrait observer des pics dont les modes de vibration mettent en jeu les oxygènes de la chaîne polyétheroxyde ce qui constituerait une signature spectroscopique de la complexation de l'éther-couronne radical cation avec le baryum. Pour cela il est nécessaire d'utiliser une fenêtre optique

autre que le CaF₂. En effet, on sait que ce matériau coupe à 1111 cm⁻¹ c'est-à-dire qu'entre 1000 et 1100 cm⁻¹ l'énergie du faisceau diminue considérablement et qu'en dessous de 1000 cm⁻¹ plus aucun signal ne passe. Pour pouvoir observer la partie de la gamme spectrale comprise entre 900 et 1100 cm⁻¹, on peut utiliser l'IRTRAN[®] (séléniure de zinc, ZnSe : 20000 – 454 cm⁻¹). Or dans notre configuration expérimentaleⁱ (incidence du faisceau à 30° par rapport à la normale), la réflexion spéculaire est très importante à cause de l'indice de réfraction élevé du ZnSe (n = 2,4), ce qui dégradera fortement le rapport S/B. Ainsi l'observation de la zone inférieure à 1000 cm⁻¹ se révèlerait être une opération délicate.

Conclusion

Nous avons obtenu les signaux correspondant aux différents états d'oxydation du dérivé éther-couronne du TMT-TTF en IR et en UV-visible. Nous avons alors pu constater que le comportement spectroscopique de cette molécule est très proche de celui du TMT-TTF et ce quel que soit l'état d'oxydation.

Nous avons pu obtenir la signature spectroscopique par spectroélectrochimie IRTF de la complexation de l'éther-couronne neutre avec le baryum. En effet, avec la complexation, on observe un déplacement du pic de 1103 à 1079 cm⁻¹. Pour le dication il est clair que la forme complexée ne peut exister ($K^{2+}\sim 0$). Par contre, pour le radical cation, nous n'avons pas obtenu d'informations spectroscopiques mettant en évidence la formation d'un complexe en présence de baryum. Il apparaît que les conditions expérimentales ne sont pas favorables :

- la proportion de radical cation complexé étant minoritaire, seul le signal de l'éthercouronne libre est observé, d'autant que les variations d'absorbance obtenues pour le radical cation sont peu intenses (< 0,01),
- la fenêtre optique utilisée pour ces mesures (CaF₂) ne permet pas d'observer la gamme spectrale située en dessous de 1000 cm⁻¹. Or nous avons vu que les pics pouvant apporter une signature spectroscopique de la complexation se situent entre 962 et 1016 cm⁻¹, valeurs théoriques.

Il serait donc intéressant par la suite de réaliser des mesures par spectroélectrochimie IRTF sur l'éther-couronne avec des ajouts de baryum nettement plus importants. En effet, dans ce cas la

ⁱ Part B – Chap. III - §I-2

proportion d'éther-couronne complexé deviendrait majoritaire, ce qui permettrait peut-être d'en observer la signature spectroscopique.

Une autre possibilité serait de changer la fenêtre optique utilisée en spectroélectrochimie afin de pouvoir observer la partie de la gamme spectrale inférieure à 1000 cm⁻¹. Le matériau qu'on pourrait utiliser est l'IRTRAN[®].

79

¹ F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6096

² L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 7776

³ H. Spanggaard, J. Prehn, M. B. Nielsen, E. Levillain, M. Allain, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9486

⁴ F. Le Derf, Thèse de l'Université d'Angers et de l'Université de Zaragoza (Espagne), **1998**

Conclusion

Les éthers-couronnes sont des polyéthers cycliques qui ont la propriété de complexer des cations métalliques. En associant de telles molécules avec des unités électroactives et en veillant à obtenir une communication optimale entre les deux, on forme des composés dont on peut contrôler électrochimiquement la complexation/décomplexation. Parmi ces molécules, le dérivé éther-couronne du TMT-TTF que nous avons étudié conserve les propriétés électrochimiques du TTF et possède une bonne affinité pour le cation métallique baryum. Le Derf *et al.* ont montré par une étude électrochimique que la formation du radical cation entraîne une décomplexation partielle et que la formation du dication a pour conséquence l'expulsion du cation métallique. Ainsi, un tel composé, greffé sur une électrode, permettrait de pouvoir complexer un cation métallique en solution aqueuse et, par application d'un potentiel anodique, de l'éjecter dans un autre milieu choisi.

Il a été nécessaire de s'assurer en premier lieu de la possibilité d'électrocommander la complexation/décomplexation au travers de deux phases non miscibles. Nous avons élaboré et testé une cellule permettant de réaliser cette étude. Nos résultats montrent que lorsque la molécule se trouve en phase organique et le baryum en phase aqueuse, le processus de complexation a bien lieu et que l'expulsion du cation métallique se fait lorsqu'on forme le dication. De plus, le processus est cyclable, même si nous avons constaté que le système se dégrade au bout de plusieurs cycles, à cause de la fragilité des espèces oxydées en présence de traces d'eau.

Dans le but d'obtenir une signature de cette complexation/décomplexation, nous avons entrepris une étude par spectroélectrochimie IRTF. Nous avons élaboré et testé une cellule capable de réaliser des mesures « *in situ* » et simultanées en spectroscopie et en électrochimie, ce qui nous a permis d'obtenir des informations sur la structure des molécules tout en contrôlant le potentiel de travail. Le test que nous avons réalisé avec le TCNQ a montré qu'elle est utilisable à la fois en UV-visible et en IRTF.

Avant de réaliser l'étude de spectroélectrochimie sur l'éther-couronne, nous avons analysé le TTF et le TMT-TTF. Nous avons observé l'influence de la présence des groupements thiométhyles sur le noyau TTF. Comme attendu, les résultats obtenus montrent un comportement très différents entre ces deux molécules. Mais les résultats de spectroélectrochimie seuls ne nous ont pas permis d'expliquer précisément cette différence. Nous avons donc réalisé une modélisation par DFT pour obtenir la géométrie et les fréquences de vibrations du TTF et du TMT-TTF dans leurs différents états d'oxydation. Nous avons constaté que les géométries du TTF et du TMT-TTF

évoluent différemment au cours l'oxydation : le TTF neutre est de conformation C_{2v} , le radical cation D_{2h} et le dication D_2 , alors que le TMT-TTF neutre et radical cation sont de conformation C_{2v} et le dication D_{2h} . Cette différence est due à la présence des atomes de soufre sur le TMT-TTF dont la charge atomique double au cours de l'oxydation. Aussi, les groupements S-CH₃ ont une forte influence sur la géométrie des produits oxydés. De plus, il a été observé par spectroélectrochimie UV-visible, une très grande différence entre le TTF^{2+} et le $TMT-TTF^{2+}$, qui s'explique par la délocalisation de la double charge positive sur les groupements S-CH₃. Pour les deux molécules, les vibrations observées correspondent à une vibration asymétrique des liaisons C=C latérales. Au cours de l'oxydation, les fréquences de ces vibrations diminuent et leurs intensités augmentent. Ces phénomènes, plus importants pour le TMT-TTF, traduisent les modifications structurales ayant lieu au cours de l'oxydation : les longueurs des liaisons C=C augmentent et les charges atomiques varient, entraînant une forte modification du moment dipolaire.

Nous avons ensuite étudié le dérivé éther-couronne du TMT-TTF, à la fois en IRTF et en UV-visible, ce qui nous a permis d'obtenir des données spectroscopiques le concernant. Dans les deux cas, le comportement spectroscopique de l'éther-couronne est très proche de celui du TMT-TTF. En effet, dans la zone spectrale observée, la chaîne polyétheroxyde n'apporte pas de modification majeure, contrairement aux atomes de soufre très proches du noyau TTF.

L'étape qui suivi est l'étude par spectroélectrochimie **IRTF** de la complexation/décomplexation de l'éther-couronne avec le baryum. Nous avons obtenu la signature de la complexation de l'espèce neutre : un déplacement de 24 cm⁻¹ vers les basses fréquences est observé lorsqu'on passe de l'espèce libre à l'espèce complexée. Pour le dication, le signal reste identique sans puis en présence de baryum. Mais, contrairement à ce qu'on attendait, aucune modification n'est apparue pour le radical cation en présence de baryum. Nous avons alors modélisé par DFT l'éther-couronne libre et complexé afin de nous aider à comprendre ces résultats.

L'étape délicate a été l'obtention de la géométrie. En effet, l'éther-couronne est une molécule contenant beaucoup d'atomes, en particulier des soufres et des oxygènes, et la chaîne greffée sur le TMT-TTF est très flexible. Après modélisation de la géométrie, nous avons calculé les fréquences de vibration pour chaque état d'oxydation de la molécule libre et de la molécule complexée. A l'état libre, la similitude entre les valeurs des fréquences calculées et expérimentales n'était pas aussi bonne que dans le cas du TTF et du TMT-TTF, mais cela nous a néanmoins permis de confirmer la diminution de la fréquence pour l'espèce neutre lorsqu'elle passe de l'état libre à l'état complexé. Pour le dication, il est clair que, les signaux spectroscopiques observés

correspondent à la molécule libre. Pour le radical cation, la complexation devrait engendrer une diminution de la fréquence d'au moins 29 cm⁻¹ ce qui n'a pas été observé expérimentalement.

Ceci peut s'expliquer de deux manières :

- la première est que l'éther-couronne n'interagissant pas très fortement avec le noyau TTF dans cette zone de la gamme spectrale, il n'est pas possible d'observer l'influence de la complexation. D'ailleurs, le mode de vibration de la fréquence observée pour l'espèce neutre est une vibration de la chaîne polyétheroxyde. D'après les calculs, pour le radical cation, les pics correspondants sont situés en dessous de 1000 cm⁻¹ qui est la limite de la fenêtre optique utilisée dans ce travail,
- la deuxième est que la constante de complexation du radical cation étant beaucoup plus faible que celle de l'espèce neutre, la proportion d'éther-couronne complexé reste faible par rapport à la molécule libre, même à deux équivalents de baryum. On ne peut alors observer que le signal de la molécule libre.

Ainsi, au cours de ce travail, nous avons confirmé la possibilité d'électrocommander la complexation/décomplexation de l'éther-couronne dérivé du TMT-TTF avec le baryum à travers de deux phases. Nous avons pu obtenir la signature IR de la complexation de l'espèce neutre qui correspond à un mode de vibration des oxygènes. Mais nous n'avons pas pu mettre en évidence par spectroélectrochimie la décomplexation partielle du radical cation. Pour y parvenir, il faudra modifier les conditions expérimentales :

- utiliser le ZnSe comme fenêtre optique de la cellule de spectroélectrochimie, tout en sachant que les conditions expérimentales seront peu favorables,
- travailler avec des ajouts de baryum dix fois plus grands afin d'augmenter la concentration d'éther-couronne complexé, et donc de pouvoir observer son signal.

Partie B – Techniques expérimentales et méthodes élaborées pour l'étude du TTF et de ses dérivés

Chap. I – Elaboration et test d'une cellule de transfert biphasique

Dans le but de démontrer la faisabilité du transport de cation métallique sous l'influence d'un éther-couronne aux propriétés de complexation commandable électrochimiquement, nous avons réalisé des expériences de transfert de phase. Nous avons d'abord envisagé les techniques qui nous permettraient de contrôler ce phénomène : la coulométrie sous potentiel imposé pour l'électrocommande et la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) pour l'analyse de la concentration en cations métalliques. Un important travail préliminaire a consisté à élaborer une cellule permettant cette étude et d'en valider le bon fonctionnement. Nous verrons d'abord le descriptif de la coulométrie et des différents appareils utilisés. En deuxième partie, nous présenterons l'élaboration de la cellule. Pour finir, les différents tests réalisés seront exposés.

I – Les techniques utilisées

Pour réaliser l'électrocommande sur l'éther-couronne dérivé du TMT-TTF, il est important de pouvoir contrôler le potentiel de travail déterminé à l'aide de la voltampérométrie cycliqueⁱ, et de contrôler l'état d'avancement de la réaction d'oxydoréduction afin de savoir si la totalité de la solution a réagi (ce qui revient à connaître la quantité de courant consommé). Aussi, la méthode électrochimique que nous avons choisie est la coulométrie sous potentiel imposé.

La coulométrie¹ est une technique électrochimique qui consiste à mesurer de la quantité d'électricité Q, exprimée en coulombs (C), au cours d'une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu n électrons. La loi sur laquelle elle repose est la loi de Faraday reliant la quantité de matière transformée à la quantité d'électricité mise en jeu au cours de cette transformation.

Aussi, pour une espèce en solution dont on connaît la concentration initiale $[X]_0$, il est possible alors de déterminer le nombre global n d'électrons, qui sera mis en jeu, à partir de la mesure du nombre de coulombs (Q_{X0}) nécessaires à la consommation totale de X par la relation :

$$n = \frac{1}{F} \frac{Q_{XD}}{N_{XD}} (1)$$

avec n_{X0} : nombre initial de moles de X contenues dans la solution.

ⁱ Part. B – chap. II

La coulométrie consiste à mesurer Q qui est une fonction (2) du courant (i) et du temps (t) :

$$Q = \int_{0}^{T} i.dt (2)$$

Il existe deux façons de travailler en coulométrie : soit en potentiostatique, c'est-à-dire à potentiel imposé, soit en intentiostatique, c'est-à-dire à courant imposé. Dans notre cas nous utiliserons la coulométrie potentiostatique afin de pouvoir choisir le potentiel de travail. Dans ces conditions la variation du courant instantané i_t mesurée répondra à la loi suivante :

$$i_t = i_0 . \exp(-at)$$
 (3)

avec i_0 : courant au temps initial

a : constante de vitesse telle que $a = K_D \times \frac{S}{V}$, où K_D est la constante de diffusion (cm.s⁻¹), S la surface de l'électrode et V le volume de solution.

D'autre part, l'intensité $I_T(t)$ (où T désigne le temps total nécessaire pour la réaction) peut être exprimée à l'aide de la loi de Faraday et de la première loi de Fick à x=0. En présence d'agitation (nécessaire pour assurer l'homogénéisation de la solution et donc l'électrolyse totale), la valeur de $I_T(t)$ devient alors :

$$|I_{T}(t)| = n.F.V. \frac{d|X|_{0}(t)}{dt} = n.F.S_{T}. \frac{D_{X}}{\delta_{X}}|X|_{0}(t)$$
 (4)

avec V: volume d'électrolyte

S_T : surface active de l'électrode de travail

 δ_X : épaisseur de la couche de diffusion de X

La résolution de l'équation différentielle (4) conduit à l'équation (5) présentée ci-après.

$$\left|X\right|_{0}(t) = \left|X\right|_{0}(t=0) \times \exp\left(-\frac{S_{T}}{V}\frac{D_{X}}{\delta_{X}}t\right)$$
 (5)

C'est-à-dire:
$$I_{T}(t) = I_{T}(t=0) \times 10^{-Kt} (6)$$

Ainsi $I_T(t)$ évolue linéairement en fonction du temps et, à partir de la courbe, il est possible d'obtenir $I_T(t=0)$ ainsi que la valeur de k, et donc de déterminer la valeur de Q_{X0} par :

$$Q_{x0}(t) = \frac{I_T(t)}{2,3k}$$
 (7)

Pour s'assurer de la fin de la réaction d'électrochimie, on contrôlera la valeur du courant donnée par le potentiostat : elle doit tendre vers une valeur limite appelée courant résiduel.

La mesure est réalisée à l'aide d'un système à trois électrodes : l'électrode de travail est maintenue à potentiel constant par rapport au potentiel de l'électrode de référence et le courant débité au cours du processus électrochimique est mesuré entre la contre électrode et l'électrode de référence. La contre électrode doit être placée dans un compartiment séparé du reste de la cellule par un diaphragme (membrane ou verre fritté, par exemple) pour éviter la recombinaison des produits d'oxydation avec ceux de réduction. Ces conditions sont importantes à retenir pour la conception de la cellule.

Pour notre étude, l'appareil utilisé est le potentiostat-galvanostat 173 Princeton Applied Research équipé d'un tiroir coulométrique 179. La programmation des potentiels est assurée par un module PAR 175.

L'autre technique utilisée pour l'étude du mélange biphasique est la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) qui permettra de déterminer la concentration en cations métalliques dans la phase aqueuse. L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin-Elmer AA100. Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source de rayonnement lumineux (lampe à cathode creuse), d'un brûleur à fente et d'un nébuliseur (qui constituent le dispositif d'atomisation), d'un monochromateur à réseau de diffraction, d'un détecteur relié à un amplificateur et d'un dispositif d'acquisition de données. L'atomisation est obtenue par l'intermédiaire d'une flamme composée d'un mélange air/acétylène permettant le dosage de nombreux éléments. La température alors atteinte est de 2500°C environ.

Après la description des différentes techniques expérimentales et des appareils utilisés pour cette étude, nous allons maintenant aborder le travail de conception de la cellule qui a été conçue au laboratoire pour pouvoir réaliser l'étude en milieu biphasique avec couplage électrochimique « *in situ* ».

II - Conception de la cellule pour l'étude en milieu biphasique

Avant de concevoir la cellule, une première étape a été d'étudier le mode d'agitation à appliquer au mélange biphasique pour permettre la mise en contact efficace entre la phase aqueuse et la phase organique, qui est l'étape précédant la complexation du cation métallique par l'éther-couronne. Différents modes d'agitation ont été testés dans un bécher contenant un mélange dichlorométhane/eau : agitateur magnétique (positionné dans la phase inférieure), agitation double par agitateur magnétique (dans la phase inférieure) et par hélice (dans la phase supérieure), agitation

par hélice seule (dans la phase supérieure), agitation par hélice à l'interface des deux phases, et enfin agitation par hélice seule (dans la phase supérieure). Il s'est avéré que l'agitation double (barreau magnétique et hélice) et l'agitation en plaçant l'hélice à l'interface étaient les plus efficaces. Nous avons choisi d'utiliser la double agitation en raison de la présence de l'électrode de travail et de l'électrode de référence. En effet, celles-ci occupent un volume ne laissant pas de place suffisante pour l'hélice au niveau de l'interface, seul un petit barreau aimanté est capable de tenir dans cet environnement (Fig. I-1).

La cellule doit répondre à un certain nombre de critères pour pouvoir permettre l'étude. En effet, elle est le lieu de la complexation/décomplexation. Par conséquent, elle doit contenir les deux solvants nécessaires au transfert biphasique, tout en ayant un volume total raisonnable (< 30 mL), et les différentes électrodes nécessaires pour réaliser les réactions électrochimiques. Plus particulièrement, la contre-électrode doit se trouver dans un compartiment séparé du reste de la cellule par un fritté, permettant le passage des ions, afin de ne pas contaminer le milieu réactionnel. L'électrode de travail et l'électrode de référence doivent plonger dans le mélange biphasique mais seule la partie se trouvant dans le solvant organique doit être active. Les solvants que nous avons choisis sont l'eau bipermantée filtrée sur millipore pour la phase aqueuse, idéale pour les mesures en SAA, et le dichlorométhane, qui est non miscible avec l'eau, pour la phase organique. Le dichlorométhane étant plus dense que l'eau, les deux électrodes traverseront d'abord la phase aqueuse puis la phase organique, nécessitant ainsi une isolation des électrodes sur la partie qui sera en contact avec la phase aqueuse. L'électrode de travail doit avoir une géométrie telle que sa surface de travail soit suffisante pour permettre de faire réagir le volume total de solution en phase organique.

La cellule conçue au laboratoire est présentée sur la figure I-1 et est décrite ci-après.

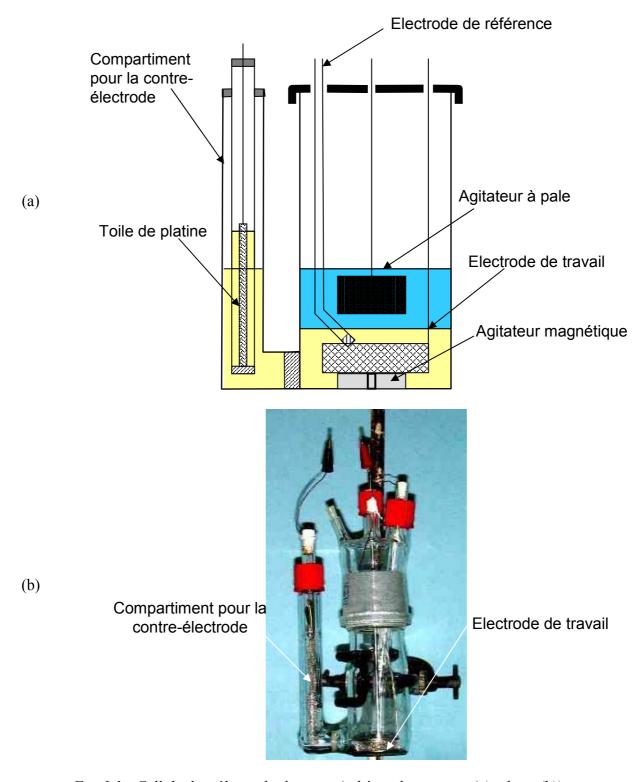


Fig. I-1 : Cellule de mélange biphasique (schéma de principe (a), photo (b))

Le corps de la cellule, en Pyrex, est divisé en deux compartiments séparés par un verre fritté. Le compartiment principal (le plus grand) où aura lieu la complexation/décomplexation a un diamètre de 3,7 cm de manière à ce que le volume de la phase organique soit de 10 ml (suffisant à recouvrir les électrodes et les frittés). Un couvercle venant s'adapter sur ce compartiment permet le

passage de l'électrode de travail et de l'électrode de référence, de l'agitateur à pale et deux autres emplacements ont été ajoutés pour d'éventuels besoins (autres connexions, besoin de prélèvement ou d'introduction de la solution). L'électrode de travail se compose d'une grille de platine rectangulaire (1 × 9,5 cm) formant un cylindre ouvert. L'électrode de référence est constituée d'un fin tube de Pyrex terminé par un fritté dans lequel un fil d'argent est plongé dans un mélange équimolaire acétonitrile/dichlorométhane additionné de 0,1 M de TBAPF₆. L'autre compartiment, plus petit et rempli de dichlorométhane, permet l'introduction d'un tube de Pyrex terminé par un fritté dans lequel une toile de platine plongera également dans le dichlorométhane. Il est important de remarquer que nous avons veillé à isoler l'électrode de référence et la contre électrode pour éviter leur interpollution. De plus, nous avons recouvert une partie de l'électrode de travail d'un film de téflon thermorétractable (Adtech) permettant ainsi de l'isoler électriquement de la phase aqueuse. Il a fallu également s'assurer que les hauteurs de solvant soient telles qu'elles permettent d'avoir une bonne surface de contact et empêchent le « siphonage » d'un compartiment à l'autre.

Ainsi, la cellule a été construite en respectant les contraintes imposées par les conditions de travail. L'étape suivante a consisté à tester la cellule afin d'en vérifier le bon fonctionnement.

III - Test de la cellule de mélange biphasique

Le test de la cellule s'est déroulé en deux étapes : la première a permis de vérifier que l'échange de cations métalliques entre les deux phases pouvait avoir lieu, la deuxième avait pour but d'expérimenter le dispositif électrochimique. Pour ces différentes expériences, nous avons utilisé tout d'abord le dibenzo-18-crown-6 et pour le test électrochimique nous avons utilisé le tétraméthylthio-tétrathiafulvalène (TMT-TTF).

Pour expérimenter le passage du cation métallique de la phase aqueuse à la phase organique, nous avons réalisé une étude sur un éther-couronne non actif électrochimiquement mais bien connu pour ses propriétés de complexation : le dibenzo-18-crown-6. Ce dernier, découvert par Pedersen² en 1967, possède une bonne affinité vis-à-vis des ions potassium, sodium et rubidium. Nous avons donc choisi d'étudier le système dibenzo-18-crown-6 / K⁺ (Fig. I-2).

Fig. I-2 : Dibenzo-18-crown-6 complexé avec le potassium

Le sel de potassium (KCl) est dissous dans la phase aqueuse (eau bipermantée filtrée sur millipore). Celle-ci convient parfaitement pour les mesures en SAA.

Nous cherchons maintenant à vérifier que la cellule permet de rendre compte du phénomène de complexation. Nous introduisons donc une quantité équimolaire (10⁻³ M) de dibenzo-18-crown-6 et de sel de potassium respectivement dans la phase organique et la phase aqueuse. La phase organique est d'abord introduite dans la cellule avec l'éther-couronne. Puis nous introduisons l'eau contenant le sel de potassium. Un premier micro-volume (500 µl) est prélevé de la phase aqueuse. Celui-ci consistera notre échantillon de référence pour la concentration en K⁺, mesurée par SAA. Puis on met en marche la double agitation pour une durée totale de deux heures. Au cours de l'expérience et à intervalles réguliers, nous arrêtons l'agitation et dès que les phases sont bien séparées on effectue un prélèvement dans la phase aqueuse (Fig. I-3).

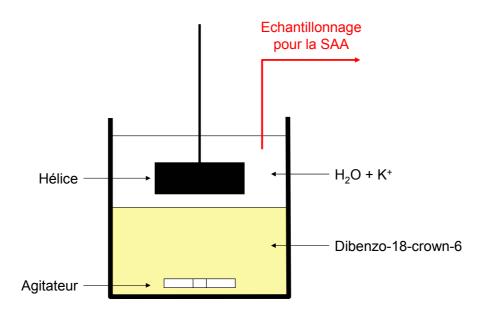


Fig. I-3 : Schéma de l'expérience de transfert biphasique

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure I-4.

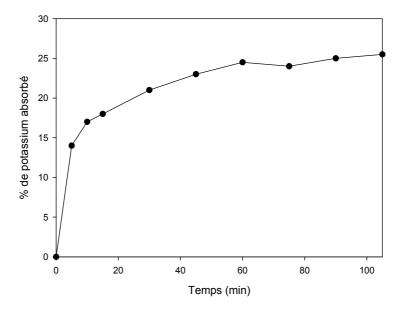


Fig. I-4: Evolution de la concentration de potassium dans la phase organique

Ces résultats montrent que l'échange de cation en milieu biphasique au sein de la cellule a bien lieu. De plus on peut constater que le transfert est assez lent. Il tend vers un équilibre au bout de 40 à 60 min.

L'étape suivante est de vérifier le bon fonctionnement du système électrochimique. Pour cela, nous avons réalisé une expérience d'oxydoréduction sur un composé aux propriétés électrochimiques connues : le TMT-TTFⁱ. Le TMT-TTF neutre, en solution, est de couleur jaune (absorbe à 340 nm). Lorsqu'on l'oxyde il change de couleur : le radical cation est de couleur marron (absorbe à 470 et 850 nm) et le dication violet (absorbe à 740 nm). Ainsi, après avoir contrôlé par mesure coulométrique que la totalité de la solution a bien été oxydée, nous devons observer un changement de couleur de la solution correspondant à celle des espèces oxydées. Nous avons ainsi placé une solution à 10^{-3} M de TMT-TTF dans le dichlorométhane avec 0,1 M de TBAPF₆ dans la cellule avec les différentes électrodes comme décrit précédemment. Les potentiels d'oxydation ont été obtenus en réalisant auparavant un balayage par voltampérométrie cycliqueⁱⁱ dont le résultat est présenté sur la figure I-5.

ⁱ Part. A – Chap. II

ii Part. B – Chap. II

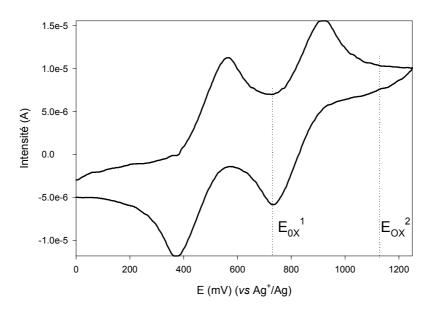


Fig. I-5 : Voltammogramme du TMT-TTF réalisé sur grille de platine

Afin de s'assurer que la totalité du TMT-TTF a bien été oxydé, les valeurs des potentiels de travail sont choisies juste à la fin de la vague d'oxydation, c'est-à-dire à 710 mV pour le premier potentiel d'oxydation (V_{OX}^{1}) et 1150 mV pour le deuxième (V_{OX}^{2}) (vs Ag⁺/Ag).

Dans un premier temps le potentiel imposé est donc de 710 mV. Après avoir totalement réagit (mesuré par coulométrie), la solution est passée de la couleur jaune à marron. Nous avons ainsi enchaîné différents potentiels afin de nous assurer que la réversibilité s'appliquait toujours. Les résultats sont résumés dans le tableau I-1.

Potentiel imposé en mV (vs Ag ⁺ /Ag)	Nombre de Coulomb échangés (C)	Couleur de la solution après réaction totale
0	0	jaune
$710 (V^{1}_{Ox})$	+ 1,04	marron
$1150 (V^2_{Ox})$	+ 1,07	violet
$710 (V^{1}_{Ox})$	- 1,03	marron
$1150 (V^2_{Ox})$	+ 1,05	violet
0 (initiale)	- 1,99	jaune

Tableau I-1 : Test électrochimique sur une solution de 10 mL de TMT-TTF (10⁻³ M)

D'après les variations du nombre de coulombs échangés, il est clair que la totalité de la solution est oxydée. En effet, chaque étape d'oxydation met en jeu le même nombre d'électrons correspondant à une quantité de coulombs de l'ordre de 1,05 C. Pour le dernier cas, le nombre d'électrons est deux fois plus grand puisqu'on passe du dication à l'espèce neutre et la quantité de

coulombs échangés semble aller dans le même sens. Tout ceci montre que d'un point de vue électrochimique la cellule est tout à fait satisfaisante.

En conclusion, nous avons élaboré une cellule permettant de réaliser des expériences en milieu biphasique portant sur la complexation/décomplexation. Les différents tests réalisés ont permis de valider son bon fonctionnement.

Dans ce chapitre, nous avons exposé les deux techniques utilisées pour l'étude en milieu biphasique : la coulométrie à potentiel imposé et la spectroscopie d'absorption atomique. La cellule spécialement conçue pour cet usage a été présentée et nous avons validé son bon fonctionnement. Cette cellule peut donc être utilisée pour l'étude de complexation/décomplexation électrocommandable de l'éther-couronne dérivée du TTF présentée dans le chapitre I de la première partie de ce mémoire.

93

¹ (a) M. Machtinger, Coulométrie, Techniques de l'ingénieur, Vol. P3, Analyse et Caractérisation, P2185

⁽b) Manipulation électrochimique, Besson, 234-250

⁽c) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, **1983**

² (a) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 7017

⁽c) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 386

Chap. II - Spectroélectrochimie IRTF et UV-visible

L'électrochimie est une bonne méthode pour étudier des réactions comportant des transferts d'électrons car elle permet d'obtenir les espèces oxydées ou réduites sans ajout d'agent oxydant ou réducteur. Cependant, les méthodes électrochimiques seules (voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, etc.), si elles renseignent sur les transferts électroniques, ne permettent pas d'obtenir des informations structurales sur les espèces intermédiaires. Aussi des techniques de spectroélectrochimie, couplant des mesures spectroscopiques avec l'électrochimie, ont été élaborées pour obtenir des informations complémentaires.

Pour comprendre ce qui se produit au cours de chaque expérience, pour analyser au mieux les résultats obtenus, il est important de connaître les principes sur lesquels reposent ces techniques. C'est pourquoi ce chapitre traite de l'électrochimie, de la spectroscopie et de l'intérêt de leur couplage. Nous présenterons ensuite le montage expérimental, les différents appareils utilisés et la méthode employée pour le traitement des données.

I - Electrochimie

C'est au cours du XIX^{ième} siècle que naît et se développe l'électrochimie. En effet après la réalisation d'une pile capable de produire une tension et de délivrer un courant électrique, des expériences portant sur des dépôts métalliques vont être réalisées. Au cours du XIX^{ième} siècle l'électrochimie apporte une véritable révolution chimique ouvrant l'ère de la chimie moderne. Au cours de ce siècle, cette science a permis de mettre en place des procédés électrolytiques dans l'industrie. Les connaissances théoriques ont évolué principalement au cours de la deuxième moitié du XIX^{ième} siècle. Puis au début du XX^{ième} siècle la théorie de la cinétique électrochimique va être développée. Après la seconde guerre mondiale de nombreux travaux ont été réalisés conduisant à la connaissance actuelle des processus électrochimiques.

L'électrochimie permet d'analyser les liens qui existent entre la chimie et l'électricité. Elle traite des réactions où interviennent un ou plusieurs électrons, en particulier les réactions d'oxydoréduction.

La technique électrochimique utilisée principalement dans ce travail est la voltampérométrie cyclique¹. Elle est basée sur l'application d'une rampe de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence d'une cellule électrochimique. Cette rampe de potentiel est appliquée lors d'un balayage triangulaire à vitesse constante.

Le courant résultant de cette rampe de potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et la contre-électrode

L'expérience permet ainsi de décrire un cycle de potentiel au cours duquel l'espèce, présente en solution, subit une réaction d'oxydoréduction :

$$Ox + n e^{-} \emptyset Red(1)$$

De plus, si toutes les réactions se produisant lors de la voltampérométrie cyclique sont réversibles, alors l'espèce revient aussi à son état initial.

La courbe intensité-potentiel obtenue au cours de l'expérience d'électrochimie s'appelle voltammogramme (i=f(E), où i est le courant (A) et E le potentiel (V)).

L'analyse des voltammogrammes apporte donc des informations sur la réversibilité des réactions, le nombre d'électron mis en jeu et la cinétique des systèmes. Cette caractéristique en fait l'une des méthodes les plus appropriées pour l'étude des processus réactionnels.

La voltampérométrie cyclique est utilisée aussi bien dans les conditions de diffusion semiinfinie que de couche mince. La couche de diffusion est définie selon l'équation suivante :

 $l = \sqrt{2Dt}$ (2) avec 1: l'épaisseur de la couche de diffusion

t : la durée de la réaction,

D: le coefficient de diffusion de l'espèce étudiée.

Dans le cas de diffusion semi-infinie, la distance entre la surface de l'électrode de travail et la paroi de la cellule est très supérieure à l'épaisseur de la couche de diffusion de l'espèce étudiée. Le voltammogramme alors obtenu a une allure semblable à celle représentée sur la figure II-1, avec une vague voltampérométrique caractéristique d'une réduction réversible.

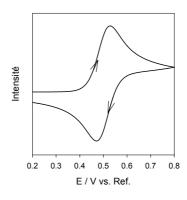


Fig. II-1 : Voltammogramme enregistré en condition de diffusion semi-infinie

Dans les conditions de couche mince, un très petit volume V de solution (quelques µL) est confiné dans une couche mince² (0 à 150 µm) contre la surface de l'électrode, et si la vitesse de balayage est assez faible, on réalise une électrolyse totale³.

Dans ces conditions, le voltammogramme obtenu (Fig. II-2) est symétrique et passe par un maximum I_D. Cette technique a été introduite pour déterminer des paramètres cinétiques de réactions électrochimiques⁴.

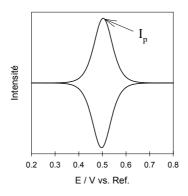


Fig. II-2: Voltammogramme classique en couche mince

I_p est défini de la manière suivante :

 $I_p = \frac{n^2 F^2 V C_0 \nu}{4RT}$ (3) avec n: nombre d'électrons échangés,

F: constante de Faraday (9,65 10⁴ C),

V : volume de la couche mince (m³),

C₀ : concentration initiale de l'espèce électroactive (mol.1⁻¹),

 ν : vitesse de balayage (V.s⁻¹),

R: constante molaire des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹),

T : température (K)

L'expression de I_p (3) montre que l'intensité de la vague voltampérométrique est directement proportionnelle à la vitesse de balayage du potentiel. Cependant lorsque la vitesse de balayage du potentiel devient importante, les concentrations des formes oxydées et réduites de l'espèce électroactive ne sont plus uniformes au sein de la couche mince.

Lors d'une expérience d'électrochimie, il est nécessaire d'ajouter à la solution une quantité importante d'électrolyte support (0,1 M). En effet, lorsque nous sommes en présence d'espèces électroactives ioniques en solution diluée (< 10⁻² M), il est nécessaire d'augmenter la conductivité de la solution. Il est choisi de manière à ne pas interagir avec les électrodes ou les produits en solution. Dans ce cas ce sont les ions de l'électrolyte support qui interviennent principalement pour assurer le transport du courant au sein de la solution. Il permet aussi de minimiser la migration des

espèces électroactives et d'assurer leur transfert de matière uniquement par diffusion. De plus la solution n'est pas agitée et ne subit aucune variation de température, ce qui permet de négliger la convection.

La diffusion est régie par les lois de Fick. Il s'agit d'équations différentielles décrivant le flux d'une substance et la variation de sa concentration en fonction du temps et de la position de cette substance. Dans notre cas, la diffusion est considérée comme unidirectionnelle. Le flux d'une substance O en un point d'abscisse x, au temps t, est noté $J_O(x,t)$. Il représente le nombre de moles de la substance O passant en ce point par unité de temps et par unité d'aire perpendiculaire à l'axe de diffusion.

La première loi de Fick établit que ce flux est proportionnel au gradient de concentration $\partial C_O / \partial x$:

$$-J_O(x,t) = D_O \frac{\partial C_O(x,t)}{\partial x}$$
 avec J_O : flux de la substance O au point d'abscisse x et au temps t,

D₀: coefficient de diffusion de la substance O,

 $C_O(x,t)$: concentration de la substance O au point d'abscisse x et au temps t.

La seconde loi de Fick concerne les variations de la concentration de la substance O en fonction du temps :

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O(\frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2})$$
 avec J_O: flux de la substance O au point d'abscisse x et au temps t,

 D_O : coefficient de diffusion de la substance O, $C_O(x,t)$: concentration de la substance O au point d'abscisse x et au temps t.

Les techniques électrochimiques permettent de résoudre des mécanismes réactionnels par des mesures de courant et de potentiel. Notamment, la mesure du courant permet d'obtenir des informations sur la vitesse des processus électrochimiques qui ont lieux au voisinage de l'électrode au cours d'une réaction d'oxydoréduction. Ces processus électrochimiques sont eux-mêmes corrélés aux cinétiques de réactions chimiques. Cependant, ce type de mesure électrochimique n'apporte aucune information sur la structure moléculaire des espèces mises en jeu. L'électrochimie seule ne permettant pas d'établir directement de mécanisme réactionnel. Un effort considérable a été réalisé depuis 40 ans, pour la coupler avec les techniques spectroscopiques (UV-visible, infrarouge, RPE, Raman)⁵.

II - Apport de la spectroscopie

C'est au cours de la deuxième moitié du XIX^{ième} siècle que la spectroscopie apparaît. A cette époque elle représente une science d'analyse très empirique. Puis au début du XX^{ième} siècle apparaît la mécanique quantique qui est en quelque sorte la théorie moderne de la spectroscopie. C'est ainsi qu'à partir de 1930 les techniques spectroscopiques vont se développer de manière considérable. Enfin, elles subiront un grand essor avec l'apparition des ordinateurs et l'accroissement de leurs possibilités.

Il existe de nombreuses techniques spectroscopiques. Chacune d'entre elles porte sur une partie du domaine spectral et correspond donc à des phénomènes physiques spécifiques. Il peut s'agir d'un phénomène magnétique ou encore d'une transition entre deux niveaux d'énergie de type électroniques, vibrationnels ou rotationnels.

Différentes techniques spectroscopiques ont été couplées à l'électrochimie afin de réaliser des expériences de spectroélectrochimie⁶.

Quand les produits de réactions peuvent être clairement identifiés par leur couleur, la spectroscopie UV-visible constitue une aide à l'identification du potentiel auquel les espèces données sont produites ou consommées⁷.

Si des radicaux anions ou cations sont formés au cours de l'expérience, la spectroscopie RPE « *in situ* » permet d'obtenir les données correspondantes⁸.

Le couplage « *in situ* » à la spectroscopie de vibration (infrarouge et Raman) est très important parce qu'il apporte, sur les espèces formées au cours de l'expérience, des informations structurales (groupements fonctionnels, nature des liaisons) par l'intermédiaire des fréquences auxquelles elles absorbent⁹.

Nous discuterons ici des spectroscopies électroniques et de vibration qui sont les techniques utilisées pour ce travail.

1 - Spectroscopie électronique

Dans le domaine de l'UV-visible, on observe les transitions électroniques moléculaires. En effet, la formation d'une liaison entre deux atomes entraîne le recouvrement des orbitales atomiques (O.A.) formant une orbitale moléculaire (O.M.). Elle possède deux niveaux, un liant plus stable que les orbitales atomiques originelles et un anti-liant moins stable (Fig. II-3). Chacun de ces niveaux ne peut recevoir que deux électrons au plus. Les principaux types d'orbitales moléculaires sont : σ , π , n, σ^* , π^* .

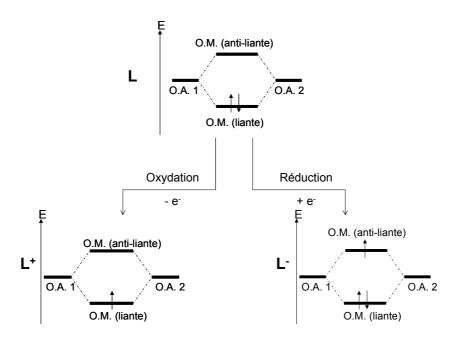


Fig. II-3 : Obtention des orbitales moléculaires, effet de l'oxydation et de la réduction

A l'état fondamental les électrons occupent les O.M. de plus basses énergies.

Lors de l'oxydation d'un composé L, le potentiel de l'électrode devient suffisamment élevé pour que l'énergie de l'électron dans l'électrode soit inférieure à celle de l'HOMO : il y a alors transfert de l'électron de l'HOMO vers l'électrode. Inversement, lors de la réduction, le potentiel de l'électrode devient supérieur à celle de l'HOMO : les électrons passent de l'électrode vers l'HOMO.

Ainsi un pic d'absorbance de la molécule est caractéristique d'une répartition des électrons sur les OM de la molécule. Il est caractérisé à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'extinction molaire ε propre à l'échantillon analysé, à une longueur d'onde donnée. L'absorbance de cette transition suit la loi de Beer-Lambert :

 $A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) lc (4)$ avec A = absorbance (encore appelée densité optique) $\varepsilon = coefficient d'extinction molaire (en <math>l.mol^{-1}.cm^{-1}$) $l = \text{\'e}paisseur de la solution travers\'e par le faisceau (cm)}$ c = concentration de la solution

Dans le domaine du visible, les transitions électroniques mises en jeu sont de type :

- n→π* (molécules comportant un hétéro-atome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système non saturé),
- $\pi \rightarrow \pi^*$ (composés possédant une double liaison éthylénique isolée),
- n → σ* (plus rare, transition observée pour les alcools, pour les amines, pour les éthers et pour les dérivés halogénés),
- σ→σ* (demande une grande quantité d'énergie, étant donné la grande stabilité des liaisons σ).

Les transitions $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ apparaissent en général dans l'UV lointain, au-delà de 200 nm et sont difficiles à étudier étant donné que la majorité des solvants ainsi que l'air et l'oxygène absorbent dans cette zone.

De manière générale, les composés pouvant être analysés en UV-visible sont des molécules possédant des groupements chromophores, c'est-à-dire un groupement insaturé covalent du type C=C, C=O ou N=O.

Plus particulièrement, il est possible d'observer la formation d'espèce oxydée ou réduite par obtention d'un effet bathochrome (déplacement vers le rouge), hypsochrome (diminution de l'intensité) ou hyperchrome (augmentation de l'intensité).

2 - Spectroscopie de vibration

L'infrarouge et le Raman sont des techniques spectroscopiques dites de vibration : elles font intervenir des transitions entre des niveaux d'énergie de type vibrationnel, mais également, dans certains cas, de type rotationnel. Ces niveaux d'énergie sont situés entre les niveaux d'énergie électronique (Fig. II-4). Les transitions ont donc lieu dans un domaine de fréquences plus basses qu'en UV-visible.

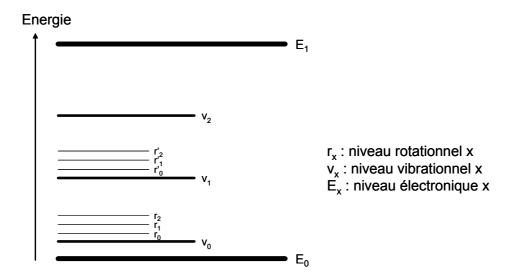


Fig. II-4 : Niveaux d'énergie d'une molécule

De plus, l'IR et le Raman sont deux techniques spectroscopiques complémentaires. En effet, les règles de sélection étant différentes, les transitions permises varieront d'une technique à l'autre. Dans le cas de l'infrarouge, la transition ne peut avoir lieu que si le mouvement de vibration induit une variation du moment dipolaire électrique de la molécule, alors que pour le Raman, le phénomène repose sur la variation de la polarisabilité moléculaire.

La spectroscopie Raman – utilisant une radiation visible – peut également être utilisée en spectroélectrochimie. Cependant, elle peut être perturbée par une émission de fluorescence des anions ou cations radicalaires qui est beaucoup plus intense que l'effet Raman. La sensibilité peut être améliorée de plusieurs ordres de grandeurs, pour des échantillons colorés, en utilisant la spectroscopie Raman de résonance¹⁰. Ses performances peuvent être améliorées plus particulièrement par l'association d'un microscope confocal, où les volumes sondés sont de quelques micromètres cubiques, et par l'utilisation de microélectrodes. La proximité immédiate de l'électrode peut être étudiée aussi bien que le gradient de concentration des espèces créées électrochimiquement¹¹. L'association de la spectroscopie confocale à l'utilisation de microélectrodes permet de détecter des intermédiaires ayant une durée de vie de l'ordre de la milliseconde. Si la résolution de détection spatiale reste plus petite que l'épaisseur de la couche de réaction, une augmentation du signal Raman peut être obtenue.

L'IRTF (InfraRouge à Transformée de Fourier) n'engendre pas de problème d'émission de fluorescence et permet dans certains cas de suivre les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution. Les spectromètres rapides permettent d'obtenir une dizaine de spectres de haute

qualité par seconde, et donc de pouvoir collecter assez de données spectroscopiques au cours d'un balayage de voltampérométrie cyclique à une vitesse raisonnable¹².

Les solutions que nous avons étudiées étant fortement diluées (~10⁻³ M), l'utilisation de l'infrarouge s'est avérée appropriée. C'est pourquoi la spectroélectrochimie infrarouge a été récemment développée au laboratoire comme nous l'exposerons dans le chapitre suivant.

Ainsi, en couplant la spectroscopie à l'électrochimie « *in situ* », nous sommes capable de générer des espèces oxydées ou réduites sans apport de produit chimique oxydant ou réducteur (les espèces produites ne sont donc pas présentes sous forme de sels), tout en analysant les phénomènes se produisant au cours du processus. Nous sommes ainsi capable de décrire les modifications structurales ayant lieu au cours d'une réaction d'oxydoréduction. Nous verrons dans le chapitre III que la correspondance qui existe entre l'électrochimie et la spectroscopie aide à résoudre des processus complexes où toutes les espèces ne sont pas toujours directement identifiables sur les voltammogrammes obtenus.

III - Applications

Les différentes études spectroélectrochimiques ont été réalisées par voltampérométrie cyclique en couche mince à balayage triangulaire à une vitesse comprise entre 1 et 5 mV/s. La condition de couche mince a été choisie pour travailler en conditions d'électrolyse totale.

Il peut apparaître une résistance de la solution au passage du courant qui est assimilable à une diminution du potentiel disponible en fonction du courant. Pour réduire cette résistance, il faut diminuer au maximum la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et appliquer une compensation de chute ohmique à la solution entre ces deux électrodes.

Les mesures spectroscopiques sont réalisées en absorbance et non pas en réflexion bien que le faisceau vienne se réfléchir à la surface de l'électrode. Pour mieux comprendre la technique de mesure, nous allons maintenant présenter le montage expérimental.

1 - Montage expérimental

Le principe du montage expérimental est présenté sur la figure II-5.

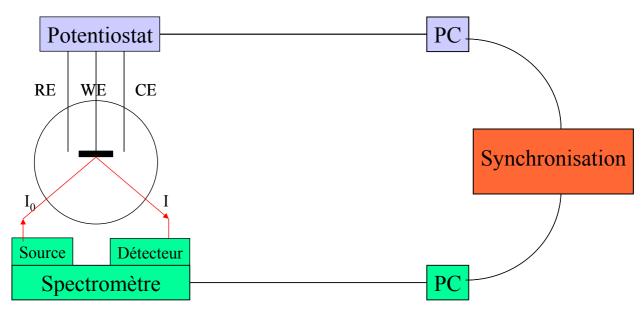


Fig. II-5 : Montage expérimental

La cellule de spectroélectrochimie (à trois électrodes) est reliée au potentiostat, piloté par ordinateur. Le faisceau vient se réfléchir à la surface de l'électrode de travail (WE) et repart ensuite vers le détecteur. Le spectromètre est également commandé par un ordinateur. On assure une synchronisation entre les deux PC.

Le faisceau lumineux est amené de diverses manières (Fig. II-6), suivant qu'on travaille en IR ou en UV-visible. Dans le cas de l'UV-visible, le faisceau est acheminé par fibre optique multibrins tressés en Y (Fig. II-6(a)) : la lumière est ainsi guidée par une partie de la fibre, de la source jusqu'à la surface de l'électrode où la lumière se réfléchit et est acheminée vers le détecteur par l'autre partie de la fibre. Dans le cas de l'IR, le cheminement du faisceau se fait par l'intermédiaire d'un accessoire de réflexion spéculaire FT30 (Nicolet). C'est-à-dire que le faisceau IR parvient de la source à la surface de l'électrode en se réfléchissant sur un premier miroir, puis repart vers le détecteur en se réfléchissant sur un deuxième miroir (Fig. II-6(b)).

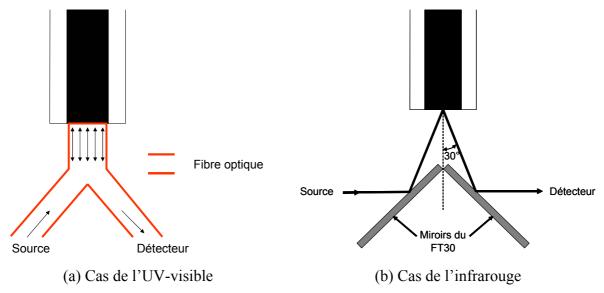


Fig. II-6 : Acheminement du faisceau lumineux source – électrode - détecteur

2 – Dispositifs électrochimiques et spectroscopiques

Les courbes de voltampérométrie cyclique ont été enregistrées à l'aide d'un potentiostat EG&G PAR 273 pour les expériences en UV-visible piloté par PC par l'intermédiaire du logiciel OMA 2000 et d'un potentiostat Autolab PGSTAT 100 pour les expériences en IR, piloté par PC par l'intermédiaire du logiciel GPES V4.8.

Pour les mesures de spectroélectrochimie en UV-visible, un spectrophotomètre à détection multicanale a été utilisé : EG&G - OMA (Optical Multichannel Analyzer) modèle 1460. Cet appareil est composé d'une lampe à arc-xénon éclairant une fente d'entrée de 25 μm, le signal est dispersé par un réseau gravé à 150 traits/mm, blazé dans le rouge (450-500 nm) et est analysé par une barrette de 512 photodiodes au silicium (modèle 1421 de EG&G). Le domaine accessible s'étend de 350 à 850 nm. Il est capable d'enregistrer un spectre toutes les 10 ms. Il est ainsi possible d'enregistrer entre 100 et 250 spectres au cours de nos balayages triangulaires (durée de l'expérience de 400 à 2000 secondes). Ce spectromètre est piloté par l'intermédiaire du logiciel EG&G – OMA 2000.

Pour l'infrarouge, les expériences de spectroélectrochimie ont été réalisées sur un spectromètre Nicolet MagnaRAM 860 équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. L'intérêt de ce type de détecteur est d'être d'une grande sensibilité en énergie, ce qui permet de détecter des variations de l'ordre du millième d'absorbance. La gamme spectrale est alors de 12000 - 600 cm⁻¹. Lorsque le spectromètre fonctionne en mode *rapid scan*, il permet d'enregistrer un spectre toutes les 20 ms, avec une résolution de 6 cm⁻¹, ce qui convient parfaitement étant donnée la

durée de nos expériences. Le pilotage du spectromètre se fait par l'intermédiaire du logiciel OMNIC 5.0.

3 - Obtention du spectroélectrogramme

Après avoir enregistré tous les spectres (entre 100 et 250) d'une expérience de spectroélectrochimie, nous traitons les données afin d'obtenir un spectre à trois dimensions appelé spectroélectrogramme : variation d'absorbance / nombre d'onde ou longueur d'onde / temps ou potentiel. L'obtention de ce spectre est décrite ci-dessous.

Les fichiers se présentent sous format ASCII (format .TXT) et sont importés, par l'intermédiaire d'une macro, dans le tableur-grapheur SigmaPlot.

Dans le cas de l'UV-visible, les fichiers contiennent les valeurs des longueurs d'onde (λ en nm) et des valeurs de l'intensité (I) du signal spectroscopique. Au temps t=0 (correspondant au potentiel d'équilibre), un spectre de référence est enregistré : l'intensité correspond alors à I₀. On réalise alors le calcul d'absorbance en appliquant la loi de Beer-Lambert à toutes les longueurs d'ondes pour tous les spectres : $A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I}$. Etant donné que le signal spectroscopique comprend à la fois la signature du solvant (majoritaire), de l'électrolyte support (0,1 M) et du soluté (10⁻³ M), il est difficile d'identifier directement les bandes d'absorbance correspondant à l'espèce étudiée. Aussi, pour mieux observer les modifications apportées par la réaction d'oxydoréduction, on calcule la variation d'absorbance (ΔA) en soustrayant le premier spectre de tous les suivants. En effet, les composés analysés sont fortement dilués (10⁻³M), aussi chaque spectre contient à la fois le signal du soluté, de l'électrolyte support (0,1 M) et du solvant. En réalisant la soustraction, on élimine les éléments considérés comme constants au cours du processus d'oxydoréduction. Cependant, il est important de savoir que dans les zones de la gamme spectrale où le solvant ou l'électrolyte support absorbent fortement (A~1), il ne sera pas possible, même après soustraction, d'observer des variations de l'ordre du centième ou du millième d'absorbance. Prenons par exemple le cas du TCNQ dont le premier spectre enregistré est représenté sur la figure II-7 : les pics intenses qu'on observe sont ceux de l'acétonitrile.

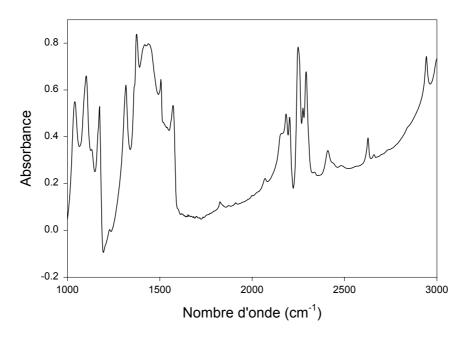


Fig. II-7 : 1^{er} spectre obtenu pour une solution de TCNQ à 10⁻²M dans l'acétonitrile en présence de 0,1 M de TBAPF₆

Après avoir effectué cette opération, il est possible de tracer la courbe $\Delta A = f(\lambda)$ pour chacun des spectres enregistrés. Le troisième facteur qui est la variation du potentiel au cours du temps est alors introduite. En effet, le numéro de spectre qui correspond à l'ordre d'enregistrement des spectres est directement relié au temps. Or la variation du potentiel, au cours du balayage triangulaire, est aussi une fonction du temps. Dès lors, il est facile de relier et de remplacer le troisième paramètre « numéro de spectre » par le potentiel.

Dans le cas de l'IR, les spectres enregistrés sont déjà exprimés en absorbance, il ne reste donc plus qu'à appliquer la fonction différence pour obtenir ΔA , et ensuite d'introduire le potentiel pour obtenir le spectroélectrogramme.

Dans le chapitre III de cette deuxième partie, nous verrons quelles informations peuvent être tirées de ce type de graphe avec l'aide du voltammogramme.

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes techniques utilisées pour réaliser l'étude du TTF et de ses dérivés. Nous avons présenté le montage expérimental mis en place à cet effet, ainsi que la manière d'obtenir les spectroélectrogrammes.

Mais avant de commencer l'étude, il a fallu mettre au point la cellule de spectroélectrochimie utilisable en IR et vérifier son bon fonctionnement. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

- (b) A. T. Hubbard, F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., 1970, 129
- (c) A. T. Hubbard, J. Electroanal. Chem., 1969, 22, 165
- ⁵ (a) R. L. McCreery, R. T. Packard, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 775A
 - (b) J. J. laserma, Modern Techniques in Raman Spectroscopy, Wiley, New York, 1996
 - (c) R. L. McCreery, Prog. Anal. Spectrosc., 1988, 11, 141
 - (d) R. C. Engstrom, S. Ghaffari, H. Qu, Anal. Chem., 1992, 64, 2525
 - (e) T. Iwasita, F. C. Nart, Prog. Surf. Sci., 1997, 55, 271
 - (f) J. A. Richards, D. H. Evans, Anal. Chem., 1975, 47, 964
- ⁶ R. J. Gale, Spectroelectrochemistry Theory and practice, Plenum Press, New York and London, 1988
- ⁷ L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 7776
- ⁸ P. Rapta, R. Faber, L. Dunsch, A. Neudeck, O. Nuyken, Spectrochim. Acta A, 2000, 56, 357
- ⁹ H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, J. Organomet. Chem., 2000, 604, 267
- ¹⁰ (a) D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Scoc., 1976, 98, 4029
 - (b) D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Scoc., 1976, 98, 4034
- ¹¹ (a) C. Amatore, F. Bonhomme, J.L. Bruneel, L. Servant, L. Thouin, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 235
- (b) C. Amatore, F. Bonhomme, J. L. Bruneel, L. Servant, L. Thouin, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 484, 1
 - (c) A. Regis, P. Hapiot, S. Servagent-Noinville, Anal. Chem., 2000, 72, 2216
- ¹² V. Bellec, M. G. De Backer, E. Levillain, F. X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 483

¹ A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, Ed. Masson, **1983**

² T. M. Vess, D. W. Wertz, J. Electroanal. Chem., 1991, 313, 81

³ A. T. Hubbard, F.C. Anson, *Thin layer electrochemical cells.*, dans *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 4, p. 129, A. J. Bard (Ed.), Dekker, New York, **1969**

⁴ (a) A. T. Hubbard, F.C. Anson, Anal. Chem., 1966, 38, 61

Chap. III – Elaboration et test de la cellule de spectroélectrochimie

Depuis quelques années, le laboratoire est équipé de cellules de spectroélectrochimie permettant de travailler dans le domaine de l'UV-visible et du Raman. Afin d'étendre cette technique au domaine de l'infrarouge, une nouvelle cellule a due être élaborée. Avant de réaliser des travaux de recherche avec celle-ci, il a fallu d'abord vérifier son bon fonctionnement. Celui-ci, très important pour la suite, montre l'intérêt de coupler la spectroscopie et l'électrochimie. La validation de la cellule a été réalisée par l'étude de la réduction du TCNQ. Dans la première partie de ce chapitre, nous établirons l'historique et le cahier des charges de la cellule. Nous décrirons ensuite la nouvelle cellule. La deuxième partie portera sur l'étude du TCNQ en commençant par la bibliographie, suivie des résultats en spectroélectrochimie IR et UV-visible. Dans cette partie nous verrons plus particulièrement, les informations pouvant être tirées de ces résultats et nous montrerons l'existence d'une corrélation entre le voltammogramme et l'absorbance des solutions en fonction du temps.

I - Elaboration de la cellule

1 - Historique et cahier des charges

Différentes cellules de spectroélectrochimie ont été imaginées et élaborées pour être utilisées en UV-Visible, Raman, Infrarouge, RPE.

La cellule qui a été initialement mise au point au laboratoire a été conçue sur le modèle de celle décrite par Vess et Wertz¹ de manière à être utilisée en spectroélectrochimie UV-visible et Raman. Depuis, cette cellule a été revue, et différentes générations ont été construites². La dernière en date est celle qui a été utilisée dans tous les travaux présentés par la suite.

Le cahier des charges de la cellule était le suivant : elle devait pouvoir contenir les trois électrodes nécessaires aux mesures d'électrochimie (électrode de travail, électrode de référence, contre électrode), être étanche tant à l'oxygène que l'humidité pour permettre de travailler en réduction, être inerte vis-à-vis des divers solvants organiques utilisés, s'adapter aux différents domaines spectroscopiques, posséder un chemin optique réglable et ajustable jusqu'à des valeurs faibles (notamment d'un point de vue électrochimique, il est important de contrôler l'épaisseur de solution qui subira la réaction : épaisseur < 250 μ m), être utilisable avec des électrodes permettant

au faisceau lumineux de venir se réfléchir à sa surface, et enfin de contenir un volume de solution qui soit raisonnable (quelques mL).

La dernière cellule réalisée devait en plus pouvoir s'adapter au spectromètre IRTF Nicolet MagnaRam 860 par l'intermédiaire d'un accessoire Nicolet FT30 modifié (Fig. III-1). En effet, la cellule précédente était utilisable en spectroélectrochimie UV-visible et Raman, deux méthodes qui renseignent sur des domaines différents de la structure moléculaire. Mais la spectroscopie Raman, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, a le désavantage d'être moins sensible dans nos conditions de travail (solution faiblement concentrée) et d'être parasitée par l'émission de fluorescence. La méthode très complémentaire du Raman et qui ne subit pas les mêmes désagréments, est l'infrarouge.

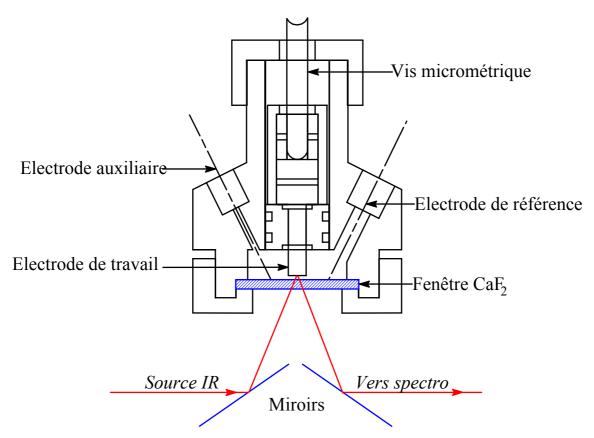


Fig. III-1 : Cellule de spectroélectrochimie

Les nouvelles contraintes pour cette cellule étaient donc que celle-ci puisse s'adapter sur l'accessoire Nicolet, représenté par les deux miroirs sur la figure III-1, tout en veillant à réduire le chemin optique de manière à limiter les pertes d'énergie, mais aussi de focaliser le plus précisément possible sur l'électrode de travail ($\emptyset = 2$ ou 5 mm).

2 - Nouvelle cellule³

Après analyse de tous ces besoins, la cellule a été élaborée et est présentée ci-dessous.

Le corps de la cellule ainsi que les éléments qui la composent (ex : bouchons) sont en Téflon[®], matériau chimiquement inerte aux solvants utilisés, opaque, ce qui est important en spectroscopie, et électriquement isolant. Des joints toriques en Viton[®] sont utilisés pour assurer une bonne étanchéité, même en présence de solvants agressifs.

L'électrode de travail est composée d'un disque de 2 ou 5 mm en platine (ou en or) inséré dans un cylindre de Téflon[®]. Elle est montée sur un axe mobile par l'intermédiaire d'une vis micrométrique (butée micrométrique 25 mm M-UMR8 de chez Microcontrôle), ceci permettant le réglage de la distance entre l'électrode de travail et la fenêtre optique tout en gardant la surface de l'électrode parallèle à la fenêtre (un tour de vis correspond à une épaisseur de 500 μm). Une épaisseur de 100 à 200 μm est en général utilisée dans nos expériences, celle-ci est ajustée de manière à obtenir de bons résultats à la fois en spectroscopie et en électrochimie. Une contre électrode en platine (« clinquant » de forme rectangulaire de dimension : 30 × 5 mm) entoure le voisinage de l'électrode de travail. Une électrode de référence modifiée de type BAS[®] RE-5B Ag/Ag⁺ dans le solvant utilisé pour préparer la solution (acétonitrile et électrolyte support TBAPF₆ à 0,1 M) a été utilisée. Parfois lorsque les conditions expérimentales sont plus difficiles (ex : variation de température) une tige de tungstène est utilisée comme pseudo-référence. L'électrode de travail doit être au préalable polie afin que sa surface soit parfaitement réfléchissante.

La fenêtre optique utilisée est un disque de 41 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur de matériaux différents suivant le domaine dans lequel nous travaillons : pour l'UV-visible une fenêtre en silice (domaine : 2200 à 25000 cm⁻¹) est suffisante. Pour l'infrarouge une fenêtre en fluorure de calcium (CaF₂, domaine : 1111 cm⁻¹ à 50000 cm⁻¹) est nécessaire. Le CaF₂ a les avantages de résister aux solvants utilisés et de posséder un indice de réfraction (n=1,39) minimisant la réflexion spéculaire. Il existe un autre matériau dont la fenêtre spectrale en infrarouge permet d'accéder à des fréquences plus basses : le séléniure de zinc (ZnSe : 20000 à 454 cm⁻¹) aussi appelé IRTRAN[®]. Ainsi, son utilisation permettrait de pouvoir observer la gamme allant de 600 cm⁻¹ (limite du détecteur MCT) jusqu'à 20000 cm⁻¹. Cependant, le ZnSe possède un indice de réfraction de 2,4 qui en fait un bon élément pour l'ATR, et comme nous travaillons avec un accessoire de réflexion spéculaire de 30°, le signal est fortement affaibli : à 30°, le coefficient de transmission total est de 60 % pour le ZnSe alors qu'il est de 95 % pour le CaF₂. Pour avoir plus de possibilité d'observer les modifications structurales ayant lieu au cours du processus d'oxydoréduction, c'est-à-dire de

détecter des variations d'absorbance de l'ordre du centième ou du millième, une fenêtre en CaF₂ est donc préférable.

Sur le corps principal de la cellule divers orifices ont été percés pour permettre le passage des différentes électrodes ainsi que l'introduction de la solution dont le volume maximum de 5 ml suffit pour immerger les électrodes.

Le temps de réponse de la cellule a été mesuré par chronoampérométrie sur une solution de ferrocène à 10^{-3} M dans l'acétonitrile en utilisant TBAPF $_6$ comme électrolyte support. Il est inférieur à 1 s pour une épaisseur de couche de 20 μ m et inférieur à 10 s pour une épaisseur de couche de 200 μ m.

Après réalisation de cette cellule de spectroélectrochimie utilisable à la fois en UV-visible et en IR, il a été nécessaire d'en vérifier le bon fonctionnement. C'est pourquoi nous avons choisi de faire l'étude de la réduction du TCNQ, ce qui nous permet de comparer les résultats obtenus expérimentalement à ceux déjà connus dans la littérature.

II - Etude de la réduction du TCNQ

Pour la validation de la cellule de spectroélectrochimie, nous avons décidé d'étudier un composé dont les données électrochimiques et spectroscopiques étaient déjà bien connues dans la littérature. Notre choix s'est porté sur le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ, Fig. III-2). En effet, cette molécule a un avantage primordial pour réaliser une étude en spectroélectrochimie infrarouge : elle possède de forts vibrateurs de type C≡N. De plus, son étude se faisant en réduction, elle nécessite l'absence d'oxygène ce qui permettra de tester l'efficacité de l'étanchéité de la cellule. Ainsi, l'étude du TCNQ dans l'acétonitrile avec le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) utilisé comme électrolyte support, a été réalisée et est présentée ci-après.

$$N \equiv C$$
 $C \equiv N$
 $N \equiv C$
 $C \equiv N$

Fig. III-2: Tétracyanoquinodiméthane

1 - Bibliographie

Les différentes informations concernant l'électrochimie du TCNQ d'une part, et ses caractéristiques spectroscopiques d'autre part ont été rassemblées à partir des diverses études qui ont été réalisées précédemment.

1.a - Caractéristiques électrochimiques

D'un point de vue électrochimique, le TCNQ se réduit en deux étapes bien distinctes pour former dans un premier temps un radical anion TCNQ⁻ puis un dianion TCNQ² qui sont tous les deux stables si la réaction se déroule dans un solvant aprotique (ce qui est notre cas puisque le solvant employé est l'acétonitrile) et en l'absence d'oxygène.

$$TCNQ + e^{-} f$$
 $TCNQ^{g}$ $E_{1} = -0.18 V^{*}$
 $TCNQ^{g} + e^{-} f$ $TCNQ^{2-}$ $E_{2} = -0.77 V^{*}$
 $* vs^{4} Ag/Ag^{+}$

Cependant une réaction de reproportionnation peut avoir lieu lors de la deuxième vague de réduction : en effet s'il reste du TCNQ neutre, alors que le dianion se forme, les deux espèces réagissent ensemble pour former le radical anion suivant la réaction :

$$TCNQ^{2-} + TCNQ f 2 TCNQ^{g}$$

L'existence de cette réaction a récemment été mise en évidence par Amatore *et al.*⁵ en réalisant une expérience de spectroélectrochimie de vibration utilisant un spectromètre Laser Raman confocal en condition de diffusion semi-infinie.

Mais en travaillant à faible vitesse de balayage et en condition de couche mince, tout le TCNQ présent à proximité de la surface de l'électrode est consommé lors de la première vague de réduction (condition d'électrolyse totale), et la réaction de reproportionnation ne peut se produire. De plus, si la réaction se produisait, elle entraînerait une diminution de la concentration en TCNQ. Ainsi, au cours des expériences présentées par la suite il est possible de vérifier que ce phénomène n'a pas lieu par le maintien constant de la concentration en TCNQ.

Khoo *et al.*⁶ ont montré que suivant l'électrolyte support utilisé, la différence de potentiel entre E₁ et E₂ peut varier de manière importante. En fait, la raison est que le potentiel du second pic dépend de l'électrolyte support. Cette différence peut être attribuée à la formation de paires d'ions entre le dianion TCNQ²⁻ et les petits cations alcalins présents en solution. Ce phénomène entraînerait la diminution de l'énergie de Gibbs de la réaction de transfert d'électron en stabilisant le produit de la réaction. Ainsi, la réduction aurait lieu à des potentiels plus bas.

1.b - Caractéristiques spectroscopiques

En IR, le spectre du TCNQ et de ses produits de réduction possède des pics qui permettent de les différencier les uns des autres⁷. Dans le tableau III-1 nous avons rassemblé les données

correspondant au domaine spectral accessible dans les conditions expérimentales, à savoir 1000 à 3000 cm⁻¹.

CH ₃ CN (solvant)	2293	2254	2004	1445 (w)	1378	1181	
TCNQ	2224	1545					
TCNQ	2182	2156	1505	1362	1210		
TCNQ ²⁻	2153	2107	1576	1501	1493	1296	1225

Tableau III-1: Nombres d'onde (cm⁻¹) du TCNQ et de ses espèces réduites

On peut remarquer que les pics du solvant n'interférent pas avec ceux du TCNQ.

En UV-visible, quelques travaux ont été réalisés⁸. Les pics correspondant à chaque espèce sont résumés dans le tableau III-2.

TCNQ						390					
TCNQ	860	760	670		420					220	
TCNQ ²⁻				500			330	270	240		210

Tableau III-2 : Longueurs d'onde (nm) du TCNQ et de ses espèces réduites

Les longueurs d'onde sur fond gris sont données à titre indicatif. Dans les conditions expérimentales où nous travaillons, nous ne pouvons observer que le domaine allant de 350 à 800 nm.

L'acétonitrile étant un solvant non coloré, aucun pic lui correspondant n'intervient dans ce domaine spectral. Il n'y a donc pas d'interférence.

2 - Résultats expérimentaux

2.a - Préparation des solutions

Comme les produits de réduction du TCNQ sont susceptibles de réagir avec l'oxygène, toutes les solutions sont préparées et introduites dans la cellule en boîte à gant. Celle-ci est sous atmosphère d'argon épuré permettant ainsi de maintenir le taux d'oxygène et d'humidité en dessous de 1 vpm.

Le solvant utilisé est l'acétonitrile anhydre vpm (Aldrich). Il est conservé sur tamis moléculaire (4Å) et entreposé dans la boîte à gant. L'électrolyte support utilisé est le TBAPF₆ (Fluka) qui est chauffé pendant 12h sous vide (10⁻⁵ Torr).

Les solutions sont préparées à une concentration de 10^{-2} M en TCNQ et de 0,1 M en TBAPF₆.

2.b - Tests électrochimiques

La première étape de ce travail a consisté à vérifier que la cellule de spectroélectrochimie possédait un bon fonctionnement électrochimique.

Ainsi, en analysant le voltammogramme obtenu pour le système TCNQ/ACN (Fig. III-3), la valeur de la position des vagues de réduction du TCNQ a été relevée à -0,20 V pour la première et -0,76 V pour la deuxième (*vs* Ag⁺/Ag). Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles trouvées dans la littérature qui sont de -0,18 V et -0,77 V respectivement (*vs* Ag⁺/Ag).

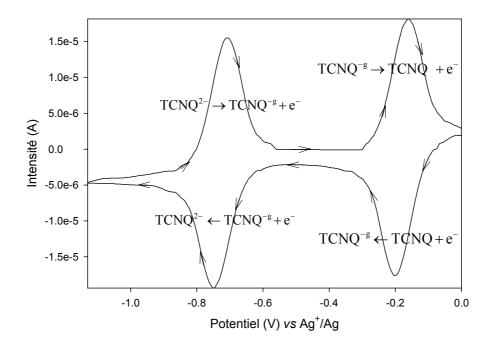


Fig. III-3: Voltammogramme du TCNQ à 5 mV/s

De plus, on peut constater qu'aucun autre pic n'apparaît en dehors des pics voltampérométriques des espèces réduites du TCNQ : ceci permet de confirmer les bonnes conditions de préparation (boîte à gant) et la bonne étanchéité de la cellule de spectroélectrochimie.

2.c - Résultats en spectroélectrochimie IRTF

Des expériences ont été réalisées dans les conditions précédemment décrites avec pour électrode de travail un disque de Pt de 5mm de diamètre, une épaisseur de solution de l'ordre de 100 µm, et une vitesse de balayage de 5 mV.s⁻¹.

Les spectroélectrogrammes obtenus sont présentés sur les figures III-4 et III-5, dont l'obtention a été décrite précédemmentⁱ. Sur le premier, représentant une partie de la gamme spectrale allant de 1100 à 1700 cm⁻¹, la variation d'absorbance a une valeur maximum de 0,2, ceci dans le but de pouvoir mieux identifier les pics observés dans cette zone. Sur le deuxième, représentant la partie allant de 2000 à 2300 cm⁻¹, la variation d'absorbance maximum est de 1.

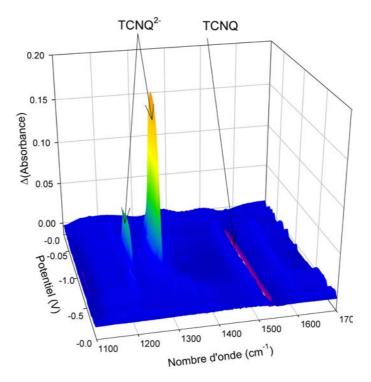


Fig. III-4 : Spectroélectrogramme du TCNQ obtenu en IRTF entre 1100 et 1700 cm⁻¹ (Zone de vibration des C=C)

ⁱ Part. B – Chap. II-§III-3

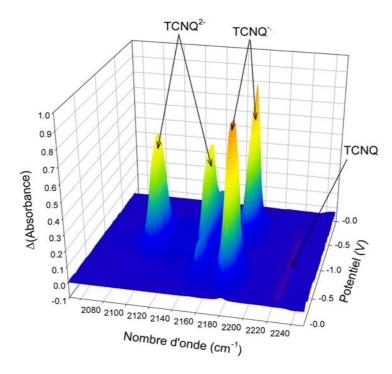


Fig. III-5 : Spectroélectrogramme du TCNQ obtenu en IRTF entre 2000 et 2300 cm⁻¹ (Zone de vibration des C≡N)

A partir de ces résultats, il est possible d'identifier les nombres d'onde auxquels absorbent les différentes espèces.

Tout d'abord, les pics négatifs observés à 1550 (Fig. III-4) et 2224 cm⁻¹ (Fig. III-5) correspondent à la disparition de l'espèce neutre présente au départ de l'expérience. En effet, au début du balayage cathodique, on peut observer des pics se former, rester constants tout au long, puis, vers les derniers potentiels, diminuer et disparaître.

Simultanément, des absorbances positives apparaissent, puis disparaissent. Ces pics traduisent la formation d'espèces au cours du processus électrochimique. En suivant les potentiels, on peut remarquer que, de 0 à -1 V, une première espèce se forme, correspondant à la première espèce réduite (TCNQ⁻), puis disparaît alors qu'une deuxième espèce apparaît : il s'agit de la formation de la deuxième espèce réduite (TCNQ²-). Lors du balayage retour, ce qui constitue la deuxième moitié du spectroélectrogramme suivant l'axe des potentiels, on peut observer à nouveau la formation des pics du TCNQ⁻ alors que les pics du TCNQ²- disparaissent, pour ensuite reformer l'espèce neutre vers la fin du balayage.

Afin de clairement identifier les nombres d'onde auxquels ces espèces absorbent, une coupe du spectroélectrogramme est réalisée aux potentiels de formation des espèces réduites obtenues lors du test électrochimique (Fig. III-6).

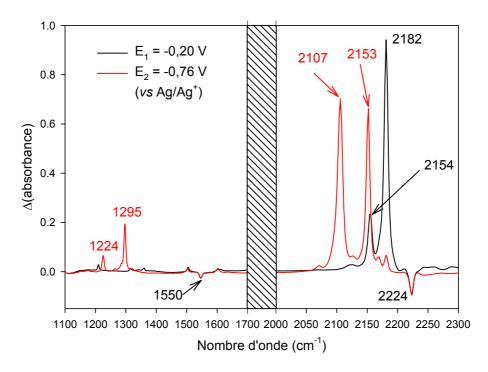


Fig. III-6 : Coupe du spectroélectrogramme aux potentiels de réduction du TCNQ

On peut alors clairement observer que:

- TCNQ absorbe à 2224 cm⁻¹ et à 1550 cm⁻¹,
- TCNQ⁻ absorbe à 2154 et à 2182 cm⁻¹,
- TCNQ²⁻ absorbe à 1224, 1295, 2107 et à 2153 cm⁻¹.

Sur la figure III-7(a), on peut observer les coupes du spectroélectrogramme à différents nombres d'onde cette fois-ci. On voit nettement que le pic négatif se forme en même temps que le pic du TCNQ⁻ et son absorbance reste constante pendant toute la période où le TCNQ est sous sa forme réduite. Ceci montre que la totalité du TCNQ a été consommée lors de la formation du TCNQ⁻. Ainsi la réaction de reproportionnation avec le TCNQ²⁻ ne peut avoir lieu : nous sommes bien en condition d'électrolyse totale.

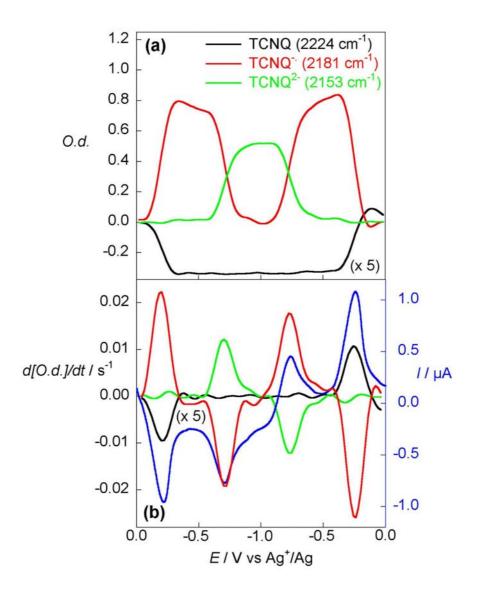


Fig. III-7 : Coupes du spectroélectrogramme(a) et Courbes i=f(t) et $\frac{dA}{dt}=f(t)$ (b)

D'autre part, il est possible de montrer et d'illustrer à travers de ces résultats, l'existence d'une corrélation entre l'absorbance et le courant.

En effet, sachant que le courant est une variation de la quantité d'électricité par rapport au temps (loi de Coulomb), que la quantité de charge est proportionnelle à la concentration (loi de Faraday) et que cette dernière est proportionnelle à l'absorbance (loi de Beer Lambert), il existe une correspondance entre l'évolution du courant et la dérivée de l'absorbance par rapport au temps (1).

$$i = \frac{dq}{dt} \propto \frac{dC}{dt} \propto \frac{dA}{dt} \quad (1)$$

Ainsi en traçant sur un même graphe (Fig. III-7(b)) les courbes i=f(t) et $\frac{dA}{dt}=f(t)$, on peut remarquer que des pics viennent en correspondance. En effet, la dérivée de l'absorbance à 2224 cm⁻¹ forme un pic qui disparaît avec la formation du premier pic du voltammogramme. Ceci confirme que le pic qui absorbe à 2224 cm⁻¹ est bien l'espèce neutre. La dérivée de l'absorbance à 2181 cm⁻¹ forme un pic qui correspond au premier pic du voltammogramme et un deuxième dans l'autre sens qui correspond au deuxième pic du voltammogramme. Ainsi le premier correspond à la formation du radical anion lors de la première réduction et le deuxième à la disparition du radical anion lors de la deuxième réduction. A 2181 cm⁻¹, c'est bien le radical anion qui absorbe. La même analyse peut être faite pour le dianion qui absorbe à 2153 cm⁻¹ : la dérivée de l'absorbance forme un pic positif simultanément à la formation du deuxième pic de la dérivée du courant, puis un pic négatif au premier pic de retour du voltammogramme.

Ainsi, nous avons pu observer que les signaux obtenus en spectroélectrochimie IR « in situ » correspondaient à ceux trouvés dans la littérature. Ceci montre que la cellule élaborée fonctionne correctement dans le cadre de mesures par spectroélectrochimie IR. De plus, la correspondance qui existe entre i=f(t) et $\frac{dA}{dt}=f(t)$ montre l'intérêt de pouvoir réaliser des mesures « in situ », notamment dans le cas de processus plus complexes. Il est important de vérifier maintenant que cette cellule est aussi utilisable en UV-visible.

2.d - Résultats en spectroélectrochimie UV-visible

La cellule a été conçue de manière à être utilisable en IR mais aussi en UV-visible. C'est pourquoi que des mesures ont été réalisées, dans les mêmes conditions expérimentales, en spectroélectrochimie UV-visible sur l'OMA. L'électrochimie restant la même, seuls les résultats spectroscopiques sont présentés ici.

Sur le spectroélectrogramme obtenu (Fig. III-8), on peut observer la formation et la disparition de pics d'absorbance positive (formation des espèces réduites) et négative (disparition de l'espèce neutre).

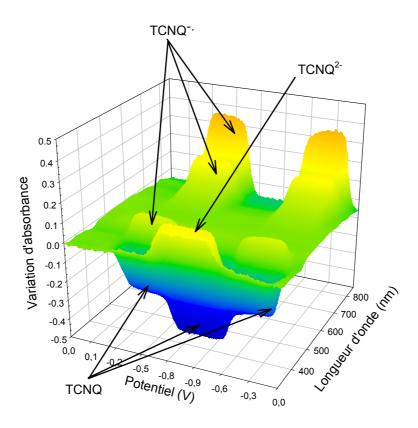


Fig. III-8 : Spectroélectrogramme du TCNQ obtenu en UV-visible

Concernant le pic négatif de l'espèce neutre, on peut constater que la variation d'absorbance diminue encore plus lors de la formation du TCNQ²⁻ ce qui pourrait signifier qu'on consomme encore du TCNQ et donc que nous ne sommes pas en condition d'électrolyse totale comme nous l'avons montré en spectroélectrochimie IR. En fait, il faut se rendre compte qu'en UV-visible les pics ont une forme plus large que dans le cas de l'IR. Par conséquent, si deux pics sont assez proches l'un de l'autre il sera difficile de bien les distinguer. C'est pourquoi bon nombre d'utilisateurs de spectroscopie UV-visible réalisent une déconvolution pour le traitement de leurs spectres afin de pouvoir extraire tous les pics.

Si on se réfère au tableau III-2 répertoriant les longueurs d'onde trouvées dans la littérature pour le TCNQ et ces espèces réduites, on peut constater que dans le domaine situé entre 330 et 420 nm les trois espèces absorbent : le TCNQ à 390 nm, le TCNQ⁻ à 420 nm et le TCNQ²⁻ à 330 nm. Il est donc fort probable que ces pics viennent se confondre plus ou moins et que lorsqu'on effectue la soustraction du spectre de référence lors du traitement des données, une « moyenne » de la variation d'absorbance de deux pics est obtenue.

Pour mieux analyser ce spectroélectrogramme, des coupes sont réalisées aux potentiels de réduction (Fig. III-9).

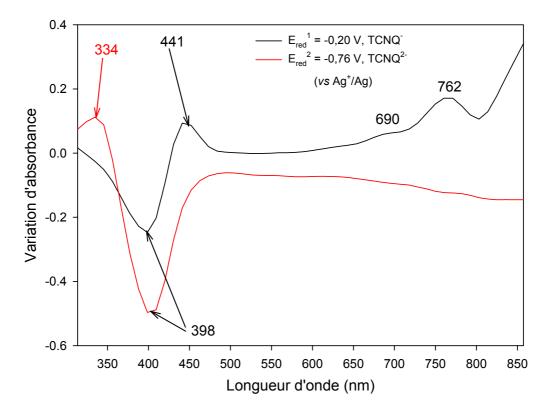


Fig. III-9 : Coupe du spectroélectrogramme UV-visible

Les valeurs des nombres d'onde auxquelles les diverses espèces du TCNQ absorbent sont les suivantes :

• TCNQ: 398 nm (absorbance négative = disparition de l'espèce neutre),

• TCNQ⁻: 441, 690, 762, et un pic se forme au dessus de 850 nm (limite de l'OMA),

• TCNQ²⁻: 334 nm.

On peut constater que le pic négatif du TCNQ neutre est observé à 398 nm, valeur proche de celle trouvée dans la littérature (390 nm). Par contre, celle obtenue pour le radical anion à 441 nm est plus éloignée de la valeur de la littérature (420 nm). Il se pourrait donc que le pic observé à 441 nm soit en fait la queue d'un pic dont le maximum se situerait à une longueur d'onde plus faible (vers 420 nm). Le pic du dianion est observé à 334 nm, ce qui est très proche de la valeur trouvée dans la littérature (330 nm). La superposition de ces divers pics, positifs et négatifs, expliquerait alors le décalage entre nos valeurs de maxima et celles rapportées dans la littérature.

Par contre deux pics semblent ne pas apparaître ou très faiblement : le pic situé à 690 nm pour le radical anion est à peine perceptible (vu dans la littérature à 670 nm) et celui du dianion, trouvé dans la littérature à 500 nm, n'est pas observé ici.

D'autre part, nous avons pu établir la correspondance entre i=f(t) et $\frac{dA}{dt}=f(t)$ (Fig. III-10) comme cela a été réalisé en IR puisque ce sont les mêmes lois qui interviennent.

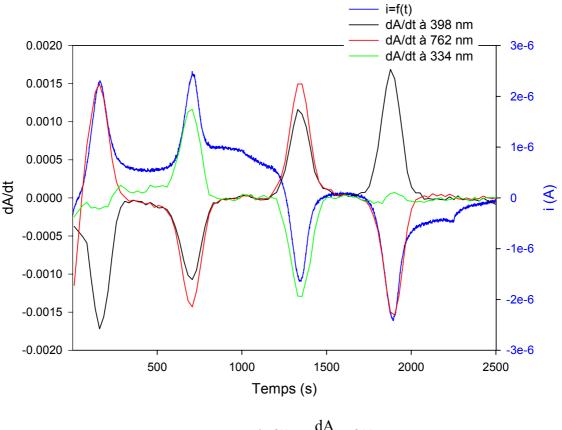


Fig. III-10: i=f(t) et $\frac{dA}{dt} = f(t)$

De même qu'en IR, il est possible d'obtenir des correspondances entre les pics du voltammogramme et la dérivée de l'absorbance aux longueurs d'onde auxquelles absorbent les espèces réduites.

Ceci permet de conclure que la cellule de spectroélectrochimie testée en IR est également utilisable en UV-visible dans des conditions expérimentales comparables. Nous avons montré que la correspondance entre le courant i et la dérivée de l'absorbance par rapport au temps est applicable dans les deux cas. Néanmoins, nous avons pu constater que l'UV-visible présentait un désavantage par rapport à l'IR dans le sens où les pics peuvent être larges et, dans le cas de systèmes complexes avec des absorbances proches les unes des autres, cela ne permettrait pas d'identifier clairement les espèces produites au cours du processus électrochimique.

Au travers des différentes expériences réalisées sur le TCNQ, nous avons montré que la cellule de spectroélectrochimie élaborée au laboratoire et présentée au début de ce chapitre est

parfaitement utilisable en IR et en UV-visible : elle est étanche et permet de travailler en condition d'électrolyse totale. De plus, après traitement des données, il est possible d'établir une correspondance entre l'électrochimie (i=f(t)) et la spectroscopie ($\frac{dA}{dt}$ = f(t)) et il est même possible de reconstituer les voltammogrammes à l'aide des spectres. Ceci est très utile pour l'identification des phénomènes électrochimiques et dans la résolution de mécanismes réactionnels.

L'énorme avantage qu'apporte cette nouvelle cellule par rapport aux précédentes est la possibilité de l'utiliser en IR, technique spectroscopique bien appropriée pour comprendre les modifications structurales engendrées par l'électrochimie. L'étude UV-visible, importante également, viendra en complément, d'autant plus que les expériences pourront être réalisées dans des conditions identiques.

La spectroélectrochimie « *in situ* » constitue donc un bon outil pour comprendre les phénomènes électrochimiques.

Au cours de notre travail, nous avons utilisé la modélisation par DFT afin de pouvoir analyser de manière plus fiable ce qui se produit au cours des processus étudiés. Cette technique est présentée dans le chapitre suivant.

(c) M.R. Suchanski, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 250

¹ T. M. Vess, D. W. Wertz, J. Electroanal. Chem., 1991, 313, 81

² E. Levillain, A. Demortier, J. P. Lelieur, J. Electroanal. Chem., 1995, 394, 205

³ V. Bellec, M. G. DeBacker, E. Levillain, F. X. Sauvage, B. Sombret, C. Wartelle, *Electrochem. Commun.*, **2001**, 3, 483

⁴ G. N. Kamau, J. F. Rusling, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1990, 292, 187

⁵ (a) C. Amatore, F. Bonhomme, J. L. Bruneel, L. Servant, L. Thouin, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 235

⁽b) C. Amatore, F. Bonhomme, J. L. Bruneel, L. Servant, L. Thouin, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 484, 1

⁶ S. B. Khoo, J. K. Foley, S. Pons, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1986, 215, 273

⁷ (a) D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 4034

⁽b) M. R. Suchanski, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 250

⁸ (a) P. W. Kenny, T. H. Jozefiak, L. L. Miller, J. Org. Chem., 1988, 53, 5007

⁽b) H. T. Jonkman, J. Kommandeur, Chem. Phys. Lett., 1972, 15, 496

Chap. IV – Modélisation par DFT

Ces dernières années, la modélisation moléculaire est devenue un outil d'analyse à part entière. En effet, le développement des logiciels et surtout l'augmentation de la puissance des ordinateurs permettent de réaliser des modélisations complexes autrefois réservées aux très gros centres de calculs. Les calculs de chimie théorique constituent un bon outil qui vient compléter les techniques expérimentales permettant de mieux comprendre et d'analyser les phénomènes physicochimiques en apportant des informations théoriques sur la structure et sur la réactivité des molécules.

Ce chapitre traitera de la modélisation moléculaire en présentant de manière générale les méthodes existantes et en insistant plus particulièrement sur celle que nous avons utilisée. Nous n'exposerons pas ici toutes les équations régissant les méthodes de calcul mais nous expliquerons de manière générale les éléments qui se trouvent derrière les différents termes employés.

Le principe essentiel sur lequel repose la chimie théorique ou « quantique » est la résolution de l'équation de Schrödinger¹ à plusieurs électrons, qui traduit les interactions entre particules, électrons et noyaux. Elle s'exprime de la manière suivante :

 $\hat{H}\psi = E\psi$ (1) avec \hat{H} = opérateur Hamiltonien, qui se compose d'un terme d'énergie cinétique (T) et d'un terme d'énergie potentiel (V), E = Energie de la molécule, ψ = fonction d'onde.

La résolution de l'équation restitue les valeurs de l'énergie, des fonctions d'onde et des autres propriétés d'une molécule. Elle peut être résolue directement par le calcul pour un système à un électron, mais au delà, il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques, les interactions à prendre en compte ne permettant plus une solution analytique exacte.

Il existe donc différents types de méthodes qui reposent sur diverses approximations mathématiques qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Leur développement se fait toujours dans un souci de conformité avec la réalité mais aussi dans le but de réduire le coût en temps de calcul. Elles reposent toutes sur l'approximation de Born-Oppenheimer qui consiste à séparer la contribution du mouvement des noyaux de celui des électrons. On peut les classer en trois grands groupes :

- les méthodes *ab initio* où toutes les intégrales mettant en jeu des électrons sont calculées,
- les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...) ont été mises au point pour réduire les temps de calcul en utilisant l'approximation appelée Zero Differential Overlap (ZDO) dans laquelle on néglige tous les produits de fonction de base dépendant des mêmes coordonnées électroniques pour les orbitales atomiques situées sur des atomes différents. Ces méthodes utilisent des paramètres déduits des données expérimentales pour la simplification du calcul,
- les méthodes de fonctionnelle de densité (ou Density Functional Theory, DFT) sont assez récentes et se rapprochent de la méthode Hartree-Fock qui est la méthode *ab initio* la moins coûteuse en temps de calcul.

Dans ce travail, nous avons utilisé une des méthodes **DFT**, connue pour bien décrire les spectres de vibrations, et dont nous allons expliquer le principe dans la partie suivante.

I - La fonctionnelle de densité

Elle utilise une approche conceptuelle différente de la méthode Hartree-Fock. La méthode Hartree-Fock décrit les interactions qu'exercent, sur un électron, tous les noyaux et les autres électrons du système en utilisant un potentiel moyen. La DFT considère le système d'électrons dans son ensemble.

Dans les années 1920, les travaux de recherche menés dans le domaine de la mécanique quantique ont permis d'élaborer des méthodes de modélisation basées sur la fonctionnelle de densité : elles reposent notamment sur le modèle de Thomas-Fermi-Dirac et du travail de recherche de Slater réalisé dans les années 1950. Ces méthodes vont évoluer fortement en 1964, lorsque Hohenberg et Kohn² démontrent que l'énergie d'une molécule à l'état fondamental, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques moléculaires sont déterminées uniquement par la densité électronique (ρ) qui est une fonction de trois variables. Ainsi l'énergie de l'état fondamental E_0 est une fonction de ρ d'où le terme de fonctionnelle : $E_0[\rho]$.

Les méthodes DFT, reposant donc sur le théorème de Hohenberg-Kohn, utilisent des fonctionnelles qui séparent l'énergie électronique d'une molécule en différents termes :

Partie B - Chap. IV - Modélisation par DFT

$$E = E_T + E_V + E_J + E_{XC}$$
 (2)

avec E_T: terme représentant l'énergie cinétique dû au mouvement des électrons,

 E_V : terme décrivant l'énergie potentielle de l'attraction noyaux électrons et la répulsion entre les paires de noyaux,

E_J: terme correspondant à la répulsion entre les électrons,

E_{XC} : terme dit d'échange corrélation incluant les interactions électrons-électrons restantes.

Tous les termes qui composent l'énergie peuvent être exprimés en fonction de la densité électronique $\rho(x, y, z)$ sauf la partie représentant la répulsion noyau-noyau. L'équation de répulsion E_J entre deux électrons 1 et 2 est donnée par l'expression suivante :

$$E_{J} = \frac{1}{2} \iint \rho(r_{12})^{-1} \rho(r_{2})^{-1} \rho(r_{2}) dr_{1}^{r} dr_{2}^{r}$$
 (3)

La somme des trois premiers termes ($E_T + E_V + E_J$) correspond à l'énergie classique de la distribution de charge. Le terme E_{XC} représente tous les termes restants qui composent l'énergie totale de la molécule, c'est-à-dire l'énergie d'échange provenant de la fonction d'onde et la corrélation dynamique due aux mouvements individuels des électrons. E_{XC} s'exprime de la manière suivante :

$$E_{XC}(\rho) = \int f(\rho_{\alpha}(\mathbf{r}^{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r}^{r}), \nabla \rho_{\alpha}(\mathbf{r}^{r}), \nabla \rho_{\beta}(\mathbf{r}^{r})) d\mathbf{r}^{r} (4)$$

où f est une fonction de la densité de spin α (ρ_{α}), de la densité de spin β (ρ_{β}) et de ses gradients, et ρ désigne la densité électronique totale $\rho_{\alpha}+\rho_{\beta}$. L'expression de E_{XC} , qui est une fonctionnelle de ρ , peut être décomposée en deux parties :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho)$$
 (5)

avec $E_X(\rho)$: terme correspondant à l'énergie d'échange,

 $E_{C}(\rho)$: terme correspondant à la corrélation dynamique.

En DFT, il existe deux types de fonctionnelles : les fonctionnelles locales qui dépendent uniquement de la densité électronique ρ (méthodes LDA pour Local Density Approximation) et les fonctionnelles non locales qui dépendent à la fois de la densité électronique ρ et de son gradient $\nabla \rho$ (méthodes GGA pour Generalized Gradient Approximation).

Cependant, ces différentes méthodes comportant encore des faiblesses, un certain nombre d'auteurs ont pu apporter des améliorations comme par exemple Becke en 1988, pour la fonctionnelle d'échange, et Perdew et Wang, en 1981 pour la fonctionnelle de corrélation. Ces méthodes améliorées permettent d'obtenir de très bons résultats et elles sont nommées par les

initiales de leur auteur : la fonctionnelle d'échange B pour Becke, la fonctionnelle de corrélation PW pour Perdew et Wang. Les méthodes de DFT utilisées sont en fait des méthodes qui associent à la fois une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation d'où le nom de fonctionnelle de corrélation-échange. Il s'agit alors de méthodes de DFT pures.

Les méthodes de DFT dites fonctionnelles hybrides correspondent à des calculs autocohérents de Kohn-Sham qui sont réalisés d'une manière itérative comparable aux calculs SCF (Self-Consistent Field, méthode itérative permettant d'obtenir, à la convergence, l'énergie minimum et les orbitales occupées et virtuelles). Récemment, Becke a formulé des fonctionnelles qui incluent un mélange de termes d'échange Hartree-Fock et DFT avec une corrélation DFT, définissant conceptuellement $E_{\rm XC}$ de la manière suivante :

$$E_{xc}^{\text{hybride}} = C^{\text{HF}} E_{x}^{\text{HF}} + C^{\text{DFT}} E_{xc}^{\text{DFT}} \quad (6)$$

Nous pouvons citer par exemple la fonctionnelle B3LYP³, qui combine une fonctionelle d'échange de Becke avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr, ou encore la fonctionnelle B3P86⁴, qui utilise la fonctionnelle de corrélation de Perdrew 86.

Nous allons voir maintenant le descriptif des calculs qui ont été réalisés dans le cadre de l'étude sur le TTF, le TMT-TTF et l'éther-couronne dérivé du TMT-TTFⁱ.

II - Procédure de calcul

Pour réaliser ces calculs, nous avons utilisé le logiciel⁵ GAUSSIAN 98, version A.7 sur des stations de travail SGI Origin 2000 et IBM RS/6000.

Les optimisations géométriques et les calculs de spectres IR ont été réalisés en utilisant une fonction d'échange-corrélation B3P86 à trois paramètres de Becke⁶ avec un ensemble de base 6-31G**⁷. Un ensemble de bases permet de réaliser la représentation mathématique des orbitales moléculaires du système. Dans le cas de la 6-31G**, le nombre d'orbitales atomiques considérées pour le calcul de la densité est supérieur à celui nécessaire pour placer tous les électrons (ensemble de bases minimal), ce qui permet de réaliser une meilleure distribution des électrons. Ceci concerne les molécules composées d'atomes qui se trouvent dans les trois premières lignes de la classification périodique : de H à Ar. Dans l'ensemble de bases 6-31G**, chaque orbitale atomique de valence (H : 1s, C : 2s et 2p, S : 3s et 3p) est représenté par deux fonctions exprimées comme une

ⁱ Part. A – Chap. II et III

combinaison de 3 fonctions gaussiennes et 1 fonction gaussienne, respectivement. Les orbitales atomiques restantes sont représentées par une seule fonction composée de 6 gaussiennes. En plus, des fonctions de polarisation (3 fonctions p pour l'hydrogène et 6 fonctions d pour le carbone et les autres atomes), qui ont une valeur du nombre quantique m₁ supérieure d'une unité à celle de la dernière orbital atomique occupée, sont ajoutées pour mieux distribuer la densité électronique. La méthode DFT-B3P86 est reconnue pour fournir des géométries d'équilibre et des fréquences de vibrations de composés contenant des atomes de soufre en bon accord avec les données expérimentales⁸, ce qui convient parfaitement à notre étude étant donné que le TTF et ses dérivés contiennent de nombreux atomes de soufre. Dans le cas de radicaux cations, ceux-ci sont considérés comme des systèmes à couche ouverte et donc les calculs sont réalisés en utilisant des fonctions d'onde DFT à spin non restreint (UB3P86).

La première étape du calcul consiste à trouver la bonne géométrie de la molécule, correspondant à l'énergie la plus stable. Pour cela, nous traçons la géométrie la plus probable par l'intermédiaire du Logiciel Molden-4⁹. Il est alors possible d'obtenir la matrice Z, qui contient les coordonnées de tous les atomes, et d'utiliser ces coordonnées dans le fichier d'entrée de Gaussian98. Ensuite, après indication de la méthode et du jeu de base choisis, le calcul commence. Tout d'abord, les intégrales sont calculées, puis les orbitales moléculaires de départ. C'est alors que les cycles de calculs commencent (Fig. IV-1) :

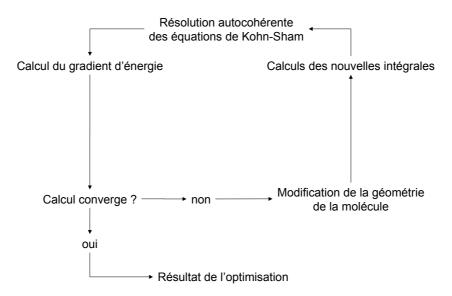


Fig. IV-1 : Calcul cyclique pour l'optimisation géométrique

Ainsi, au fur et à mesure des cycles de calcul, la valeur de l'énergie tend vers un minimum (Fig. IV-2).

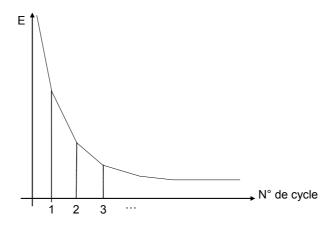


Fig. IV-2 : Variation de l'énergie électronique au cours du processus d'optimisation de la géométrie moléculaire

A partir de cette géométrie, il est possible de calculer les fréquences harmoniques des modes normaux de vibration en faisant intervenir la dérivée seconde de l'énergie $\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j}$, où q_i et q_j correspondent aux déplacements des atomes en coordonnées cartésiennes, calculées aux positions d'équilibre des atomes.

Après obtention du résultat, un facteur de correction de 0,96 est appliqué à toutes les fréquences de vibration, ce qui permet d'introduire de manière artificielle la contribution de l'anharmonicité comme suggéré par Scott et Radom¹⁰. Les spectres IR calculés sont obtenus par convolution des fréquences avec des gaussiennes de 10 cm⁻¹ de largeur à mi-hauteur. La hauteur des gaussiennes est déterminée à partir des intensités calculées pour les modes normaux actifs en IR.

Le logiciel Molden permet, à l'aide du fichier obtenu après le calcul, de visualiser les modes de vibration ainsi que la topologie (composition d'orbitales atomiques) des orbitales moléculaires.

Ainsi, la modélisation nous permet d'obtenir la géométrie des molécules (conformation, longueurs de liaison, ...), la forme des orbitales moléculaires (charges atomiques), mais également de pouvoir reconstituer les spectres infrarouge en ayant accès aux types de vibrations associées. Les informations théoriques rendent l'interprétation des résultats expérimentaux plus aisée.

¹ J. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sens, Chichester, 2001

² P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864

³ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 1372

⁴ J. P. Perdrew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 822

⁵ M. J.Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Manayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998

- (b) P. M. Viruela, R. Viruela, E. Ortí, J.-L. Brédas, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 1360
- (c) R. Liu, X. Zhou, H. Kasmai, Spectrochim. Acta A, 1997, 53, 1241
- (d) J. A. Altmann, N. C. Handy, V. E. Ingamells, Mol. Phys. 1997, 92, 339

⁶ J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 822

⁷ M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654

⁸ (a) J. Casado, L. Miller, K. R. Mann, T. M. Pappenfus, Y. Kanemitsu, E. Ortí, P. M. Viruela, R. Pou-Amérigo, V. Hernández, J. López-Navarrete, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 3872

⁹ G. Schaftenaar, J. H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **2000**, 14, 123

¹⁰ A. P. Scott, L. Radom, J. Phys. Chem., **1996**, 100, 16502

Annexe

Synthèse du TMT-TTF et de son dérivé éther-couronne

Le TTF est un produit commercial et il est donc possible de l'obtenir en quantité raisonnable à faible coût. Par contre les produits dérivés que nous avons utilisé dans les différentes études présentées dans la partie A ont été synthétisés au laboratoire IMMO à l'Université d'Angers. Les synthèses sont assez longues à réaliser et certains rendements peu élevés. Nous n'avons disposé que de faibles quantités de produit (entre 50 mg et 100 mg pour chaque composé) rendant les conditions de travail encore plus délicates.

I - Synthèse du TMT-TTF

La synthèse de dérivés TTF ne consiste pas simplement à greffer les fonctions désirées directement sur le TTF lui-même. Bien au contraire, la synthèse de ces composés se déroule en différentes étapes, plus ou moins longues et avec des rendements souvent faibles.

La première étape consiste à former les 2 motifs 1,3 dithioles (2-(thio)oxo-1,3-dithiole) qui composent le noyau TTF (Fig. V-1). Cette réaction se fait avec un rendement de 90%.

Na/CS₂/DMF/Et₄N+Cl-/ZnCl₂/NH₃

$$\begin{cases} S \longrightarrow S \\ S \longrightarrow S \end{cases} Zn \longrightarrow S \\ S \longrightarrow S \end{cases} S \longrightarrow S \begin{cases} \left(Et_4N^+\right)_2 \\ S \longrightarrow S \end{bmatrix} \left(Et_4N^+\right)_2 \end{cases}$$

Fig. V-1: Etape n°1

$$\begin{cases}
S & S \\
S & S
\end{cases} & S \\
S & S
\end{cases} & S \\
S & S
\end{cases} \left(Et_4N^+\right)_2$$

Fig. V-2 : Attaque nucléophile

Ensuite par attaque nucléophile (Fig. V-2) de quatre unités d'un dérivé halogéné du type R-X choisi pour la fonction (R) qu'il apportera, on forme les 2 moitiés d'un premier dérivé du TTF (Fig. V-3). On obtient alors un 4,5-bis(R)-1,3dithiole-2-thione avec un rendement de 75%.

$$\begin{cases}
S \longrightarrow S \\
S \longrightarrow S
\end{cases}$$

$$S \longrightarrow S$$

$$S \longrightarrow S$$

$$S \longrightarrow S$$

$$S \longrightarrow S \longrightarrow S$$

$$S \longrightarrow$$

Fig. V-3: Etape n°2

L'étape qui suit consiste à assembler les deux entités. Pour cela, on réalise une réaction avec du triéthylphosphite (P(OCH₃)₃) (Fig. V-4).

Fig. V-4: Etape n°3

Dans le cas où le dérivé halogéné est CH₃-X, on obtient alors le TMT-TTF avec un rendement global de 75%.

II - Synthèse de la couronne

Parmi les dérivés éthers-couronnes du TTF décrits au cours de ces vingt dernières années, aucun ne satisfaisait complètement les critères requis pour être une « éponge redox à cations métalliques » réellement efficace. En effet, certains manifestent une faible capacité à former des liaisons métalliques, ou d'autres encore laisse apparaître aucune modification des propriétés électrochimique (déplacement de la première vague d'oxydation) même en présence de grandes quantités de cations métalliques montrant un défaut de « communication » entre le site redox et le ligand greffé¹.

Le Derf *et al.*² ont donc entrepris en 1995 la synthèse d'un dérivé éther-couronne du TMT-TTF qui est un très bon complexant du Ba²⁺ (constante de complexation : 1,6x10⁴ mol⁻¹.L) avec en plus la propriété de pouvoir expulser le cation métallique lorsqu'on forme de manière électrochimique le dication.

Le choix du positionnement de la couronne par rapport à l'unité TTF s'est fait le long du grand axe du noyau TTF, autrement dit dans le sens de la liaison S₂C=CS₂ centrale. En effet, des mesures spectroscopiques sur le TTF³ ont montré que les coefficients de l'HOMO étaient les plus forts pour ce groupement. Le cation métallique pourra ainsi être piégé par la chaîne polyétheroxyde mais il pourra aussi subir l'action des soufres du noyau TTF, et ce de manière optimale. La longueur de la chaîne polyétheroxyde a été choisie pour permettre d'adapter la taille de la cage au diamètre des ions qu'on souhaite complexer.

La synthèse de l'éther-couronne nécessite des étapes supplémentaires à celles décrites précédemment. Tout d'abord, il est nécessaire d'obtenir le 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3dithiole-2-thione, représenté figure V-5, en utilisant du 3-bromopropionitrile (Br-(CH₂)₂-C≡N) comme dérivé halogéné au cours de l'étape n°2 (Fig. V-3) (rendement : 90%).

$$S = \begin{cases} S & C \equiv N \\ S & C \equiv N \end{cases}$$

Fig. V-5: le bis-cyanoethylsulfanyl-1,3-dithiole

Après, la suite de réactions, présentée sur la figure V-6, a lieu dans le but d'obtenir le composé sur lequel on viendra greffer la chaîne polyétheroxyde :

Fig. V-6: Obtention du 2,6-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-3,7-bis(méthylsulfanyl)tétrathiafulvalène

Cette étape se réalise avec un rendement de 70%.

A partir du dernier composé obtenu, il est possible de synthétiser l'éther-couronne en le faisant réagir avec le ω-diiodopentaéthylèneglycol (Fig. V-7).

$$_{N \equiv C}$$
 $_{S}$ $_{S$

Fig. V-7 : Obtention de l'éther-couronne dérivé du TTF

Cette étape délicate est réalisée avec un rendement au maximum égal à 55%.

Pour avoir les détails des protocoles énumérés ici, on peut se référencer à la thèse de Franck Le Derf de l'Université d'Angers et de l'Universidad de Zaragoza (Espagne) soutenue le 21 septembre 1998 : « Macrocycles complexants électrochimiquement commandables incorporant l'unité tétrathiafulvalène ».

¹ (a) T.K. Hansen, T. Jørgensen, P.C. Stein, J. Becher, J. Org. Chem., 1992, 57, 6403

⁽b) R. Dieing, V. Morisson, A.J. Moore, M. Golden-Saviron, I.K. Lednev, R.E. Hester, J.N. Moore, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.*, **1996**, 2, 1587

- (c) T.K. Hansen, T. Jørgensen, F. Jensen, P.H. Thygesen, K. Christiansen, M.B. Hursthouse, M.E. Harman, M. Malik, B. Girmay, A.E. Underhill, M. Begtrup, J.D. Kilburn, K. Belmore, P. Roespstorff, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1359
 - (d) C. Wang, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.K. Howard, Chem. Eur. J., 1997, 3, 1679
- ² F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6096

³ J.P. Lowe, J. Am. Chem. Soc., **1980**, 102, 1262