



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



Université de Tébessa  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de Fin d'Études Pour l'Obtention  
du Diplôme de Master  
Option : Chimie organique et matériaux organiques

## Thème :

**Nouveaux systèmes conjugués donneur-  
 $\pi$ - accepteur : synthèse caractérisation  
électrochimique et optique**

Présenté par :

*AOUACHRIA chaima*

Devant le jury de soutenance :

<b>HARKATI Ibrahim</b>	M.C.A	U.Tébessa	Président
<b>ZITOUNI Amel</b>	M.A.A	U.Tébessa	Rapporteur
<b>BOUMADJOUT Mariem</b>	M.A.A	U.Tébessa	Examineur

Promotion 2017

# المخلص

خلال السنوات الأخيرة عرفت الأنظمة المانحة والمستقبلة اهتماما متزايدا، وهذا راجع للتفاعل الإلكتروني بين الوسيطين لأنه عامل أساسي في تطوير مواد جزيئية جديدة متعددة الوظائف.

العمل المقدم في هذه المذكرة يخص تركيب ودراسة الخصائص الكهروضوئية لمستقبلات جديدة مصممة لتطبيقات مختلفة خاصة في مجال البصريات.

للوصول للجزيئات المستهدفة قمنا في بادئ الأمر بتحضير مختلف الوسائط، بعدها قمنا باستعمال طريقة التكتيف، بين جزيء الالدهيد لجزيء التتراثيا فلفلان كمجموعة وظيفية مع هيدرازين تجاري.

مميزات هذه المستقبلات تم دراستها بواسطة التقنيات الطيفية المناسبة : المطيافية تحت الحمراء، الرنين النووي المغناطيسي والمطيافية فوق البنفسجية

الخاصية المانحة للإلكترونات لهذه الجزيئات تم التأكد منها عن طريق التقنيات الكهروكيميائية مثل الفولتمتري الحلقي

في دراسة مبدئية، تم استعمال طريقة المطيافية فوق البنفسجية لتحديد كفاءة هذه الجزيئات، للكشف عن الايونات. أكدت هذه الأخيرة على ان هذه الهياكل الجزيئية لها القدرة على الكشف مع انتقائية أفضل لأيون الفلوريد.

الكلمات المفتاحية: رباعي الثيا فلفلان. مستقبل. التعرف الجزيئي. خصائص بصرية. هيدرازون. فلوريد. المعايير بالمطيافية تحت الحمراء.

# Abstract

Donor-acceptor systems have gained increasing interest in recent years. Because the electronic interaction between the two partners is an essential parameter for the development of new multifunctional molecular materials.

The work presented in this manuscript concerns the synthesis, the characterization and study of the electro-optical properties of new receptors designed for various applications, in particular in the field of optics.

Access to our targeted molecules requires, initially, the preparation of key intermediates. Then, a condensation between an aldehyde function grafted onto the TTF unit and a commercial hydrazine was carried out.

These receptors are characterized by the appropriate spectroscopic methods: IR, NMR<sup>1H</sup> and UV-Visible. A reversible oxydoreduction process has been detected by cyclic voltammetry.

A preliminary study of spectroscopic ion recognition was also carried out. These molecular architectures show efficiency in detecting anions with better selectivity for the fluoride anion.

**Keywords:** TTF, Receptor, Molecular recognition, Optical property, Hydrazone, Fluoride, Titration UV-visible.

# Résumé

Les systèmes donneur-accepteur suscitent un intérêt croissant ces dernières années. Car l'interaction électronique entre les deux partenaires est un paramètre essentiel pour l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaire multifonctionnels.

Le travail présenté dans ce manuscrit porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés électro-optiques de nouveaux récepteurs conçus pour des applications variées en particulier dans le domaine de l'optique.

L'accès à nos molécules visées nécessite, dans un premier temps, la préparation des intermédiaires clés. Ensuite une condensation entre une fonction aldéhyde greffée sur l'unité TTF et une hydrazine commerciale a été réalisée.

Ces récepteurs ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques adéquates : IR, RMN<sup>1</sup>H et UV-Visible. Un processus d'oxydo-réduction réversible a été détecté par voltammétrie cyclique.

Une étude préliminaire de reconnaissance des ions par voie spectroscopique également été réalisée. Ces architectures moléculaires montrent une efficacité de détecter des anions avec une meilleure sélectivité pour l'anion fluorure.

**Mots clé :** Tétrathiafulvalène (TTF), Récepteur, Reconnaissance moléculaire, Propriété optique, Hydrazone, Fluorure, Titration UV-visible.

# Dédicace

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...  
Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,  
L'amour, le respect, la reconnaissance...  
Aussi, c'est tout simplement que*

*Je dédie ce Travail....  
À MES CHERS PARENTS*

*Laid, Aicha.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et  
ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon  
instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez  
depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne  
toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le  
fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai  
jamais assez.*

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et  
faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

*A MON GRAND-PERE ET MA GRANDE MERE.*

*Abed Allah, Khaira.*

*A MES CHERS FRERES ET SOEURS*

*Wafa, Nawal, Mohammed, Firas, ISRA, Abdo.*

*À MES CHERS ONCLE, TANTE,*

*YOUCEF, SAMIRA*

*À MES CHERS ONCLES, TANTES, LEURS EPOUX ET  
EPOUSES.*

*A MES CHERS COUSINS ET COUSINES.*

*À MES AMIS DE TOUJOURS.*

*Amira, Leila, Houda, , Bassma, Mohammed, Hamza.*

*À MES COLLEGUES.*

*À TOUTES LES PERSONNES QUI ONT PARTICIPÉ A  
L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL À TOUS CEUX QUE J'AI  
OMIS DE CITER.*

*A MADAME SOUDANI KOWTHER*

*CHAIMA BOUACHRIA*

# Remerciements

*Premièrement et dernièrement, tout le remerciement à Dieu qui nous a donné la patience, le courage et la force pour réaliser ce travail.*

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

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

*Je remercie vivement Monsieur HARKATI IBRAHIM du grand honneur, qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury. Mes remerciements particuliers vont à Mme BOUMADJOUT MARIEM du grand honneur que vous me faites en siégeant dans le jury, je lui remercie pour ses précieuses aides et sa gentillesse.*

*Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation au cours de mes années universitaires.*

*Je tiens à remercier, Monsieur HLAÏMIA ABDELATIF pour son aide et ces collaborations.*

*Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour leurs aides et leurs amitiés.*

# Sommaire



# Table de matières

➤ INTRODUCTION.....	1
---------------------	---

## *Chapitre 1: Les systèmes donneurs-accepteurs*

<b>I.</b>	<b>Le tétrathiafulvalène, présentation générale.....</b>	<b>3</b>
<b>II.</b>	<b>Les matériaux cristallins à base de TTF.....</b>	<b>4</b>
	1) Les complexes de transfert de charge (CTC).....	4
	2) Les sels d'ions radicaux (SIR).....	5
<b>III.</b>	<b>Domaines d'application du TTF.....</b>	<b>6</b>
	1) Matériaux pour l'optique non linéaire.....	7
	2) Cellule photovoltaïque.....	7
	3) Les interrupteurs supramoléculaires.....	7
	4) Les récepteurs moléculaires.....	8
<b>IV.</b>	<b>Les grandes familles TTF-accepteur.....</b>	<b>9</b>
	1) Associations TTF – TCNQ.....	9
	2) Associations TTF – Fullerène C60.....	10
	3) Les systèmes TTF – fluorenone.....	11
	4) Associations TTF – Pérylènediimide.....	11
	5) Les systèmes TTF - 1,10-Phénanthroline.....	12
	6) Les systèmes TTF – Quinone.....	12
	7) Autres groupements accepteurs .....	13

## *Chapitre 2 : Synthèse de système TTF- $\pi$ -Accepteur*

<b>I.</b>	<b>Chimie des hydrazones.....</b>	<b>16</b>
	1) Propriétés et Réactivité.....	17
	2) Synthèse d'hydrazone .....	19

a) Condensation avec un composé carbonylé.....	19
b) Couplage de Japp-Klingemann .....	19
3) Stabilité des hydrazones .....	20
<b>II. Les différentes voies de synthèse de donneurs-<math>\pi</math> dérivés du TTF.....</b>	<b>20</b>
1) Formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par réaction d'élimination.....	21
a) Condensation de deux sels de ditholium :.....	21
b) Réaction de type wittig.....	21
c) Réaction de type Wittig-Horner .....	22
d) Couplage croisé de chalcogénones.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
2) Fonctionnalisation de l'unité TTF.....	23
3) Analyse rétrosynthétique.....	24
<b>III. Synthèse des précurseurs.....</b>	<b>25</b>
1) Synthèse de : Bis (tétraéthylammonium)-(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc <u>F</u> .....	25
2) Synthèse de 4,5-bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione <u>D<sub>1</sub></u> .....	25
3) Synthèse de 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione <u>E</u> .....	25
4) Synthèse de 4,5-Bis (méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-one <u>D<sub>1</sub></u> .....	26
5) Synthèse de 2,3-Diméthylloxycarbonyl-6,7-di(méthythio) tétrathiafulvalène.	27
6) Synthèse de 2-Méthylloxycarbonyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène.....	27
7) Synthèse de 2-Hydroxyméthyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène.....	27
8) Synthèse de 2-Formyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène.....	28
<b>IV. Synthèse des molécules cibles.....</b>	<b>29</b>
1) Synthèse de composé L1.....	29
2) Synthèse de composé L2.....	29
<b>V. Caractérisation.....</b>	<b>30</b>

1) Spectroscopie infra-rouge.....	30
2) Spectroscopie RMN1H.....	31
3) Spectroscopie UV-Visible.....	32

### ***Chapitre 3 : Étude électrochimique et élaboration des matériaux***

<b>I. Étude électrochimique .....</b>	<b>36</b>
1) Généralité .....	36
2) Discussion de resultants.....	37
3) Élaboration des matériaux .....	38
<b>II. Étude préliminaire de la reconnaissance des anions.....</b>	<b>40</b>
1) Titration avec les anions $\text{Br}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{BF}_4^-$ et $\text{PF}_6^-$ .....	41
2) Titration avec les anions $\text{F}^-$ , $\text{OAc}^-$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .....	43
➤ <b>Conclusion.....</b>	<b>46</b>
➤ <b>Annexe.....</b>	<b>49</b>

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	Caractéristiques des molécules synthétisées (F, D <sub>1</sub> , D <sub>2</sub> , E).	<b>26</b>
<b>II.2</b>	Caractéristiques des TTF synthétisés.	<b>28</b>
<b>II.3</b>	Propriétés physiques des TTF-hydrazone préparés.	<b>30</b>
<b>II.4</b>	les résultats de l'RMN <sup>1</sup> H des deux composés obtenus.	<b>32</b>
<b>II.5</b>	les valeurs de longueur d'onde et l'absorbance et coefficient d'extinctions des ligands L <sub>1</sub> et L <sub>2</sub> .	<b>33</b>
<b>III.1</b>	Potentiels d'oxydation L <sub>1</sub> et L <sub>2</sub> , THF, Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub> (10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup> ).	<b>37</b>
<b>III.2</b>	Résultats de la formation des CTC.	<b>39</b>

## *Liste des figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Structure de l'unité TTF.	<b>3</b>
<b>I.2</b>	a) Structure cristalline de TTF-TCNQ. b) Évolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.	<b>5</b>
<b>I.3</b>	a) Structure cristalline de (TMTSF) <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> . b) Transition métal- supraconducteur.	<b>5</b>
<b>I.4</b>	Modifications structurales sur le cœur TTF.	<b>6</b>
<b>I.5</b>	les diverses domaines d'application du TTF.	<b>6</b>
<b>I.6</b>	Précurseur TTF utilisé dans ONL.	<b>7</b>
<b>I.7</b>	Une cellule photovoltaïque organique.	<b>8</b>
<b>I.8</b>	utilisation d'un TTF dans les macromolécules (caténane etrotaxane ).	<b>8</b>
<b>I.9</b>	l'association d'une unité TTF et un éther couronne.	<b>9</b>
<b>I.10</b>	Associations TTF – Accepteur.	<b>9</b>
<b>I.11</b>	Premiers systèmes TTF–A incorporant le TCNQ.	<b>10</b>
<b>I.12</b>	Associations TTF - C60.	<b>10</b>
<b>I.13</b>	Pince fullerène avec TTF étendu	<b>11</b>
<b>I.14</b>	Associations TTF-fluorenone.	<b>11</b>
<b>I.15</b>	Associations TTF – Pérylènediimide.	<b>11</b>
<b>I.16</b>	Association TTF-Phénanthroline.	<b>12</b>
<b>I.17</b>	Association TTF-Quinone.	<b>13</b>
<b>I.18</b>	TTF associe avec autres groupement accepteurs.	<b>13</b>
<b>I.19</b>	Exemples d'associations TTF- $\sigma$ –pyridinium.	<b>13</b>
<b>I.20</b>	Dérivés TTF-pyridine.	<b>14</b>
<b>II.1</b>	Modèle des molécules cibles.	<b>16</b>
<b>II.2</b>	Structure d'hydrazone.	<b>17</b>
<b>II.3</b>	Classification des centres actifs.	<b>17</b>
<b>II.4</b>	Équivalents azotés d'énamines.	<b>18</b>
<b>II.5</b>	Equivalent d'imine.	<b>18</b>
<b>II.6</b>	Réactivité des N, N-dialkylhydrazones.	<b>18</b>
<b>II.7</b>	Réactivité des hydrazones $\alpha,\beta$ -insaturées.	<b>19</b>

## *Liste des figures*

<b>II.8</b>	Spectres IR de ligand $L_1$ .	<b>31</b>
<b>II.9</b>	Spectre RMN <sup>1</sup> H du composé $L_1$ .	<b>31</b>
<b>II.10</b>	Spectres UV-Visible des ligands $L_1$ et $L_2$ .	<b>33</b>
<b>II.11</b>	Photos microscopiques des cristaux obtenus ligands $L_1$ et $L_2$ .	<b>34</b>
<b>III.1</b>	Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques	<b>36</b>
<b>III.2</b>	Voltamogrammes de $L_2$ (THF : 9/1, $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M)).	<b>37</b>
<b>III.3</b>	Représente la reconnaissance moléculaire.	<b>40</b>
<b>III.4</b>	Couleur de la solution de $L_1$ et $L_2$ après ajout des ions $F^-$ , $AcO^-$ , $H_2PO_4^-$ .	<b>41</b>
<b>III.5</b>	Spectres UV-Visible de $L_1$ et $L_2$ après ajout (des ions $F^-$ ).	<b>42</b>
<b>III.6</b>	Spectres UV-Visible de $L_1$ et $L_2$ après ajout (des ions $AcO^-$ ).	<b>42</b>
<b>III.7</b>	Spectres UV-Visible de $L_1$ et $L_2$ après ajout (des ions $H_2PO_4^-$ ).	<b>43</b>
<b>III.8</b>	Couleur de la solution de $L_1$ et $L_2$ après ajout des ions $NO_3^-$ , $Br^-$ , $BF_4^-$ et $PF_6^-$ .	<b>43</b>
<b>III.9</b>	Spectres UV-Visible de $L_1$ et $L_2$ après l'ajout de 4 équivalent des ions $NO_3^-$ , $Br^-$ , $BF_4^-$ et $PF_6^-$ .	<b>44</b>

## *Liste des Schémas*

<b>Schéma</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF.	<b>4</b>
<b>I.2</b>	Réaction d'oxydation menant au complexe de transfert de charge.	<b>4</b>
<b>I.3</b>	Réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical.	<b>5</b>
<b>II.1</b>	Caractère nucléophile et électrophile d'hydrazone.	<b>17</b>
<b>II.2</b>	Synthèse d'hydrazone.	<b>19</b>
<b>II.3</b>	Couplage de Japp-Klingemann.	<b>20</b>
<b>II.4</b>	Principales formes de résonance.	<b>20</b>
<b>II.5</b>	La condensation du sel de ditholium.	<b>21</b>
<b>II.6</b>	Synthèse de diméthyltétrathiafulvalène.	<b>21</b>
<b>II.7</b>	Condensation de Wittig.	<b>22</b>
<b>II.8</b>	Condensation de Wittig-Hornr.	<b>22</b>
<b>II.9</b>	Le couplage croisé de deux chalcogènes.	<b>23</b>
<b>II.10</b>	Fonctionnalisation et substitution des TTF.	<b>23</b>
<b>II.11</b>	Rétro synthèse de molécules cibles.	<b>24</b>
<b>II.12</b>	La synthèse du zincate.	<b>25</b>
<b>II.13</b>	Synthèse de 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione	<b>25</b>
<b>II.14</b>	Synthèse de 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione.	<b>26</b>
<b>II.15</b>	Synthèse de 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-one.	<b>26</b>
<b>II.16</b>	Synthèse de TTF diester.	<b>27</b>
<b>II.17</b>	Synthèse de monodécarboxyméthylé.	<b>27</b>
<b>II.18</b>	La synthèse TTF monohydroxylé.	<b>28</b>
<b>II.19</b>	La synthèse TTF monoformylé.	<b>28</b>
<b>II.20</b>	Synthèse de composé L <sub>1</sub> .	<b>29</b>
<b>II.21</b>	Synthèse de composé L <sub>2</sub> .	<b>29</b>
<b>III.1</b>	Les états d'oxydation de composé TCNQ.	<b>38</b>

## *LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES*

**A** **A** : Accepteur  
**ACN** : Acétonitrile  
**AcOH** : Acide acétique

---

**B** **BEDT-TTF**: Bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

---

**C** **CTC** : Complexes de transfert de charge  
**CV** : voltamétrie cyclique  
 $\sigma$  : Conductivité électrique

---

**D** **D** : Donneur  
**DCM** : Dichlorométhane  
**DMF** : Diméthylformamide  
**DMSO**: Diméthylsulfoxyde

---

**E** **ECS** : Electrode au calomel saturé  
**éq.** Equivalent  
**EtOH** : Ethanol  
**Et<sub>3</sub>N** : triéthylamine  
**E<sub>ox</sub>** : Potentiel d'oxydation  
**E<sub>red</sub>** : Potentiel de reduction  
**Ep**: Ether de petrol

---

**I** **IR** : Infrarouge

---

**K** **K** : Kelvin

---

**M** **MeOH** : Méthanol  
**Me** : Méthyle

---



**O** **ONL** : Optique non-linéaire

---

**P**  
**Ph** : Phényle  
**Phen** : Phenantroline  
**Pt** : Platine  
**P(OMe)<sub>3</sub>**: phosphite de triméthyle  
**P(OEt)<sub>3</sub>** : phosphite de triéthyle  
**Pf** : Point de fusion

---

**R**  
**Rdt** : Rendement  
**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire  
**RX** : Rayons X

---

**S**  
**SIR** : Sels d'ions radicaux  
**S** : Siemens

---

**T**  
**TCNQ** : Tétracyanoquinodiméthane  
**TBAPF<sub>6</sub>** ou **nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>** : tétrabutylammonium hexafluorophosphate  
**THF** : Tétrahydrofurane  
**TTF**: Tétrathiafulvalène  
**TMTSF** : Tétraméthyltétrasélenafulvalène  
**TETTF**: Tétréthyltétrathiafulvalène  
**TMTTF** : Tétraméthyltétrathiafulvalène  
**TriMeTTF** : Triméthyltétrathiafulvalène  
**Tc** : Température critique  
**ρ** : Taux de transfert de charge

---

**U**  
**u.a.** Unité arbitraire  
**UV** : Ultra violet

---

# Introduction

# Introduction générale

La chimie des hétérocycles est une source inépuisable de nouveaux composés, compte tenu du nombre quasiment illimité de combinaisons entre carbone, hydrogène et hétéroatome qui confèrent à ces structures des propriétés chimiques, physiques et biologiques diverses. Le tétrathiafulvalène (TTF) est l'un des systèmes hétérocycliques qui font l'objet de nombreuses études en raison de leurs applications dans des domaines variés. Par ses propriétés électroniques remarquables (faible potentiel d'oxydation, états redox stables), le tétrathiafulvalène (TTF) constitue une unité redox clé dans la construction de nouvelles architectures moléculaires. Ces dernières années ont vu l'apparition de dérivés qui associent le motif TTF à des accepteurs, ces systèmes étant conçus pour la détection des ions en solution ou encore pour générer des matériaux multifonctionnels à l'état solide.

La première partie de ce manuscrit porte sur une mise au point bibliographique de la chimie de tétrathiafulvalène. Après avoir rappelé quelques généralités sur le motif TTF, nous présentons les applications les plus récentes en chimie des matériaux. Enfin, nous intéressons aux principales familles donneurs-accepteurs issus de cette molécule.

La deuxième partie de ce travail s'intéresse à la synthèse de nouveaux systèmes Donneur-Accepteur (D-A). Dans un premier temps, nous exposons un bref aperçu sur les différentes stratégies qui ont permis d'accéder aux molécules de type TTF. Nous abordons ensuite, la préparation des différents intermédiaires nécessaires. Nous présentons, dans la dernière partie, la synthèse et la caractérisation des molécules cibles.

Le troisième chapitre discute le comportement électrochimique de récepteurs obtenus, l'élaboration de complexes de transfert de charge, ainsi que l'étude préliminaire des propriétés de reconnaissance vis-à-vis des ions.

Ce manuscrit est complété par une partie qui contient le descriptif des synthèses effectuées ainsi que la caractérisation des molécules obtenues.

# Chapitre I

*Les systèmes donneurs-  
accepteur.*

Dans ce premier chapitre, nous présentons un bref historique sur le motif TTF, ses propriétés ainsi qu'un aperçu sur les différentes applications de ce noyau. Nous exposons ensuite les grandes familles donneur-accepteur issues de cette molécule.

## I. Le tétrathiafulvalène, présentation générale :

Le tétrathiafulvalène, généralement abrégé TTF, est un composé chimique contenant deux hétérocycles 1,3-dithiols de formule brute  $C_6H_4S_4$  (Figure I.1).

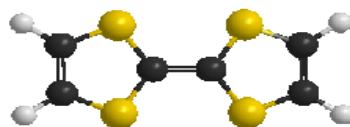


Figure I.1: Structure de l'unité TTF.

L'intérêt porté à ce motif (TTF) s'est largement amplifié depuis le début des années soixante-dix [1]. En effet, les premières observations du comportement hautement conducteur d'un sel chloré du TTF [2] mais également la conductivité métallique du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ [3]. La synthèse de nouveaux dérivés du TTF ainsi que l'obtention de sels de cations radicaux conducteurs ou supraconducteurs [4] ont alors représenté un défi de grande envergure.

Le tétrathiafulvalène combine un ensemble des propriétés physico-chimiques remarquables :

- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuilletts bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions  $\pi - \pi$  et soufre-soufre intermoléculaires.
- Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par l'insertion de substituants des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs sur les positions latérales.
- Le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.
- Il peut être oxydé de façon réversible en espèce cation radical  $TTF^{+\bullet}$  puis en dication  $TTF^{2+}$  et ce dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles ( $E_1^{1/2} = 0,34$  V et  $E_2^{1/2} = 0,78$

[1] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 1453.

[2] F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 671.

[3] J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.

[4] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors (including fullerenes)*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.

V (vs Ag/AgCl, ACN)). Le radical cation  $\text{TTF}^{+\bullet}$  et le dication  $\text{TTF}^{+2}$  sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3-dithiolium (Schéma I.1). [5]

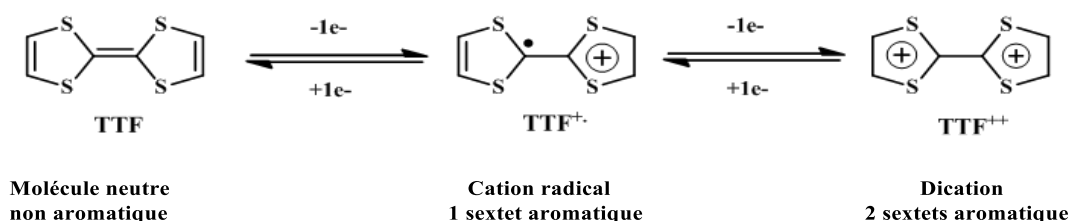


Schéma I.1 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF.

## II. Les matériaux cristallins à base de TTF :

Il existe différentes familles de matériaux organiques conducteurs dont la plus importante est celle des matériaux cristallins. Les complexes de transfert de charge (CTC) et les sels d'ions radicaux (SIR) constituent les deux grandes familles de matériaux conducteurs issus de l'unité tétrathiafulvalène.

### 1) Les complexes de transfert de charge (CTC) :

Les complexes à transfert de charge, sont des entités stables, obtenus par un processus de transfert direct d'électrons entre un donneur **D** riche en électrons- $\pi$ , comme le TTF, et un accepteur en électrons- $\pi$  **A**, tel que le TCNQ. La réaction d'oxydoréduction entre le donneur (D) et l'accepteur (A), qui génère le complexe est représentée par l'équation suivante :



Schéma I.2 : Réaction d'oxydation menant au complexe de transfert de charge.

L'exemple le plus célèbre est le complexe TTF-TCNQ (Figure I.2) qui présente une conductivité élevée à température ambiante, de l'ordre de  $500 \text{ S.cm}^{-1}$ , valeur qui augmentait avec la diminution de la température, pour atteindre  $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  à 60 K, ce comportement étant caractéristique d'un métal [6]. À noter que dans ce complexe TTF-TCNQ, une transition structurale et électronique (transition de *Peierls*) a lieu en dessous de 60 K, conduisant à un comportement semi-conducteur.

[5] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, M.H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2555.

[6] Farges *Organic conductors. Fundamentals and applications*, J.P.; Marcel Dekker Inc., New York, 1994.; (b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12, 1125.

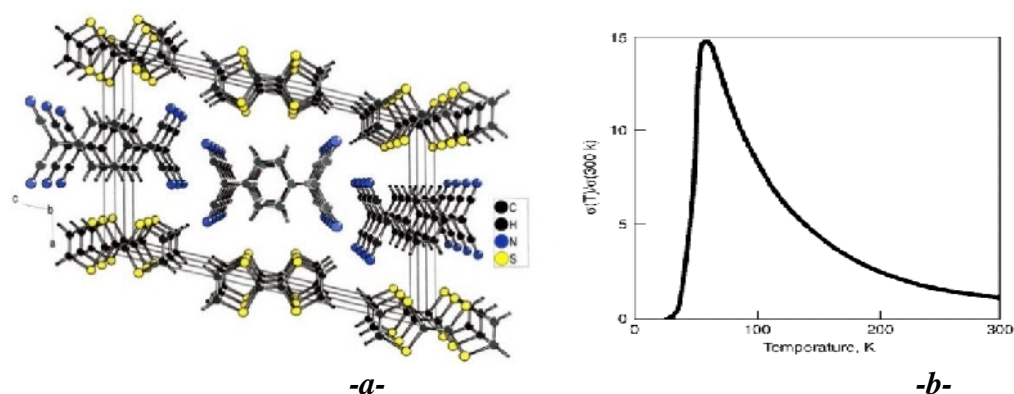


Figure I.2 : a) Structure cristalline de TTF-TCNQ. b) Évolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

## 2) Les sels d'ions radicaux (SIR) :

Ces sels sont également des entités stables à l'état solide, ils résultent de l'association d'un donneur d'électron- $\pi$  tel que le TTF et un contre ion, le plus souvent inorganique qui assure la neutralité électrique du matériau obtenu. La réaction d'oxydation conduisant au sel d'ion radical est donnée par l'équation suivante :

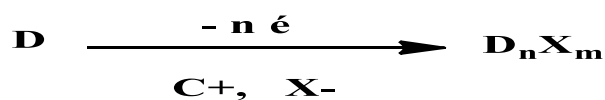


Schéma I.3 : Réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical.

Les premiers sels d'ions radicaux, obtenus par la méthode d'électrocristallisation, sont les sels de Bechgaard qui présentent un comportement supraconducteur sous pression:  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ( $p = 8 \text{ kbar}$ ,  $T_c = 1 \text{ K}$ ) [7], ou à pression ambiante,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ( $T_c = 1 \text{ K}$ ) [8].

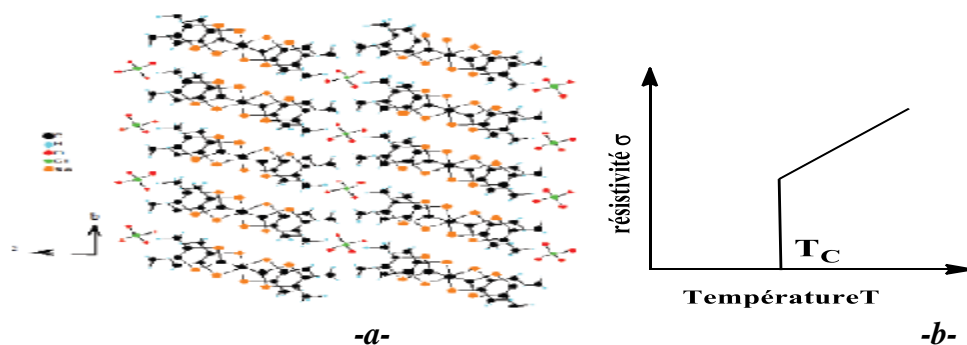


Figure I.3 : a) Structure cristalline de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . b) Transition métal-supraconducteur.

[7] (a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119; (b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, 41, L95.

[8] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rinsdorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440.

### III. Domaines d'application du TTF :

Grâce aux nombreuses propriétés qui caractérisent la molécule de TTF, celle-ci est devenue un motif de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés spécifiques. C'est pour cela que des efforts de recherche autour de cette unité ont mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales [9]. La figure suivante récapitule l'ensemble des modifications réalisées sur le cœur TTF.

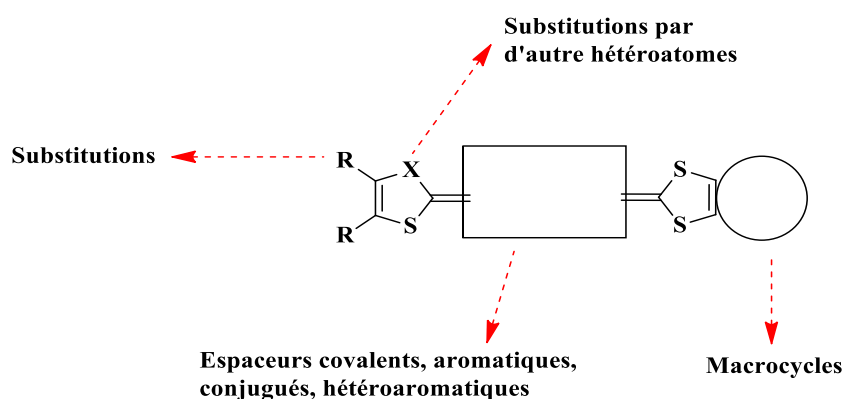


Figure I.4 : Modifications structurales sur le cœur TTF.

Par conséquent, ces fonctionnalités ont permis d'accéder à des dérivés de TTF pouvant conduire à de nouveaux systèmes pour diverses applications (Figure I.5).

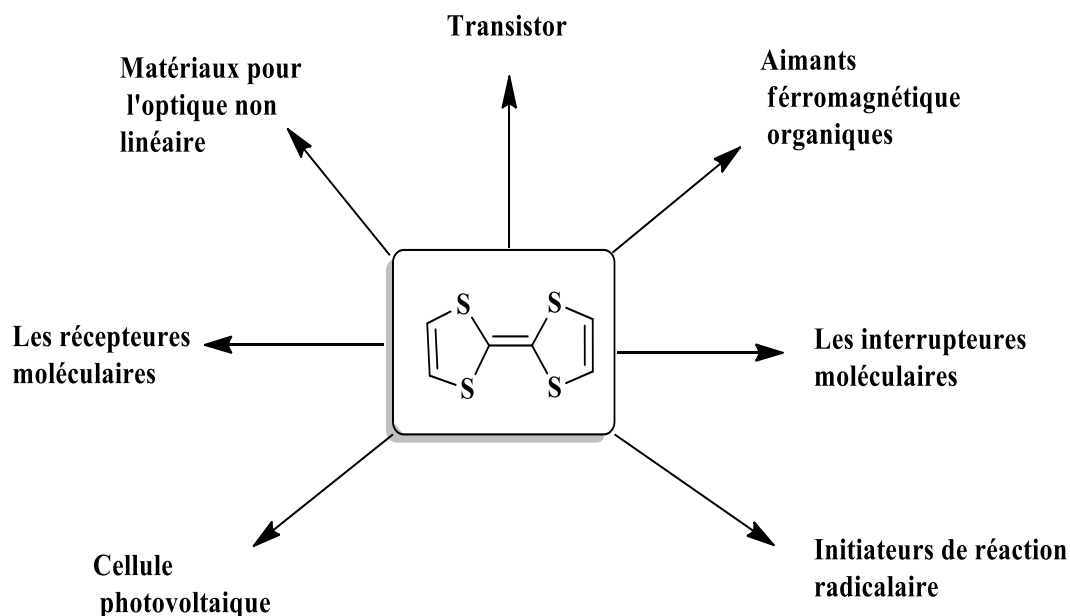


Figure I.5 : Les diverses domaines d'application du TTF.

[9] (a) M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, 10, **2000**, 589. (b) M.B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* 29, **2000**, 153. (c) J.L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40, **2001**, 1372. (d) P. Batail, (Ed.), *Chem. Rev.*, 11, **2004**, 104, *Volume Thématique Molecular Conductors*



### 1) *Matériaux pour l'optique non linéaire :*

Parallèlement aux travaux antérieurs relatifs aux dérivés de TTF en tant que précurseurs de nouveaux matériaux à propriétés conductrices et magnétiques, ceci suppose que l'on dispose au préalable de précurseurs adéquats, comme par exemple des dérivés contenant à la fois une entité TTF et une unité aromatique-N, N, diméthylée comme par exemple la N, N-diméthylaniline très utilisée en optique non linéaire (ONL) (Figure I.6) [10].

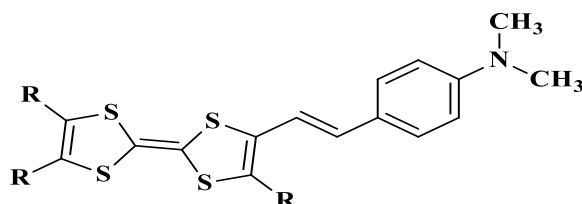


Figure I.6 : Précurseur TTF utilisé dans le domaine ONL.

### 2) *Cellule photovoltaïque :*

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif d'une cellule photovoltaïque organique est identique à celui d'une diode électroluminescente (figure I.7). La couche active est constituée de molécules organiques respectivement donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons.

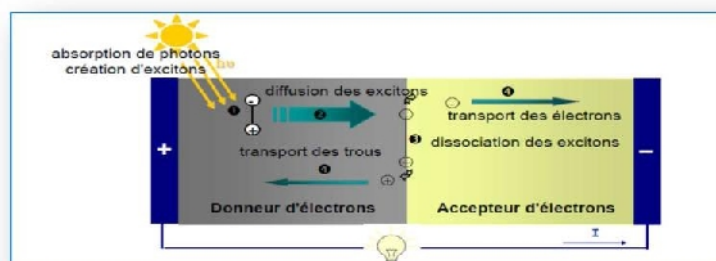


Figure I.7: Une cellule photovoltaïque organique.

### 3) *Les interrupteurs supramoléculaires :*

Les systèmes moléculaires caténanes et les rotaxanes (Figure I.8) sont de bons candidats pour la préparation des interrupteurs supramoléculaires grâce à la réversibilité du système redox. Un système supramoléculaire est susceptible de reconnaître et de stocker l'information à l'échelle moléculaire. Ainsi, lorsque l'unité TTF est à l'état neutre, celle-ci se

[10] J.F.Lamère, I.M.alfant, A.S.Saquet, P.G.Lacroix, J.M.Fabre, L.Kaboub, T.Abbaz, A.K.Gouasmia, I.Asselbergs, K.Clays, Chem.Mater, 2006.

situé entre les noyaux bipyridines. L'oxydation du TTF en dication entraîne la rotation de l'éther-couronne, le système naphthalénique remplace le TTF à l'intérieur de la cavité. Ce processus réversible s'accompagne d'un changement de couleur caractéristique.[11]

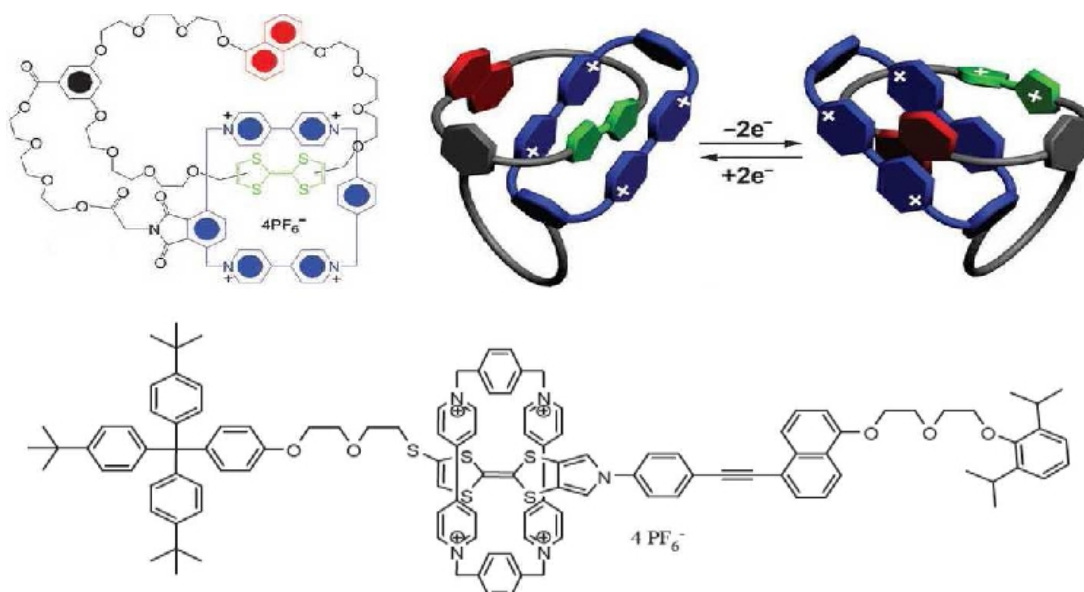


Figure I.8 : Utilisation d'un TTF dans les macromolécules (caténane [12] et rotaxane [13]).

#### 4) Les récepteurs moléculaires :

L'un des thèmes de recherche le plus exploité en dehors des matériaux conducteur, est celui des récepteurs moléculaires dans ce domaine le donneur TTF est utilisé comme des briques moléculaire de détecter des espèces cationique et/ou anionique associer avec un éther couronne au cuité acyclique. La présence d'un cation métallique dans la cavité de l'éther couronne entraîne une modification des propriétés redox du TTF (Figure I.9).[14]

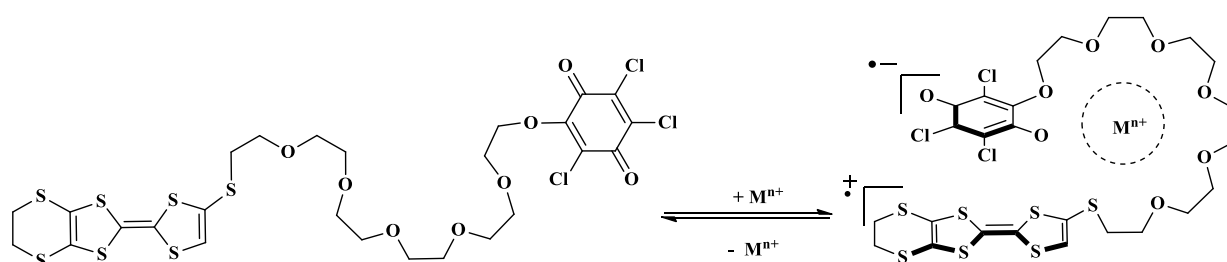


Figure I.9 : L'association d'une unité TTF et un éther couronne.

[11] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White and D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 333.

[12] Y.-L. Zhao, A. Trabolsi and J. F. Stoddart, *Chem. Commun.*, **2009**, 4844.

[13] S. Nygaard, K. C. F. Leung, I. A. Arahamian, T. Ikeda, S. Saha, B. W. Laursen, S. Y. Kim, S. W. Hansen, P. C. Stein, A. H. Flood, J. F. Stoddart, J. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 960.

[14] (a) H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6839; (b) H. Wu, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4271.

#### IV. Les grandes familles TTF-accepteur :

L'association d'un motif donneur à un motif accepteur a pour vocation d'étudier les possibles transferts d'énergie ou d'électron et les applications qui en découlent. Ces transferts d'énergie et d'électron peuvent être de type inter ou intramoléculaire. Ces mécanismes de transfert conduisent à différentes applications dans les domaines de la conversion photovoltaïque, la photosynthèse artificielle ou encore l'électronique moléculaire. Le TTF, possédant un fort caractère  $\pi$ -donneur, a été largement associé à différents motifs accepteurs (Figure I.10) [15].

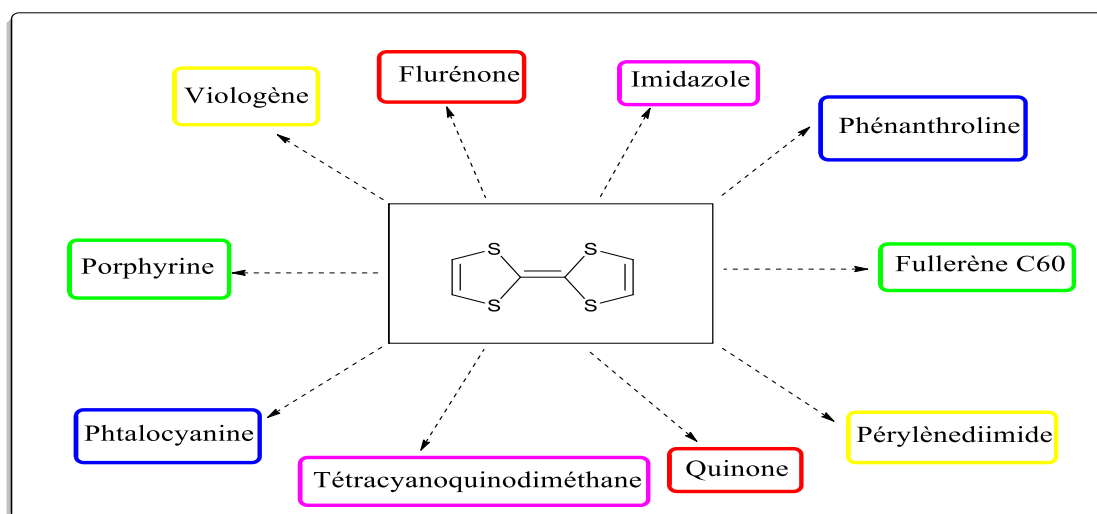


Figure I.10 : Associations TTF – Accepteur.

##### 1) Associations TTF – TCNQ :

L'accepteur qui historiquement a montré la meilleure compatibilité avec les propriétés redox du TTF est sans conteste le TCNQ. Le transfert de charge est favorisé par la grande stabilité des formes chargées des deux espèces (caractère aromatique). Les premiers travaux sur les systèmes TTF–espaceur–TCNQ ont fait face à des problèmes au cours de la synthèse [16]. En effet, donneur et accepteur tendent naturellement à former des complexes de transfert de charge (CTC) intermoléculaire souvent insolubles au détriment de la réactivité.

Les premiers exemples décrits dans la littérature, sont les composés **A1** et **A2** dans lesquels le donneur est relié à l'accepteur par un pont  $\sigma$ -covalent non conjugué : TTF- $\sigma$ -TCNQ [17]. À cause des problèmes liés à la purification, ces composés ont été partiellement

[15] M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891.

[14] (a) R.M. Metzger, C.A. Panetta, *Molecular Electronic Devices* (Ed: F.L. Carter), Marcel Dekker, New York,

1987, 2, 5. (b) R.M. Metzger, R.R. Schumacher, M.P. Cava, R.K. Laidlaw, C.A. Panetta, E. Torres, *Langmuir*, **1988**, 4, 298.

[15] C.A. Panetta, J. Baghadchi, R.M. Metzger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 103.

étudiés. Après une quinzaine d'années, les composés **A3** et **A4** ont été synthétisés et parfaitement caractérisés.[18]

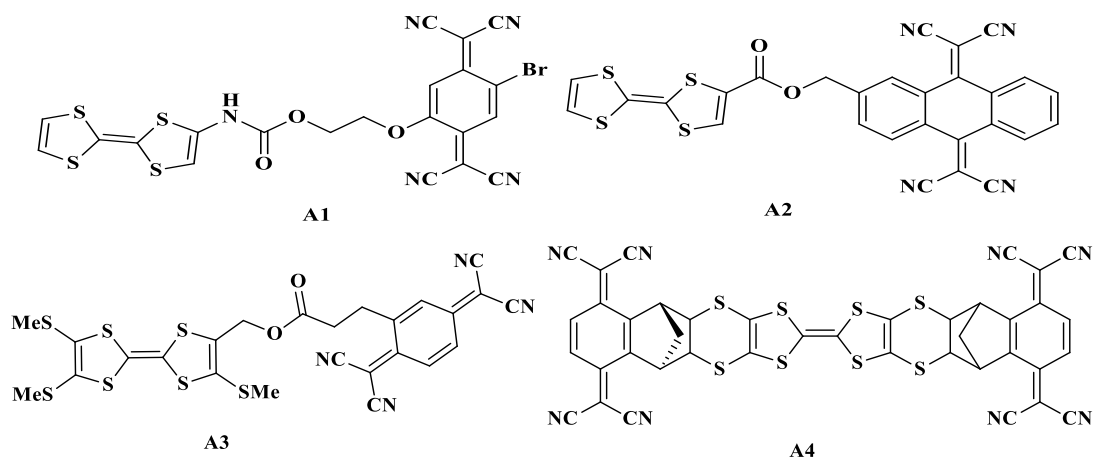


Figure I.11 : Systèmes TTF–A incorporant le TCNQ.

## 2) Associations TTF – Fullerène C60 :

Plusieurs stratégies ont été développées pour associer l'unité TTF au fullerène C60 [19] (figure I.12). Ces systèmes sont caractérisés par la possibilité d'existence d'un transfert électronique entre donneur-accepteur qui peut conduire à des matériaux possédant des propriétés optiques et magnétiques.

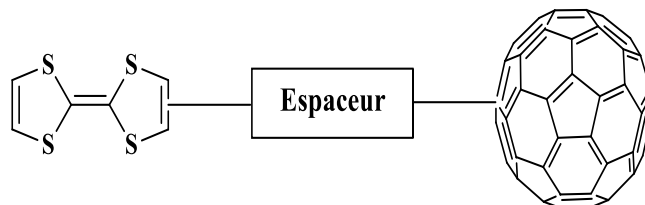


Figure I.12 : Associations TTF - C60.[20]

Martin et *al.* ont décrit la synthèse d'un récepteur de C60, à base de TTF étendu [21]. Dans cette étude, la reconnaissance du C60 s'établit par interaction avec le donneur d'électron TTF est en fonction du solvant utilisé.

[18] (a) E. Tsiperman, J.Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 4015. (b) D. Perepichka, M.R. Bryce, C. Pearson, M.C. Petty, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 4636.

[19] N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527.

[20] (a) M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandoà, *G. Farnia, Tetrahedron*, **1996**, 52, 5221. (b) N. Martin, L. Sanchez, *D.M. Guldi, Chem. Commun.*, **2000**, 113. (c) S.-G. Liu, D. Kreher, P. Hudhomme, E. Levillain, M. Cariou, J. Delaunay, A. Gorgues, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3717. (d) B. M. Illescas, J. Santos, M. Wielopolski, C. M. Atienza, N. Martin, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2009**, 5374-5376.

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

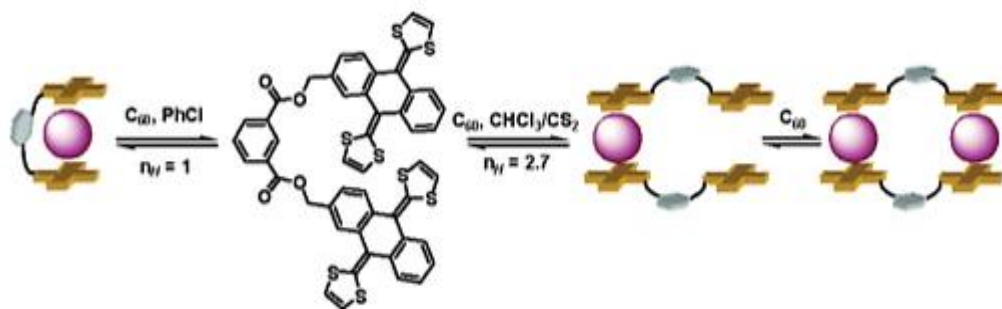


Figure I.13 : Pince fullerène avec TTF étendu.

### 3) Les systèmes TTF – fluorenone :

La première diode moléculaire incluant le tétrathiafulvalène a été décrite par l'équipe de Bryce en 2005. La conduction du courant à travers un film Langmuir-Blodgett, des composés TTF- $\sigma$ -trinitrofluorène, est également étudiée [22].

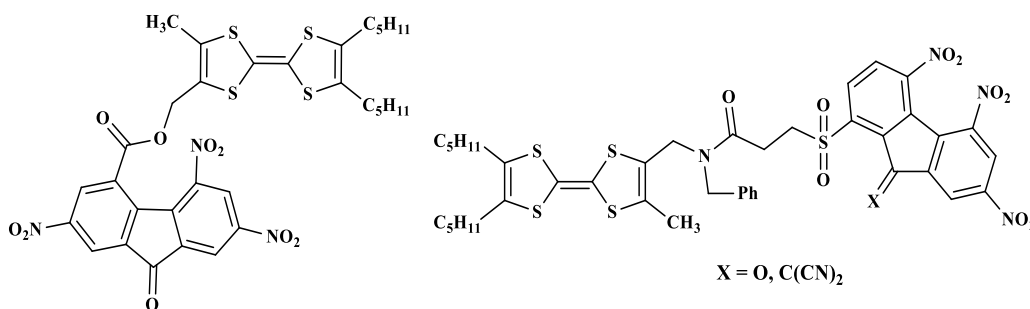


Figure I.14: Associations TTF-fluorenone.

### 4) Associations TTF – Pérylènediimide :

Grâce à de nombreuses propriétés, notamment sa grande stabilité chimique et photochimique ainsi que de sa forte fluorescence, le pérylènediimide (PDI) est l'un des accepteurs les plus utilisés en chimie des matériaux [23]. En effet, M. Sallé et al ont pu utiliser le TTF comme commutateur dans différents processus impliquant ces motifs électro-oxydables (Figure I.15). [24]

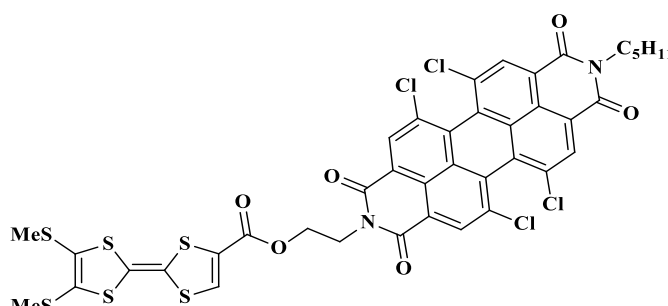


Figure I.15: Associations TTF – Pérylènediimide.

[22] G. Ho, J. R. Health, M. Kondratenko, D. F. Perepichka, K. Arseneault, M. Pézolet, M. R. Bryce, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 2914.

[23] (a) H. Langhals, *Hétérocycles*, **1995**, *40*, 477. (b) R. Gomez, C. Coya, J.L. Segura, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 3225.

[24] D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2009**, 2245.

### 5) Les systèmes TTF - 1,10-Phénanthroline :

Des travaux sur les complexes de transfert de charge associant le donneur TTF et l'accepteur 1,10-phénanthroline (Phen) ont été décrits, soit de manière covalente [25], conjuguée [26] ou fusionnée [27].

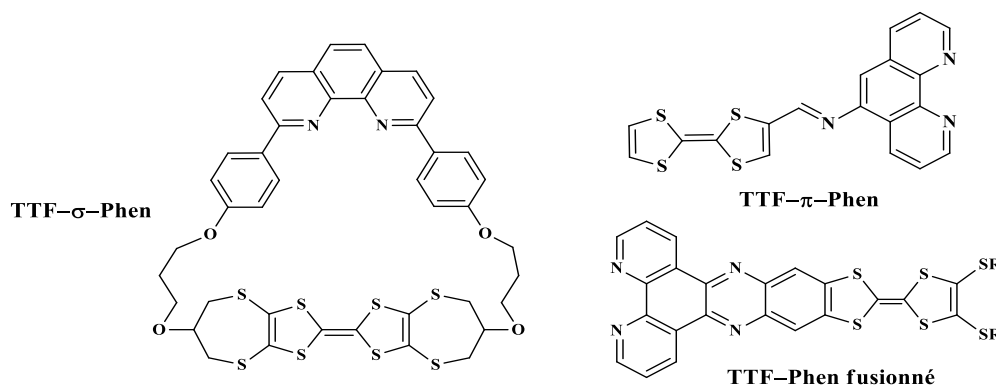
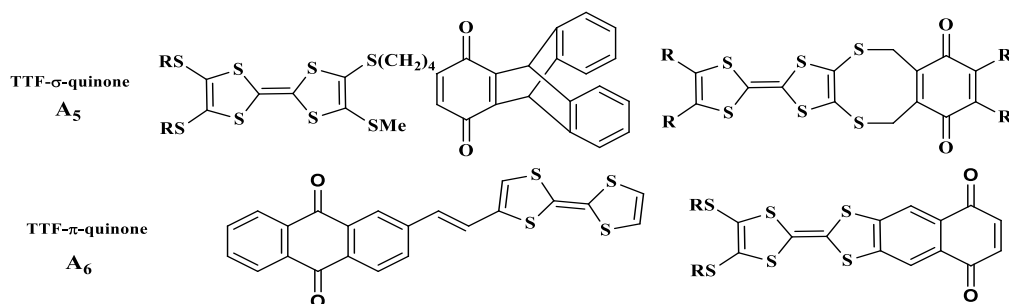


Figure 1.16 : Association TTF-Phénanthroline.

### 6) Les systèmes TTF – Quinone :

La quinone, un précurseur potentiel du TCNQ, est l'accepteur le plus utilisé dans les systèmes incorporant l'unité TTF. Ce synthon possède un caractère accepteur moins fort, ce qui permet une mise en œuvre beaucoup moins difficile en synthèse organique. Selon la manière d'association, trois types de TTF-Quinone ont été décrite dans la littérature : les systèmes covalents **A5** [28], les systèmes conjugués **A6** [29] et les systèmes fusionnés **A7** [30]



[25] T. Jorgensen, J. Becher, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 4339.

[26] E. Belhadj, A. El-Ghayoury, M. Mazari, M. Sallé, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 54, 3912-3919.

[27] C. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggenger, A. Neels, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3804.

[28] (a) S. Scheib, M. P. Cava, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1198. (b) H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6839, (c) H. Wu, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4271.

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

[30] I. Perez, S.-G. Liu, N. Martin, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3796.

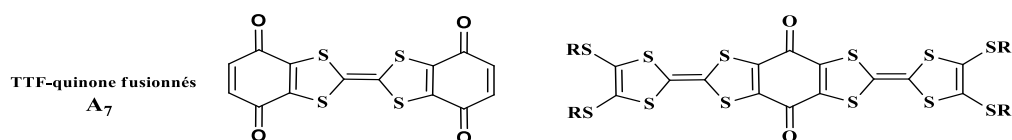


Figure I.17 : Association TTF-Quinone.

## 7) Autres groupements accepteurs :

Certains groupements, comme les aldéhydes ou les dicyanovinyles, présentent un fort caractère accepteur pour peu qu'ils soient présents à l'extrémité d'un système conjugué. Les dérivés préparés par Martín et *al.* sont des systèmes donneur-accepteur qui présentent des applications dans le domaine optique non linéaire. [31].

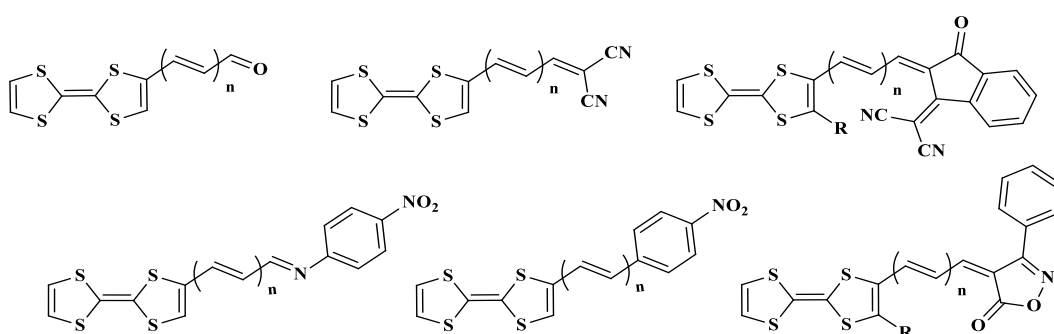


Figure I.18 : TTF associée avec autres groupement accepteurs.

Les cations pyridinium et bipyridinium sont de bons accepteurs d'électrons qui ont souvent été associés aux TTF (Figure I.19).

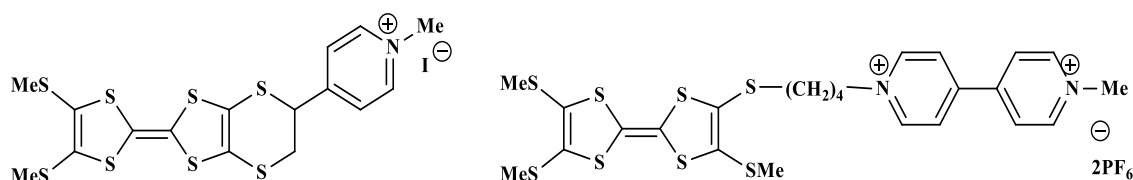


Figure I.19: Exemples d'associations TTF-σ-pyridinium.

Le groupement pyridine est moins bon accepteur d'électron que le pyridinium. Cependant, les systèmes utilisant des espaceurs conjugués permettent l'observation d'un transfert de charge vers cette unité [32].

[31] a) R. Andreu, A. I. de Lucas, J. Garín, N. Martín, J. Orduna, L. Sánchez, C. Seoane, *Synth. Met.*, **1997**, *86*, 1917 ; b) A. I. de Lucas, N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4665

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

De très nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse de TTF fonctionnalisés par des groupements pyridine [33] ou bipyridine [34], comme l'illustre la liste non exhaustive de références citées.

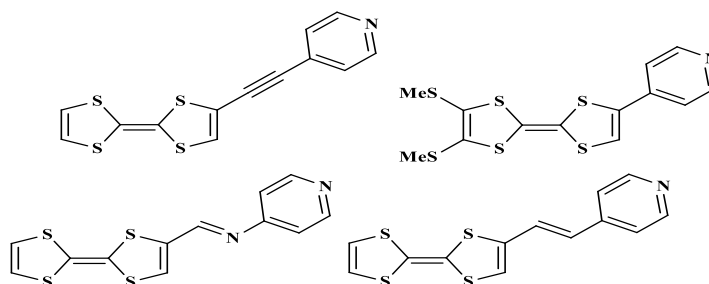


Figure I.20 : Dérivés TTF-pyridine.

À la lumière de cette présentation, nous avons orienté nos recherches vers la conception de nouvelles architectures moléculaires associant le noyau TTF à une unité acceptrice : le nitrophényle *via* un lien fonctionnalisé. La synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés électroniques / optiques de ces récepteurs ainsi leur comportement de détection vis-à-vis des anions fera l'objet du chapitre suivant.

- [33] a) L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. P.-T. Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce & M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 475 ; b) W. Xu, D. Zhang, H. Li & D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1245 ; c) R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix & P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 737 ; d) A. J. Moore, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, V. Khodorkovsky, L. Shapiro & A. Shames, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, 73 ; e) O. P.-T. Levi, J. Y. Becker, A. Ellern & V. Y. Khodorkovsky, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1571 ; f) S.-X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington & S. Decurtins, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3160 ; g) S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C. J. Kleverlaan, J. Becher, A. P. Sorensen, P. Hascoat & N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4461 ; h) J.-P. Griffiths, R. J. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vital & J. D. Wallis, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3127 ; i) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu & D. Zhu, *Synth. Met.*, **2003**, 132, 249 ; j) S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab & J.-M. Fabre, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 560 ; k) S. X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans & S. Decurtins, *C. R. Acad. Sci. Paris, Chim.*, **2003**, 6, 657 ; l) A. S. F. Boyd, G. Cooke, F. M. A. Duclairoir & V. M. Rotello, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 303 ; m) M. Chahma, X.-S. Wang, A. Van Der Est & M. Pilkington, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 2750.
- [34] (a) T. Devic, N. Avarvari & P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3696 ; b) K. Hervé, S.-X. Liu, O. Cador, S. Golhen, Y. Le Gal, A. Bousseksou, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins & L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3498.



# Chapitre II

*Synthèse de système TTF- $\pi$ -  
Accepteur.*

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les systèmes donneur-accepteur suscitent un intérêt croissant ces dernières années. Car l'interaction électronique entre les deux partenaires est un paramètre essentiel pour l'élaboration de nouveaux matériaux organiques fonctionnels.

Dans ce contexte, notre travail s'est orienté vers la synthèse de nouveaux systèmes donneur-accepteur utilisant le tétrathiafulvalène comme donneur, et le fragment 4-nitrophénylhydrazone comme accepteur. Ces ligands sont ciblés en particulier pour l'obtention de nouveaux récepteurs possédant des propriétés optiques / électrochimiques intéressantes et également pour permettre la détection d'ions en solution.

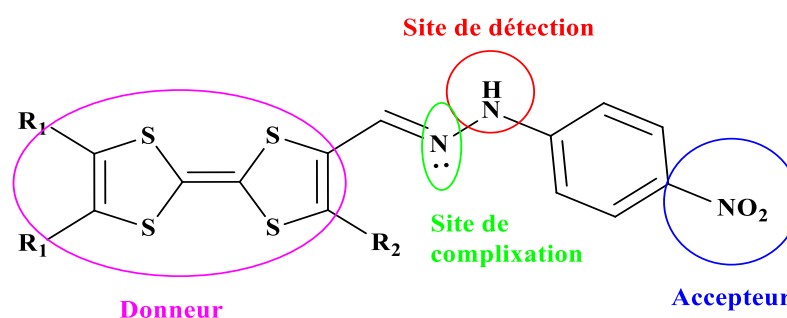


Figure II.1 : Modèle des molécules cibles.

Avant d'aborder la synthèse de nos molécules cibles, nous présentons tout d'abord un aperçu sur la chimie des hydrazones, les principales méthodes de synthèse des TTF décrite dans la littérature ainsi la préparation des précurseurs nécessaires pour la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie.

## I. Chimie des hydrazones :

Les hydrazones sont des composés très utiles en chimie organique [34]. Elles peuvent participer à un grand nombre de réactions, notamment des réactions d'addition radicalaire, nucléophile ou électrophile. Elles ont un rôle important en synthèse hétérocyclique comme précurseurs de nombreux hétérocycles azotés (on peut citer la synthèse de Fischer-indole), mais sont également très utiles pour l'interconversion de groupes fonctionnels, en particulier pour la conversion d'aldéhydes en hydrazines, amines, ou nitriles. De plus, les hydrazones présentent un intérêt biologique certain puisqu'elles ont montré des activités biologiques en tant qu'antimicrobiens, anti-inflammatoires, anti-cancéreux, etc. [35]

[34] R. Brehme, D. Enders, R. Fernandez, J. M. Lassaletta, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5629.

[35] a) G. Verma, A. Marella, M. Shaquiquzzaman, M. Akhtar, M. R. Ali, M. M. Alam, *J. Pharm. Bioallied Sci.* **2014**, 6, 69.  
b) V. J. Negi, A. K. Sharma, J. S. Negi, V. Ram, *Int. J. Pharm. Chem.* **2012**, 4, 100.

Les hydrazones sont des molécules reconnues comme des substrats plus stables dans des conditions d'hydrolyse et aussi comme des accepteurs plus réactifs dans des conditions que les imines [36]. Ils représentent une famille de composés organiques comportant une structure de type R-NH-NR<sub>2</sub>: [37]

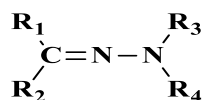


Figure II.2 : Structure d'hydrazone.

### 1) Propriétés et Réactivité :

Les hydrazones possèdent des propriétés ambivalentes qui confèrent à la fois un caractère électrophile et nucléophile au carbone azométhine. La double liaison C=N, fortement polarisée, engendre un caractère électrophile comparable à celui des imines. Cependant, le doublet non liant de l'atome d'azote terminal induit un caractère nucléophile par effet mésomère (renversement de polarité, ou effet umpolung) (schéma II.1)

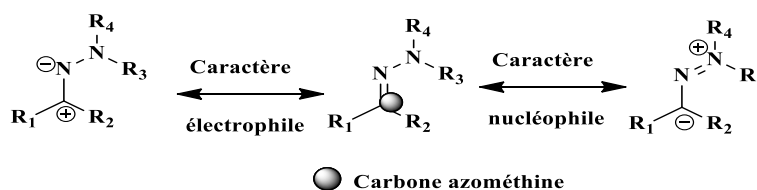


Schéma II.1 : caractère nucléophile et électrophile d'hydrazone.

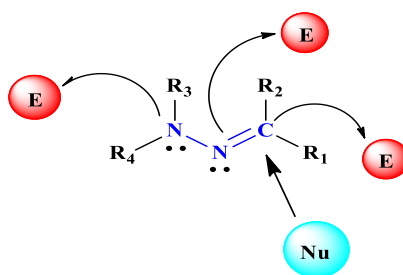


Figure II.3 : Classification des centres actifs.

D'un point de vue structural, les hydrazones peuvent être comparées à deux groupes fonctionnels [38] :

❖ Des équivalents azotés d'énamines (aza-énamine) : ces sont des nucléophiles et constituent des équivalents synthétiques d'acyl-anions :

[36] G. Friestad, K. *Tetrahedron* **2001**, 57, 5461-5496.

[37] D.Michelot, *J. Toxicol. Clin. Exp.* **1989**, 9, 83-99.

[38] F.bentiss, M.Traisnel, M.Lagrenée, *J.Appl.Electrochem.***2001**, 31, 41.

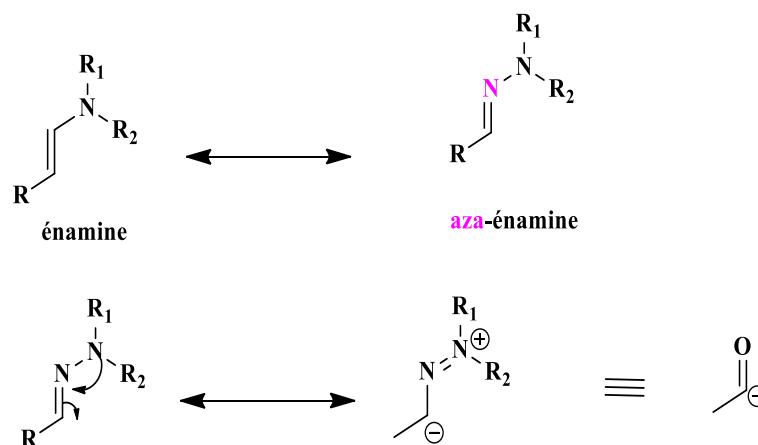


Figure II.4: Équivalents azotés d'énamines.

❖ Des imines *N*-substituées par une amine : possèdent un caractère électrophile, semblable à celui d'un composé carbonylé.

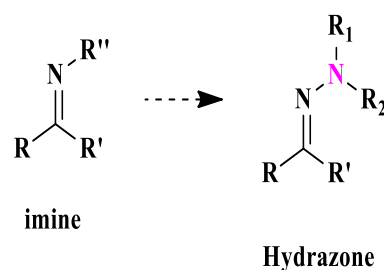
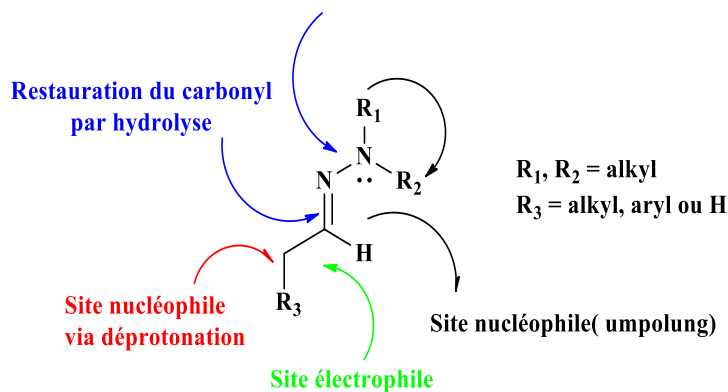


Figure II.5: Equivalent d'imine.

De plus, en tant qu'équivalents synthétiques de cétones, les hydrazones possèdent des propriétés similaires, telles que la présence de protons acides en position alpha. Ainsi, les hydrazones peuvent être impliquées dans des réactions électrophiles, nucléophiles, radicalaires, de fonctionnalisation C-H, d'hydrolyse et de réduction (accès à l'hydrazine ou à l'amine correspondante).

#### Coupure réductrice de la liaison

Figure II.6 : Réactivité des *N,N*-dialkylhydrazones.

Les hydrazones  $\alpha,\beta$ -insaturées gardent les réactivités précédemment citées mais ne sont pas limitées à celles-ci. Elles peuvent participer à des réactions d'addition 1,4 d'électrophiles ainsi qu'à des réactions d'hétéro-Diels-Alder (figure II.7).

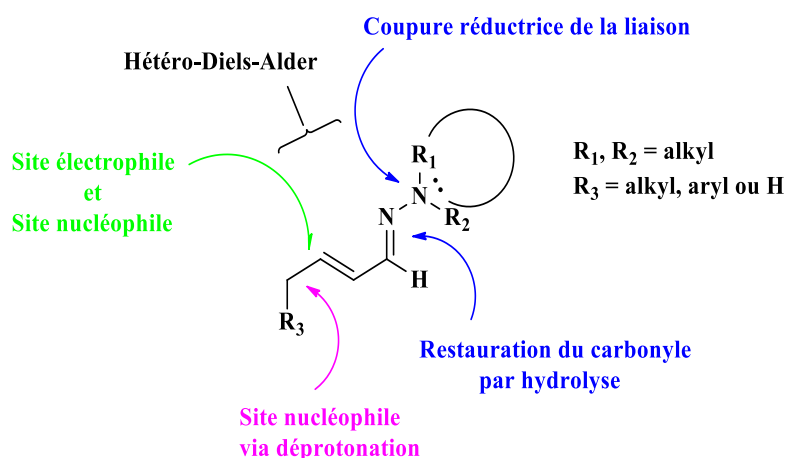


Figure II.7 : Réactivité des hydrazones  $\alpha,\beta$ -insaturées.

## 2) Synthèse d'hydrazone :

### a) condensation avec un composé carbonylé :

La méthode de synthèse la plus simple et la plus utilisée pour former une hydrazone consiste à condenser une hydrazine sur un aldéhyde ou une cétone (Schéma II.2). L'hydrazine peut subir une double condensation du composé carbonylé. De plus, l'utilisation d'hydrazines mono- ou  $N,N$ -disubstituées permet d'éviter cette double condensation et de synthétiser facilement les hydrazones correspondantes.

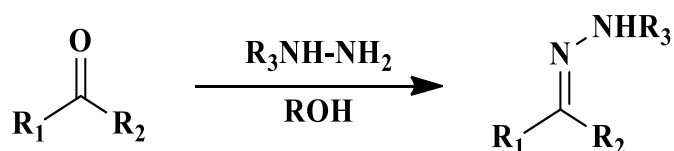


Schéma II.2: Synthèse d'hydrazone.

### b) Couplage de Japp-Klingemann :

Cette méthode est particulièrement adaptée à la synthèse des  $\alpha$ -cétohydrazones[39], pour lesquelles les rendements sont médiocres par la voie classique (condensation) du fait de la compétition entre les deux groupes carbonyles lors de la condensation de l'hydrazine (schéma II.3)..

[39] (a) Phillips, R. R. Organic Reactions, ed. R. Adams, John Wiley & Sons, 1959, 10, 144-178.(b) Atlan, V., Thèse, Université Paris XI Orsay, 2000, 183-185

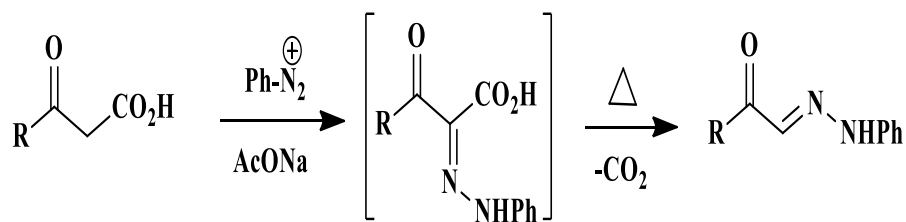


Schéma II.3: Couplage de Japp-Klingemann.

### 3) Stabilité des hydrazones :

Les molécules possédant une double liaison carbone-azote sont d'une importance capitale tant dans un contexte purement chimique que biologique.

Les hydrazones, tout comme les oximes possèdent une stabilité intrinsèque plus grande que les imines qui pourrait être expliquée par une participation de l'hétéroatome X ( $=O$  ou  $N-R_3$ ) dans la délocalisation électronique (Schéma II.4)

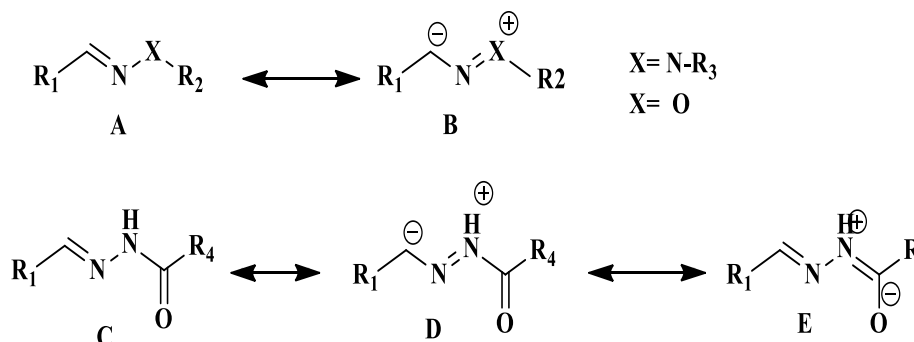


Schéma II.4 : Principales formes de résonance d'hydrazone.

La contribution de la forme de résonance **B** pour les alkyldiazones et de la forme **D** pour les acylhydrazones augmente la densité de charge négative sur l'atome de carbone, réduisant ainsi son électrophilie et par conséquent sa sensibilité à l'hydrolyse. Les hydrazones sont ainsi plus stables en général que les imines.

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

On note dans la littérature que la synthèse des tétrathiafulvalène dissymétriquement substitués a été envisagée selon différentes voies dont les plus essentielles sont :

- Formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par réaction d'élimination.
- Fonctionnalisation de l'unité TTF.

### 1) Formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par réaction d'élimination :

La stratégie consiste à préparer dans un premier temps un hétérocycle -1,3- dithiole (ou 1,3 - disélénole), convenablement substitué, puis à le condenser sur une autre entité 1,3 – dithiole (ou 1,3 - disélénole).

#### 1) Condensation de deux sels de ditholium :

Cette méthode basée sur la condensation de deux sels de ditholium, et l'élimination du proton par l'action d'une base (le plus souvent la triéthylamine Et<sub>3</sub>N).

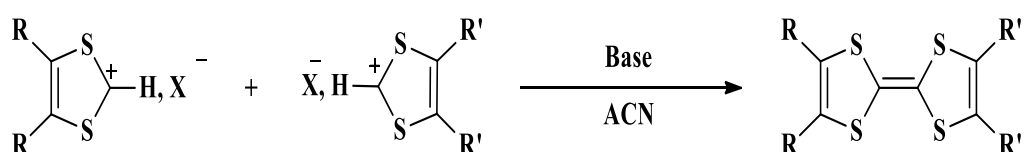


Schéma II.5 : La condensation du sel de ditholium.

L'accès aux dérivés dissymétrique du TTF est possible avec des rendements inévitablement mais bons du fait de la présence des composés symétriques.

Plusieurs produits ont pu être synthétisés [40,41]. À titre d'exemple, l'auto-condensation de l'hexafluorophosphate de 4,5-dialky-1,3-ditholium conduit au diméthyltétrathiafulvalène [42] (mélange cis et trans).

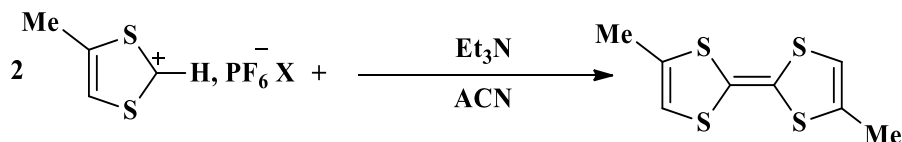


Schéma II.6 : Synthèse de diméthyltétrathiafulvalène.

#### 2) Réaction de type Wittig :

Cette méthode, plus avantageuse par rapport à la précédente, conduit majoritairement à l'espèce TTF asymétrique visée. Cette voie a permis à L. Kaboub [43] de préparer une série de TTF fonctionnalisés.

[40]E. A. MANHAL, *Thèse de troisième cycle*, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, **1985**.

[41]C. GALAINE, thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier II, Sciences et technique du Longuedoc, **1982**.

[42]F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R. S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **1977**, 42, 768.

[43]L. Kaboub, J-P. Legros, B. Donnadiou, A-K. Gouasmia, L. Boudiba and J. M. Fabre. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 351-356

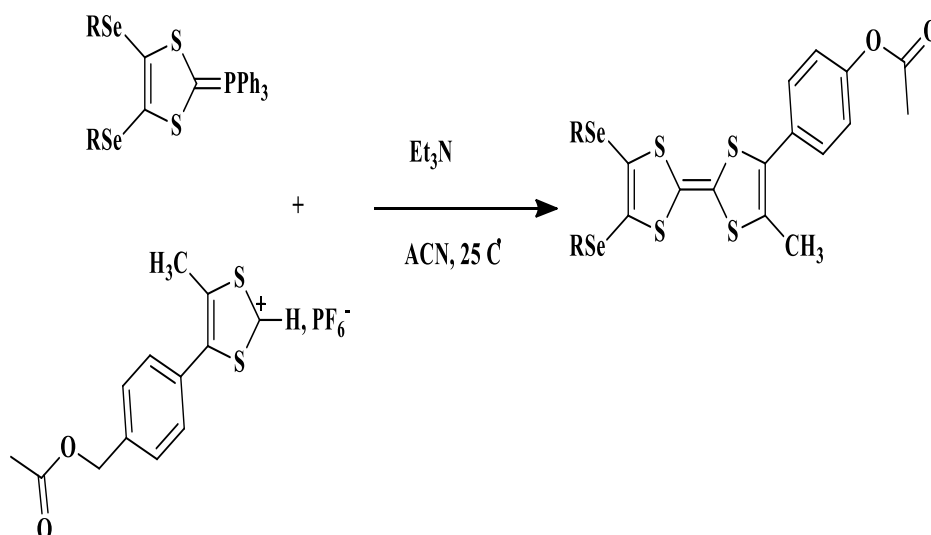


Schéma II.7 : Condensation de Wittig.

### 3) Réaction de type Wittig-Horner :

Cette méthode est basée sur la réaction de Wittig–Horner. Elle permet d'accéder aux composés dissymétriques d'une façon sélective, en faisant réagir un phosphonate et un sel de 1,3-dithiole-2-iminium [44] comme l'illustre le schéma ci-dessous :

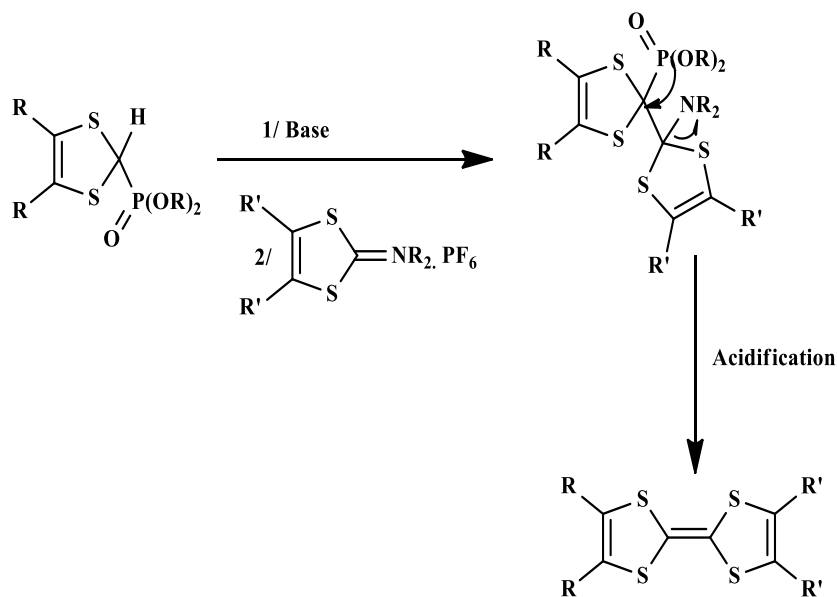


Schéma II.8: Condensation de Wittig-Horner.

[44] M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 5684.



#### 4) Couplage croisé de chalcogénones :

Cette méthode consiste à condenser deux espèces : la 2-one, 2-thione ou 2-sélénone-1,3-dithiole (ou 1,3-disélénole) par l'intermédiaire de dérivés du phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle (P(OMe)<sub>3</sub>) ou de triéthyle (P(OEt)<sub>3</sub>) pour conduire, avec des rendements variables, aux tétrahétérofulvalènes correspondants. Comme le montre le schéma II.9 suivant :

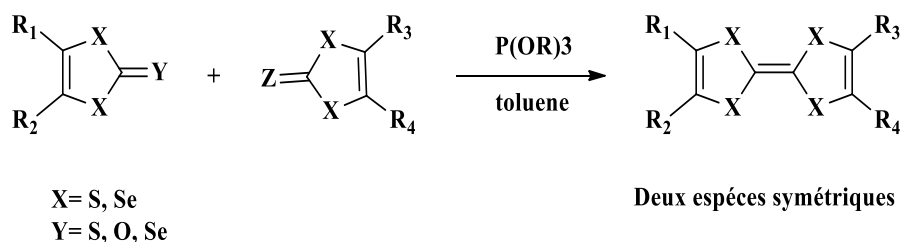


Schéma II.9 : Le couplage croisé de deux chalcogènes.

#### 2) Fonctionnalisation de l'unité TTF :

Une fois le squelette de TTF est formé, il peut encore être modifié par un certain nombre de méthodologies bien établies pour créer des TTF fonctionnalisés. Une des méthodes la plus importante implique la lithiation de TTF avec un dérivé organolithié tel que la diisopropylamide de lithium (LDA) à -78 ° C, suivie d'une réaction de substitution avec un agent électrophile approprié pour conduire au TTF fonctionnalisé comme l'a proposé D.C. Green [45].

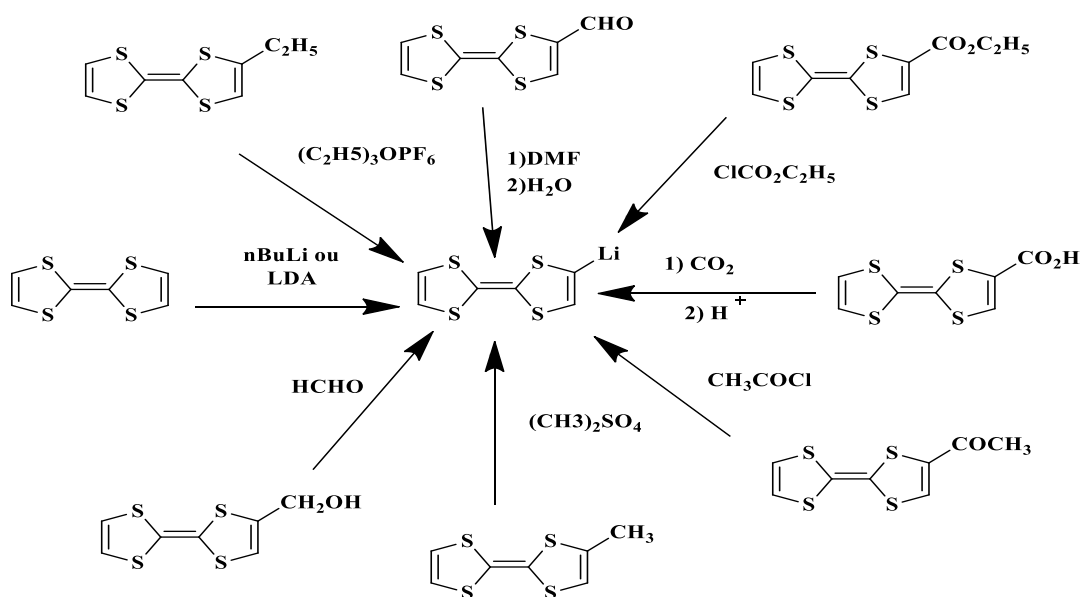


Schéma II.10 : Fonctionnalisation et substitution des TTF.

[45] D. C. Green, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1977**, 161.

### 3) Analyse rétrosynthétique :

Afin de choisir la stratégie la plus appropriée pour accéder à nos molécules cibles, nous avons effectué une analyse rétrosynthétique (Schéma II.11). Cette dernière fait apparaître comme voie de synthèse possible une condensation entre un TTF porteur d'une fonction aldéhyde et le 4-nitrophénylhydrazine commerciale.

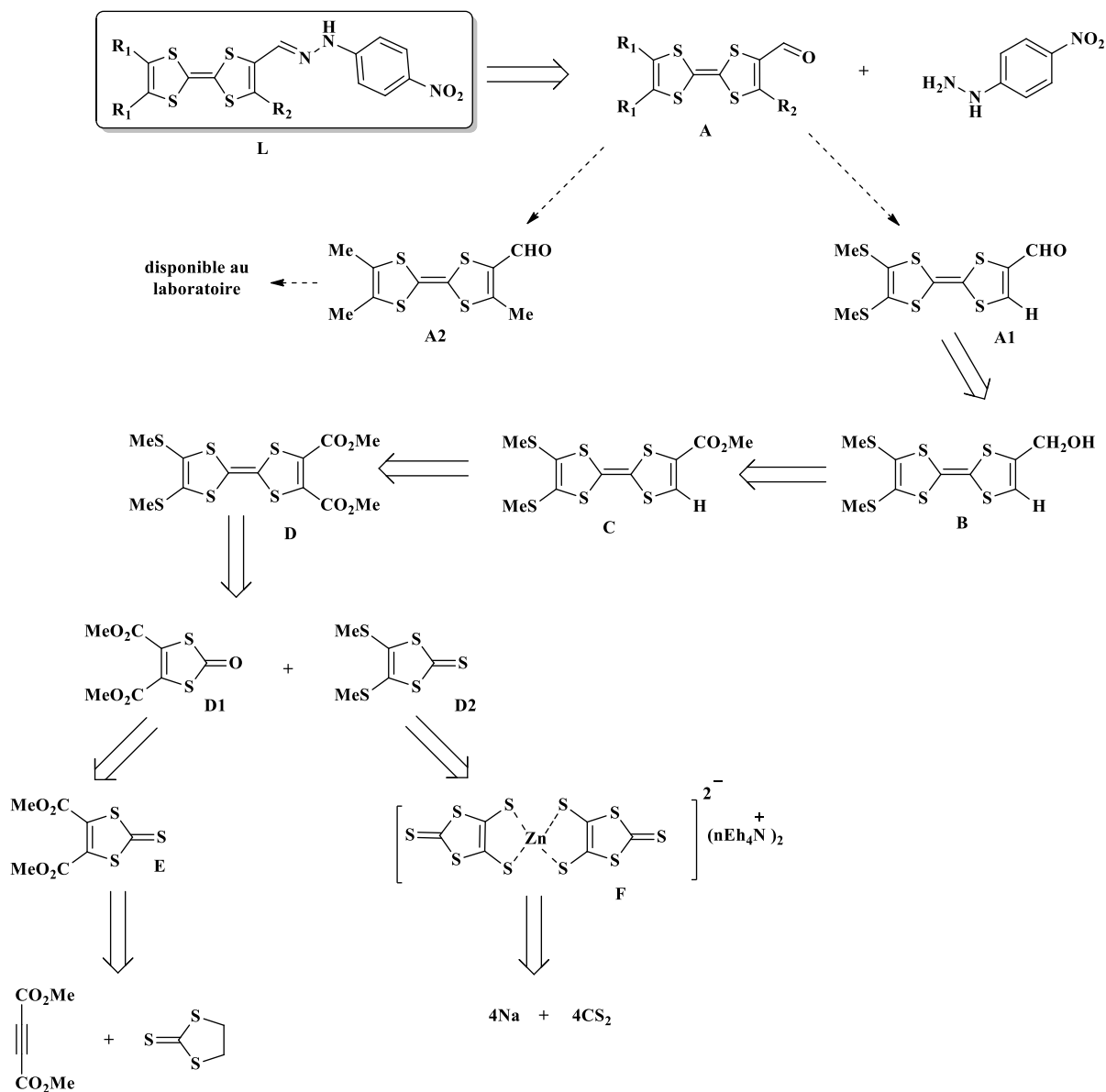


Schéma II.11 : Rétro synthèse de molécules cibles.

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

### III. Synthèse des précurseurs :

#### 1) Synthèse de : Bis (tétraéthylammonium)-(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc **F** :

Le tétraéthylammonium bis (2-thioxo-1,3-dithio) zincate **F** appelé « zincate » est obtenu par réduction de sulfure de carbone par du sodium dans le DMF, suivie d'une complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium (schéma II.12).

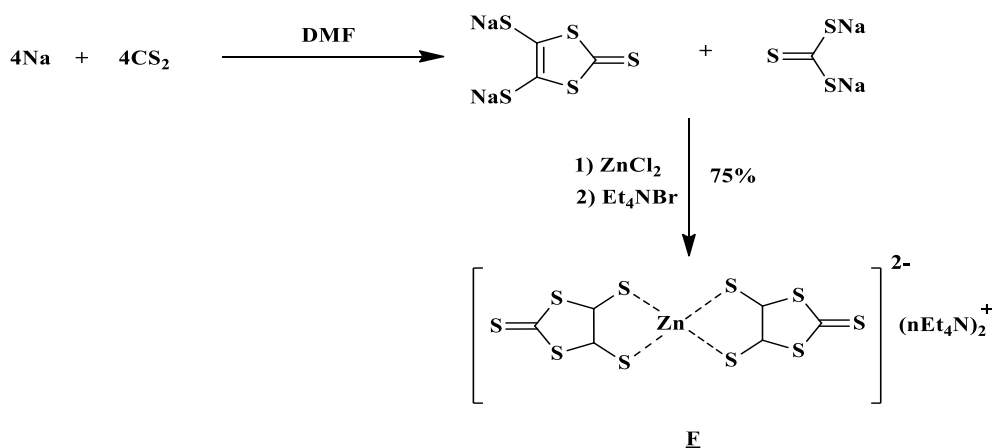


Schéma II.12 : La synthèse du zincate.

#### 2) Synthèse de 4,5-bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **D<sub>1</sub>**:

L'alkylation du zincate **F** par un excès d'Iodométhane dans l'acétone conduit à la 4,5-bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **D<sub>2</sub>** avec un rendement de 75%.

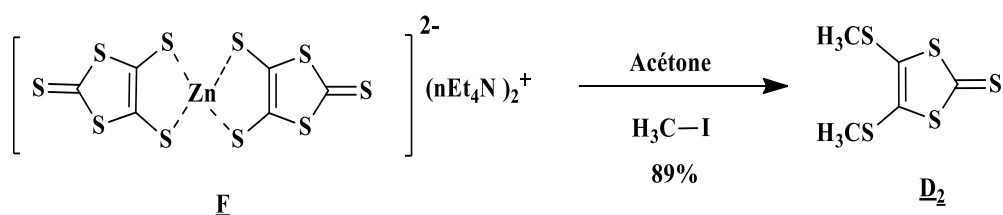


Schéma II.13 : Synthèse de 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione.

#### 3) Synthèse de 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione **E**:

La formation du cœur TTF nécessite également la préparation de la deuxième moitié 4,5diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole. En premier lieu le 4,5-diméthoxycarbonyl-2-thioxo-1,3-dithiole **E** a été préparé dans des conditions stœchiométriques entre l'éthylène trithio carbonate et l'acétylène dicarboxylate de méthyle dans le toluène. La thione **E** obtenue sous forme des cristaux jaune avec un bon rendement de 70 %.

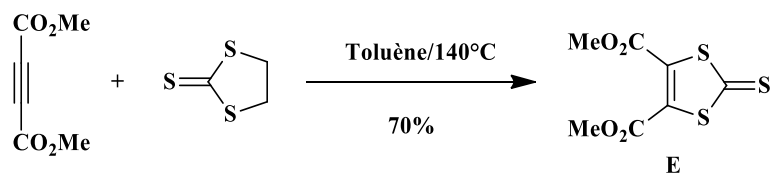


Schéma II.14: Synthèse de 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione.

4) Synthèse de 4,5-Bis (méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-one **D<sub>1</sub>** :

La transchalcogénéation du composé **E** en 4,5-diméthoxycarbonyl-2-oxo-1,3-dithiole **D<sub>1</sub>** est réalisée en présence d'acétate mercurique dans un mélange : acide acétique / dichlorométhane. Le composé **D<sub>1</sub>** a été obtenu après traitement sous forme des aiguilles beige avec un rendement de 75 % (schéma II.15).

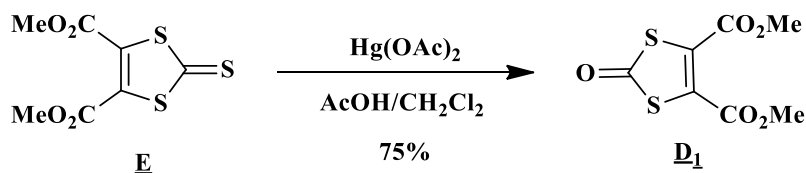


Schéma II.15 : Synthèse de 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-one.

Le tableau suivant récapitule les diverses caractéristiques des précurseurs :

Précurseur	Réactifs	Rdt(%)	Aspect	Pf
<p style="text-align: center;"><b>F</b></p>	-4Na+CS <sub>2</sub> / DMF -ZnCl <sub>2</sub> -Et <sub>4</sub> NBr	75%	Poudre rouge	172°C
<p style="text-align: center;"><b>D<sub>1</sub></b></p>	Iodométhane/ acétone	89%	cristaux jaunes	102°C
<p style="text-align: center;"><b>E</b></p>	l'éthylène trithiocarbonate et l'acétylène dicarboxylate	70%	cristaux jaunes	88°C
<p style="text-align: center;"><b>D<sub>2</sub></b></p>	Hg(OAc) <sub>2</sub> AcOH/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75%	cristaux beiges	66-68°C

Tableau II.1: Caractéristiques des molécules synthétisé (F, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, E).

## 5) Synthèse de 2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7-di(méthythio) tétrathiafulvalène :

Comme l'illustre le schéma ci-dessous, la réaction de couplage croisé [46] est réalisée, en mettant à réagir la dithiolone **D<sub>1</sub>** avec la dithiolethione **D<sub>2</sub>** en présence de phosphite de triméthyle fraîchement distillé. Après 4 h de chauffage à reflux sous atmosphère inerte, le TTF diester **D** est isolé des produits d'homocouplage par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 2/8).

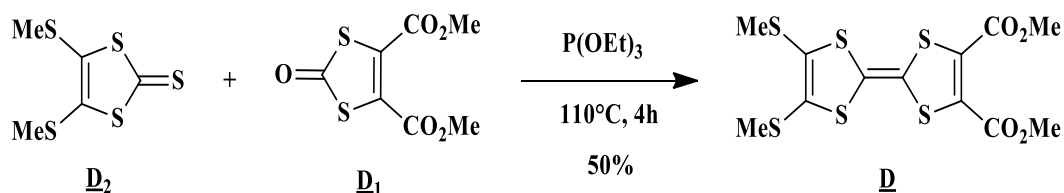


Schéma II.16 : Synthèse de TTF diester.

Le produit huileux est solidifié dans le frigo pour donner une poudre foncée avec un rendement de 50 %.

## 6) Synthèse de 2-Méthoxyoxycarbonyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène :

En adaptant une procédure décrite dans littérature [47], une monodécarboxyméthylation sélective de TTF diester **D** par un excès de bromure de lithium dans le DMF, a fourni le TTF monodécarboxyméthylé avec un bon rendement (90%).

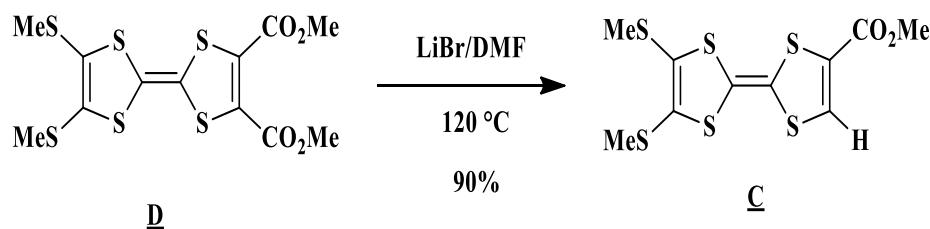


Schéma II.17: Synthèse de monodécarboxyméthylé.

## 7) Synthèse de 2-Hydroxyméthyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène :

Le TTF monoester **C** est engagé dans une réaction de réduction, en utilisant le NaBH<sub>4</sub>/ZnCl<sub>2</sub> à reflux pour donner le TTF-alcool. [48]

[46] a) P. Blanchard, *Thèse de doctorat de l'université de Nantes et de l'université d'Angers*, 20 septembre 1994. b) P. Blanchard, M. Sallé, G. Duguay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 2685. c) P. Blanchard, G. Duguay, J. Cousseau, M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, P. Batail, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 2113.  
 [47] R.P. Parg, J.D. Kilburn, M.C. Petty, C. Pearson, T.G. Ryan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1609.  
 [48] N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis.*, **1995**, 215.

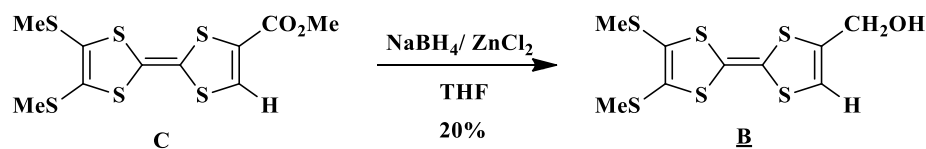


Schéma II.18: Synthèse TTF monohydroxylé.

Après traitement le TTF-alcool **B** est obtenu sous forme d'une huile est engagé directement dans l'étape suivante.

### 8) Synthèse de 2-Formyl-6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène :

La conversion du TTF-alcool par le Magtrive comme agent d'oxydation [49],

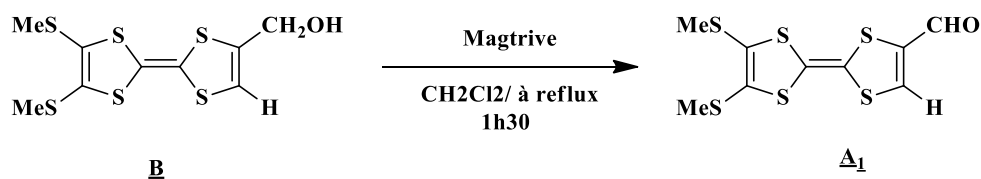


Schéma II.19 : Synthèse TTF monoformylé.

Faute de temps et suite à un problème qui dépasse nos moyens, la synthèse de TTF monoformylé n'est pas achevée. Afin de poursuivre notre synthèse, Melle Zitouni nous a emprunté une quantité de ce composé (**A<sub>1</sub>**).

Les résultats obtenus lors de ces synthèses sont regroupé dans le tableau suivant :

TTF	Réactifs	Rdt(%)	Pf
<chem>COC(=O)c1csc2c(c1)sc(C)sc2</chem>	D <sub>1</sub> / D <sub>2</sub> P(OEt) <sub>3</sub>	50 %	94°C
<chem>COC(=O)c1csc2c(c1)sc(C)sc2</chem>	LiBr/DMF	92%	92°C
<chem>OCc1csc2c(c1)sc(C)sc2</chem>	NaBH <sub>4</sub> / ZnCl <sub>2</sub> -78 °C	20%	/
<chem>O=Cc1csc2c(c1)sc(C)sc2</chem>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Magtrive	//	/

Tableau II.2 : Caractéristiques des TTF synthétisés.

[49]R.A. Lee, D.S. Donald, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3857.

## IV. Synthèse des molécules cibles :

Ayant désormais à notre disposition le 4-nitrophénylhydrazine (NPH) produit commercial ainsi que les TTF porteurs de la fonction aldéhyde, nous avons entrepris la synthèse de nouveaux TTF cibles.

### 1) Synthèse de composé $L_1$ :

Nous avons réalisé une réaction de condensation (Schéma II.19) en mettant à réagir, dans l'Éthanol au reflux pendant 48 heures, le TTF porteur d'une fonction aldéhyde  $A_1$  avec le 4-nitrophénylhydrazine (1.1 équivalents), en présence d'une quantité catalytique de l'acide acétique.

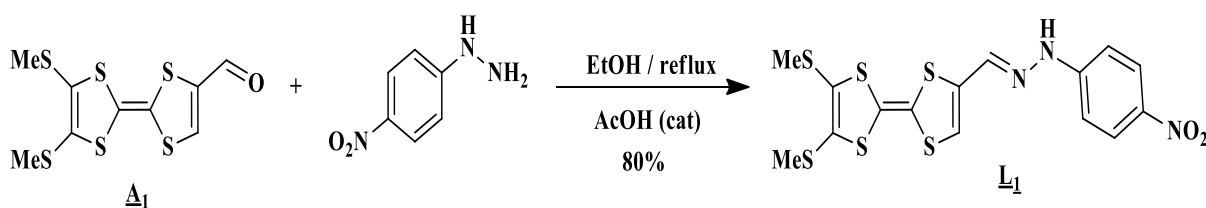


Schéma II.20: Synthèse de composé  $L_1$ .

La réaction est suivie par CCM jusqu'à la disparition totale du TTF de départ (MeS-TTF-CHO). Après 48 h de reflux, on observe l'apparition d'un précipité dans le milieu réactionnel (notons ici, que l'analyse du précipité par CCM indique la présence d'une seule tâche). Par filtration et lavage avec de l'éthanol froid, le produit attendu  $L_1$  est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 80%.

### 2) Synthèse de composé $L_2$ :

Dans le but d'étudier l'influence du groupe accepteur ou donneur sur les propriétés électroniques de ce type de molécules, nous avons envisagé d'utiliser un TTF substitué par des groupements électrodonneurs (Me). Pour cela, nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons réalisé une condensation à partir du 4-formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène  $A_2$  (produit disponible au laboratoire) et le 4-nitrophénylhydrazine.

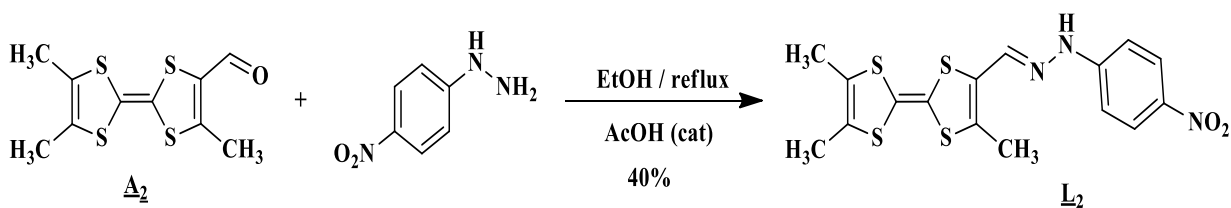


Schéma II.21 : Synthèse de composé  $L_2$ .

Le produit attendu **L<sub>2</sub>**, très faiblement soluble, précipite dans le milieu réactionnel est isolé par filtration avec un rendement de 40%.

Les rendements et les propriétés physiques des TTF-hydrazone préparés sont rassemblés dans le tableau II.3 suivant :

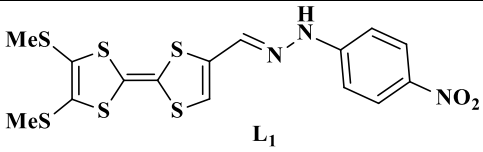
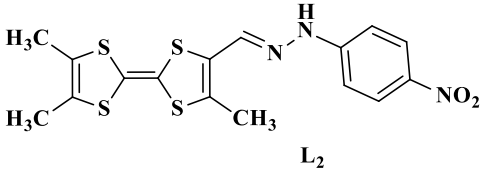
Composé	Aspect	Rdt. (%)	Rf (DCM/EP)	T.fus(°C)
 L <sub>1</sub>	poudre noire	80%	0.38	346
 L <sub>2</sub>	poudre noire	40%	0.5	347

Tableau II.3 : Propriétés physiques des TTF-hydrazone préparés.

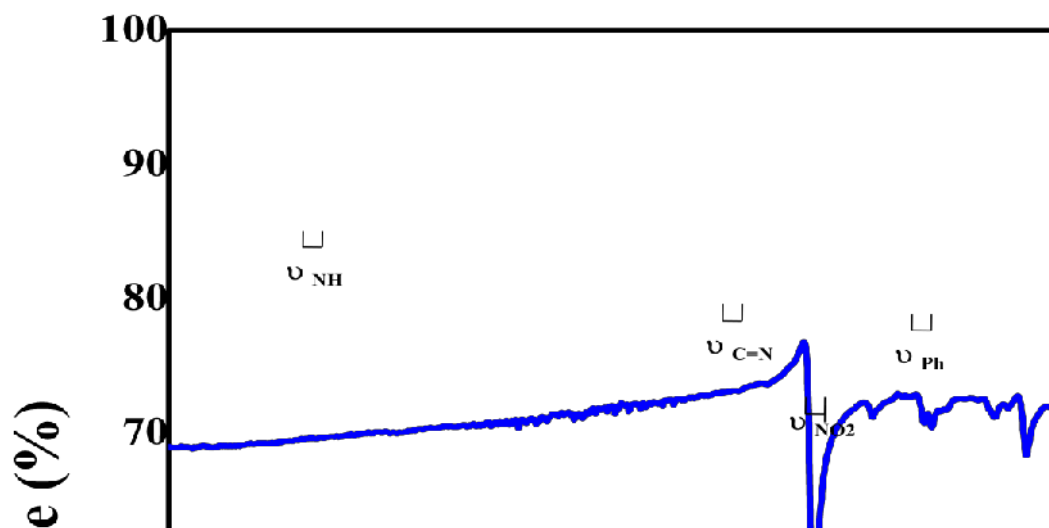
## V. Caractérisation :

Les nouveaux TTF ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques : IR, RMN<sup>1</sup>H et UV-Visible.

### 1) Spectroscopie infra-rouge :

Les spectres IR ont été réalisés au laboratoire des composants actifs et matériaux- l'université de *Oum El Bouaghi*. Le spectre du composé **L<sub>1</sub>** mesuré en phase solide est représenté sur le (figure II.8).

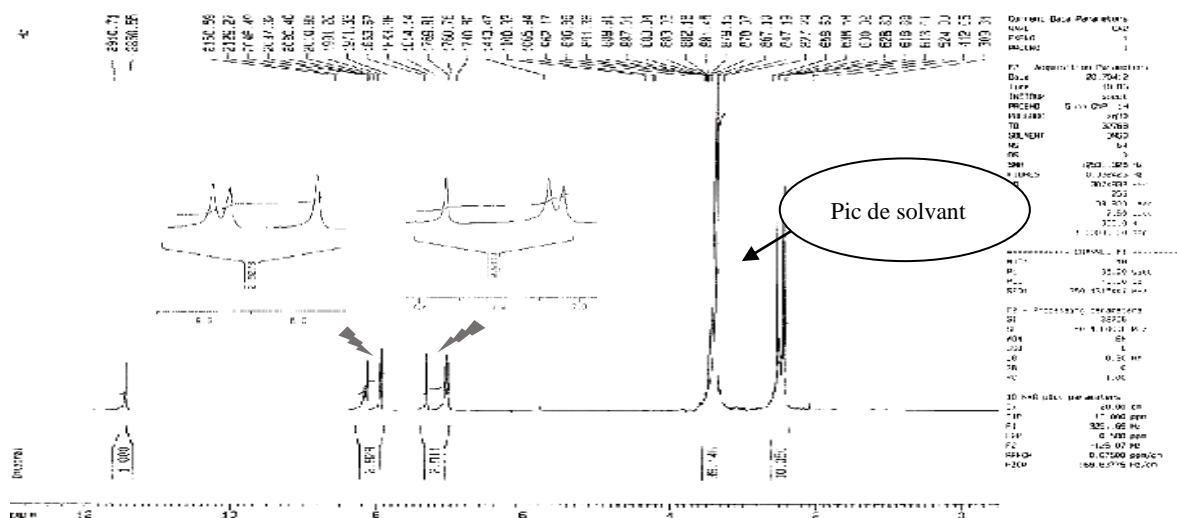


Figure II.8: Spectres IR de ligand  $L_1$ .

Les spectres IR des deux composés  $L_1$  et  $L_2$  confirment l'absence des bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde du produit  $A_1$  [ $\nu$  ( $\underline{C-H}$ ) à  $2850\text{cm}^{-1}$ , et  $\nu$  ( $\underline{C=O}$ ) à  $1730\text{cm}^{-1}$ , et l'apparition des deux absorption caractéristiques du groupement hydrazine : la première entre  $3310$  et  $3320\text{cm}^{-1}$  correspondante à la fonction amine (N-H), et la deuxième entre  $1553$  et  $1569\text{cm}^{-1}$  correspondante à la fonction imine (N=CH). Des vibrations  $\nu$  ( $\text{NO}_2$ ),  $\delta$  (C-H) aromatique sont observables aux valeurs respectives  $1287$  et  $844-750\text{cm}^{-1}$ .

## 2) Spectroscopie $\text{RMN}^1\text{H}$ :

Le spectre RMN du proton du composé  $L_1$  dans le DMSO- $d_6$  est représenté sur la figure suivante :

Figure II.9 : Spectre  $\text{RMN}^1\text{H}$  du composé  $L_1$ .

Le spectre de RMN  $^1\text{H}$  est en accord avec la structure du produit **L**<sub>1</sub>. En outre, nous pouvons mentionner la disparition du signal relatif au proton de la fonction aldéhyde CHO du TTF de départ **A**<sub>1</sub> ( $\delta = 9.4$  ppm), et l'apparition d'un nouveau signal sous forme d'un singulet d'intégration 1H à 11.4 ppm, correspondant au proton du groupement hydrazone H<sub>a</sub>. L'effet électroattracteur du groupement NO<sub>2</sub> en position para du phényle conduit à un déblindage des protons H<sub>d</sub> qui sortent à 8.2 ppm sous forme d'un doublet avec  $J_{\text{Hd-Hc}} = 9.17$  Hz. Le proton du noyau TTF H<sub>e</sub> apparaît sous forme d'un singulet à  $\delta = 7.9$  ppm, Le proton éthénylique H<sub>b</sub> résonne sous la forme d'un singulet à  $\delta = 7.3$ . Un doublet d'intégration 1H apparaît à  $\delta = 7.1$  ppm avec une constante de couplage  $J_{\text{Hc-Hd}} = 9.05$  Hz, attribué au proton H<sub>c</sub> du cycle aromatique. Le dernier signal représente deux singulet sa  $\delta = 2.4$  et 2.5 ppm, dû à la résonance de six protons des groupes méthyles.

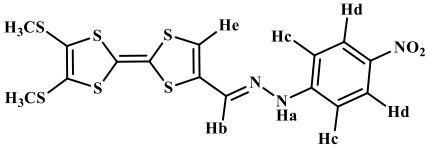
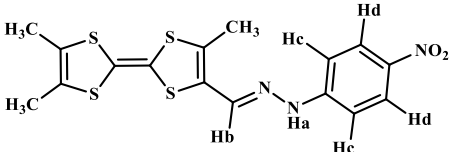
	<b>L</b> <sub>1</sub>	<b>L</b> <sub>2</sub>
		
<b>H</b> <sub>a</sub>	11.4 ppm, s, 1H	11.4 ppm, s, 1H
<b>H</b> <sub>b</sub>	7.9ppm, s, 1H	7.9ppm, s, 1H
<b>H</b> <sub>c</sub>	7.1 ppm, d ( $J_{\text{Hc-Hd}} = 9.05$ Hz), 2H	7.1 ppm, d ( $J_{\text{Hc-Hd}} = 8.97$ Hz), 2H
<b>H</b> <sub>d</sub>	8.2 ppm, d ( $J_{\text{Hd-Hc}} = 9.17$ Hz), 2H	8.2 ppm, d( $J_{\text{Hd-Hc}} = 9.07$ Hz), 2H
<b>H</b> <sub>e</sub>	7.3 ppm, s, 1H	/
<b>CH</b> <sub>3</sub>	2.7 ppm, s, 6H	1.8 ppm s 9H,

Tableau II.4 : Les résultats de l'RMN<sup>1</sup>H des deux composés obtenus.

### 3) Spectroscopie UV-Visible :

Une méthode d'analyse de choix pour les systèmes donneur-accepteur est la spectroscopie UV/vis. Ces composés présentent souvent une forte coloration due aux phénomènes de transfert de charge caractérisée par la présence de large bande d'absorption. Pour mettre en évidence ces exaltations, des mesures ont été faites sur nos composés en solution dans le THF (concentration =  $2.5 \times 10^{-5}$  M) à température ambiante.

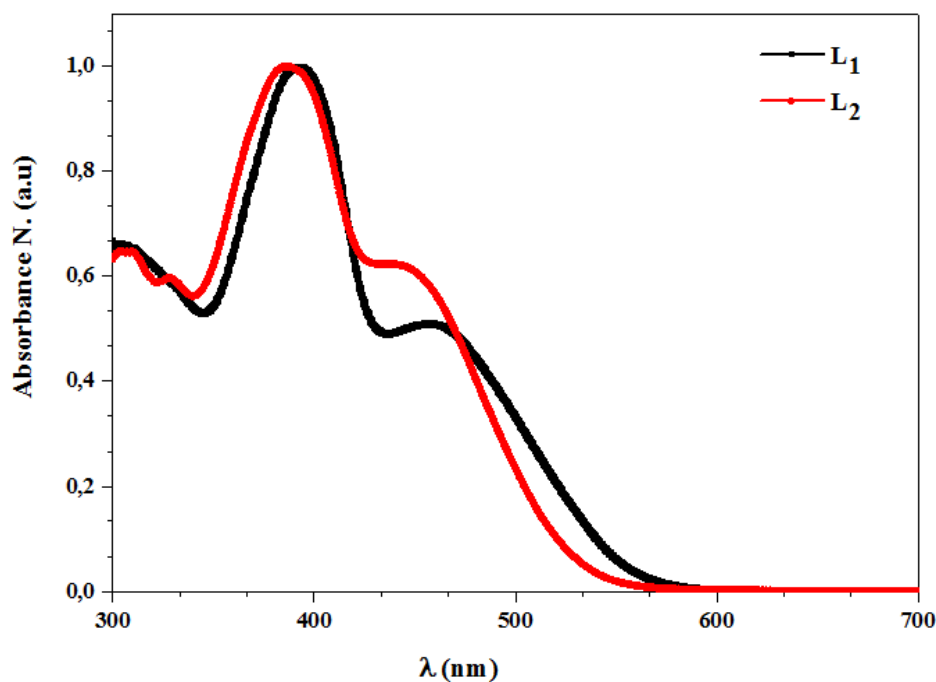


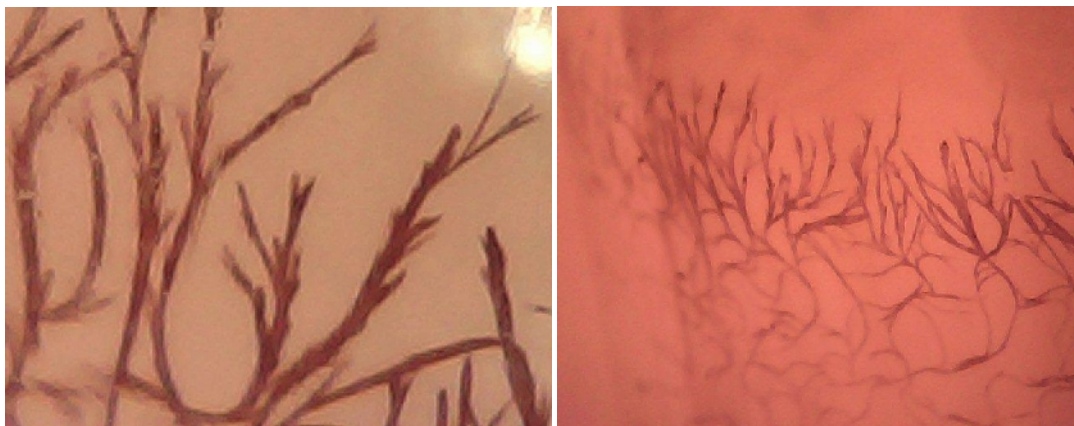
Figure II.10 : Spectres UV-Visible des ligands  $L_1$  et  $L_2$  ( $C=2.5 \times 10^{-5} M$ ).

Les deux composés  $L_1$  et  $L_2$  ont un comportement similaire, ils présentent une bande d'absorption intense respectivement à  $\lambda_{\max} = 380$  et  $\lambda_{\max} = 388$  nm attribuée à des transitions  $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$  dans les différentes unités (l'unité TTF et le groupement nitrophenylhydrazone). Une deuxième bande à  $\lambda_{\max} = 444$  et  $\lambda_{\max} = 456$  nm a été observée, pour les deux composés, qui sont probablement due à un transfert de charge intramoléculaire (ITC) du groupement donneur (TTF) vers le groupement accepteur nitrophenylhydrazone. Ceci peut être expliqué par la forte délocalisation électronique présente dans les deux composés et assurée par le groupement hydrazone ( $C=N$ ).

composés	$\lambda_{1\max}$	$\lambda_{2\max}$	$A_1$	$A_2$	$\epsilon_{(1,2)} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
L1	380	444	1.0089	0.6205	40356/24820
L2	388	456	0.8206	0.4180	32824/ 16720

Tableau II.5: les valeurs de longueur d'onde et l'absorbance et coefficients d'extinctions des ligands  $L_1$  et  $L_2$ .

Des cristaux de tailles suffisantes pour analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus par évaporation lente dans l'acétate d'éthyle pour le composé  $L_1$  et par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de THF pour le composé  $L_2$ . L'analyse par diffraction des rayons X sera effectuée prochainement.



**L1L2**

*Figure II.11 : Photos microscopiques des cristaux obtenus ligands L1 et L2.*

# Chapitre III

*Étude électrochimique et  
élaboration des matériaux.*

Dans ce chapitre, nous intéressons à l'étude du comportement électrochimique des nouveaux donneurs- $\pi$  synthétisés. Ainsi, l'élaboration de matériaux de types complexes de transfert de charge (CTC) issus de l'association des nouveaux donneurs- $\pi$  synthétisés avec le TCNQ. Ensuite, nous avons présenté une étude préliminaire de la reconnaissance des anions.

## I. Étude électrochimique :

### 1) Généralité :

La voltammétrie cyclique est la méthode la plus utilisée dans la chimie de TTF. Cette technique devait nous permettre de déterminer d'une part le caractère donneurs- $\pi$  de nos récepteurs, et d'autre part, de vérifier la réversibilité du processus redox mis en jeu.

Le principe de cette méthode basé sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites  $E_{\text{inf}}$  et  $E_{\text{sup}}$ . Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué :  $i = f(E)$ , appelé voltamogramme. Pour ce faire, le suivi des paramètres potentiel (E), courant (I) et temps (t) est réalisé dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

- Électrode de travail (en platine) sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.
- Électrode de référence, de potentiel fixe : accès au potentiel de l'électrode de travail (à partir de la mesure de la différence de potentiel ( $E_{\text{travail}} - E_{\text{ref}}$ ), une électrode de référence au calomel saturé (ECS).
- Électrode auxiliaire (anode) : assure le passage du courant, elle est impolarisable, usuellement en platine.



Figure III.1 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié contenant un large excès d'électrolyte support assurant la

conductibilité de la solution. Les électrolytes sont en général des sels d'ammonium quaternaires tels que  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$  avec  $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4, \dots$  etc.

## 2) Discussion de résultats :

Afin de contrôler les propriétés électrochimiques de nos récepteurs, des études de voltammétrie cyclique ont été effectuées, avec une vitesse de balayage de  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , dans le dichlorométhane et en présence de sel de fond d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{TBAPF}_6$ ) ( $10^{-1} \text{ M}$ ) comme électrolyte support. L'électrode de référence est un fil d'Argent, l'électrode de travail et la contre-électrode en platine.

Comme le montre la figure III.2, le profil d'oxydation des deux composés, montre deux vagues d'oxydation à un électron de chacune ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical ( $\text{TTF}^{\cdot+}$ ) à  $\text{E}^1_{\text{ox}}$  et d'un dication ( $\text{TTF}^{2+}$ ) à  $\text{E}^2_{\text{ox}}$ .

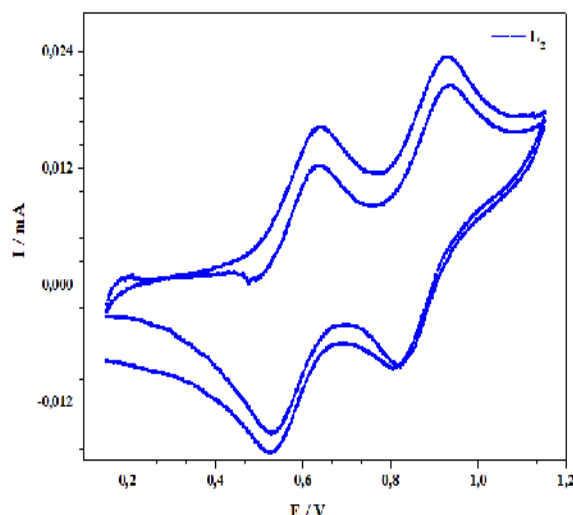


Figure III.2 : Voltammogrammes de  $\text{L}_2$  (THF,  $V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0,1 M)).

Les valeurs de potentiels d'oxydation des composés  $\text{L}_1$ ,  $\text{L}_2$  et TTF pris comme référence sont regroupées respectivement dans le tableau suivant.

Composé	$\text{E}^1_{\text{ox}}$ (mV)	$\text{E}^2_{\text{ox}}$ (mV)	$\Delta\text{E}_{\text{ox}}$
$\text{L}_1$	783	1009	226
$\text{L}_2$	646	929	283
TTF	628	941	313

Tableau III.1 : Potentiels d'oxydation  $\text{L}_1$  et  $\text{L}_2$ , THF,  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M).

Les deux récepteurs s'oxydent à des potentiels plus élevés par rapport au TTF non-substitué en adéquation avec l'effet accepteur de l'unité 4-dinitrophénylhydrazone. Le récepteur **L**<sub>1</sub> ( $E^{\text{OX}}_1 = 646\text{mV}$ ) apparaît plus facilement oxydable que **L**<sub>2</sub> ( $E^{\text{OX}}_1 = 783\text{ mV}$ ), en raison de la nature des substituants méthyles électrodonneurs et les groupement sthiométhyles électroattracteur. En revanche, la comparaison des valeurs des potentiels d'oxydation de ces nouveaux donneurs avec le TTF non-substitué qui est à l'origine de très nombreux sels conducteurs, montre des différences appréciable. L'incorporation de groupes à effet attracteur tels que les aromatiques nitrés provoque un appauvrissement électronique au niveau du corps du TTF.

### 3) Élaboration des matériaux :

Compte tenu des résultats de voltammétrie qui révèlent un caractère réducteur compatible avec la formation de métaux organiques pour les deux composés obtenus, nous les avons engagés dans des matériaux de type complexe de transfert de charge pour cela, nous avons choisi le TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) qui est à l'origine du premier métal organique TTF-TCNQ. L'utilisation du TCNQ en tant qu'accepteur tient aux caractéristiques structurales et électroniques de ce composé propices à la formation de CTC conducteurs.

Il est tout d'abord un accepteur d'électrons  $\pi$  présentant deux systèmes redox réversibles :

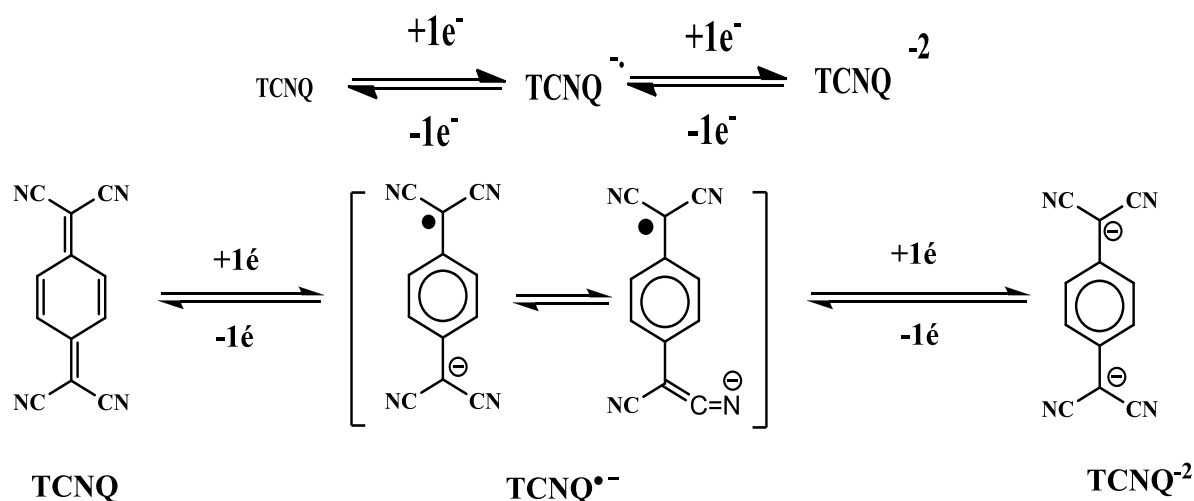


Schéma III.1: Les états d'oxydation de composé TCNQ.



Le caractère oxydant de cette molécule s'explique notamment par une stabilisation mésomère de l'anion radical qui se forme par perte d'un premier électron ce qui confère au noyau un caractère aromatique [50].

D'autre part, sur le plan structural, le TCNQ est un composé plan faiblement encombré, ce qui permet la formation d'empilements réguliers plan contre plan des molécules. Ce type d'arrangement facilite les recouvrements intermoléculaires des orbitales ce qui est favorable à la délocalisation électronique responsable de la conductivité des solides résultants de type TTF-TCNQ.

Pour obtenir nos CTC, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe d'oxydoréduction en solution. Les deux constituants, précurseur TTF et TCNQ, sont dissous séparément dans un solvant adéquat à ébullition, puis les deux solutions chaudes sont mélangées. Après refroidissement de la solution et évaporation lente du solvant, nous avons pu la formation du complexe attendu.

Les résultats des essais de formation de CTC réalisés avec les donneurs synthétisés sont reportés dans le tableau III.2.

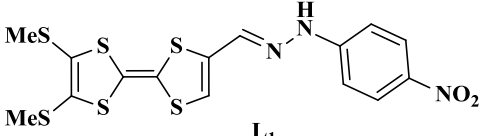
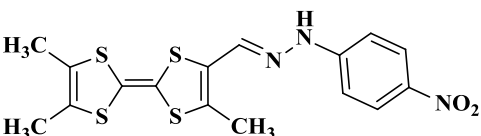
Donneur	Accepteur TCNQ	Résultats
 <p style="text-align: center;"><b>L<sub>1</sub></b></p>	<b>(1 éq)</b>	<b>Cristaux noir</b>
 <p style="text-align: center;"><b>L<sub>2</sub></b></p>	<b>(1 éq)</b>	<b>Cristaux noirs</b>

Tableau III.2:Résultats de la formation des CTC.

[50]J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*,1977, 16, 519.

## II. Étude préliminaire de la reconnaissance des anions :

La reconnaissance moléculaire ou ionique peut être définie comme étant le processus d'interaction sélective, au niveau moléculaire, entre un substrat ( $\sigma$  : molécule invitée) et un récepteur ( $\rho$  : ou molécule hôte) (figure III.3). Cette association se fait par des processus réversibles qui conduisent à un équilibre chimique entre le récepteur ( $\rho$ ) et le substrat libres ( $\sigma$ ) et le complexe ( $\rho\sigma$ ).

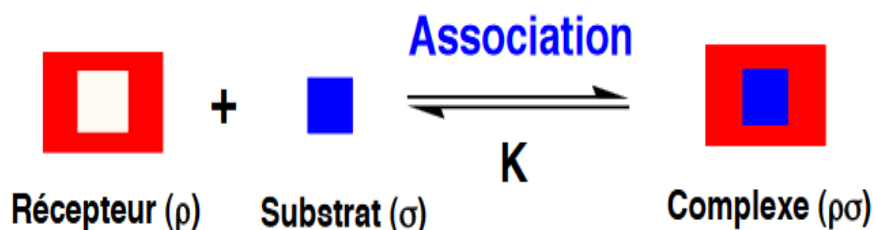


Figure III.3: Représente la reconnaissance moléculaire.

La conception de récepteurs pour anions n'est étudiée intensivement que depuis une dizaine d'années [51], il s'agit donc d'un domaine de recherche relativement récent en comparaison aux récepteurs pour cations. Des applications typiques de ces systèmes sont, par exemple, le dosage des nitrates dans les cours d'eau ou les fluorures dans l'eau potable.

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

Ces récepteurs peuvent être classés en deux grandes familles distinctes : les récepteurs chargés et les récepteurs neutres. Les récepteurs neutres (acycliques ou macrocycliques) impliquent souvent des groupes donneurs de liaison hydrogène de type sulfonamide [52], amide [53], (thio) urée [54], pyrrole [55], carbazole [56] ou indole [57]. Les récepteurs chargés, quant à eux, sont pour la plupart du temps constitués de motifs polyammonium, imidazolium, pyridinium ou guanidinium [58] afin d'établir des interactions ioniques avec l'anion.

[51] Gale, P.A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 191-221. Gale, P.A. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3746-3771.

[52] Davis, A.P. Perry, J.J. Williams, R.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1793.

[53] C. R Bondy, Loeb, S. *J. Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 77-99.

[54] D. E. Gomez, Fabrizzi, L.; Licchelli, M.; Monzani, E. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1495-1500.

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

[56] (a) M.J.Chmielewski, Charon, M.; Jurczak, *J. Org. Lett.* **2004**, *6*, 3501-3504. (b) P.Piatek, Lynch, V.M. Sessler, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16073-16076.

[57] (a) D.Curiel, Cowley, A. Beer, P.D. *Chem. Commun.* **2005**, 236-238. (b) J.L.Sessler, Cho, D.-G. Lynch, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16518-16519.

[58] (a) E.Graf, ; Lehn, J.-M. ; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6403-6405. (b) J.M.Llinares, ; Powell, D.; Bowman-James, K. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 57-75. (c) W.W.H.Wong, Vickers, M.S. Cowley, A.R. Paul, R.L. Beer, P.D. *Org. Biomol.*

La fonction hydrazone est également un candidat de choix pour reconnaître les anions et cations. En effet, elle présente un groupe NH et peut donc établir une liaison hydrogène avec un anion. (Elle peut donc servir à établir un mono-lien avec un halogénure, par exemple ou un bi-lien avec deux atomes d'oxygène d'un carboxylate, dihydrogénophosphate, ...). Le processus de la détection générales suivi par les techniques spectroscopiques : UV-visible, RMN<sup>1</sup>H ou par fluorescence.

Dans ce contexte, nous avons voulu étudier le comportement de détection colorimétrique de nos récepteurs vis-à-vis des anions. Pour cela, nous avons réalisé un titrage, en examinant l'évolution des spectres par addition progressive de micro-volumes d'une solution de tétrabutylammonium de différents anions : tels que : les fluorures (F<sup>-</sup>), les nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), les acétates (OAc<sup>-</sup>), les bromures (Br<sup>-</sup>) les dihydrogenophosphates (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>), les hexafluorophosphates (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et les tétrafluoroborates (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

Nous avons réalisé le titrage d'une solution de **L**<sub>1</sub> et **L**<sub>2</sub> dans le THF. La concentration est de l'ordre de (5\*10<sup>-6</sup>M) avec une solution de titration de tétrabutylammonium des anions.

### 1) Titration avec les anions F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> :

De façon similaire, les micro-ajouts de F<sup>-</sup> provoquent une modification significative sur les propriétés d'absorption des deux récepteurs (Figure III.4). Le spectre d'absorption montre une diminution de l'absorbance de la bande d'absorption intense située à  $\lambda_{\max} = 380$  nm pour **L**<sub>1</sub> ( $\lambda_{\max} = 388$  nm pour **L**<sub>2</sub>) et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $\lambda_{\max} = 569$  nm pour **L**<sub>1</sub> ( $\lambda_{\max} = 574$  nm pour **L**<sub>2</sub>). Ce phénomène s'accompagne d'un remarquable changement de couleur dans les deux cas (du jaune au violet) (Figure III.5). En effet, la différence de coloration est expliquée par un déplacement de la bande qui correspond au transfert de charge à  $\lambda_{\max} = 444$  nm pour **L**<sub>1</sub> ( $\lambda_{\max} = 456$  nm pour **L**<sub>2</sub>) vers les plus grandes longueurs d'onde.



Figure III.4 : Couleur de la solution de **L**<sub>1</sub> et **L**<sub>2</sub> après ajout des ions F<sup>-</sup>, AcO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Chem.2005, 3, 4201-4208. (d) E.Alcalde, Mesquida, N. Perez-Garcia, L. Eur. J. Org. Chem. **2006**, 3988-3996. (e) K.J.Wallace,; Belcher, W.J.; Turner, D.R.; Syed, K.F.; Steed, J.W. J. Am. Chem. Soc. 2003,125, 9699-9715. (f) S.Shinoda,; Tadokoro, M.; Tsukube, H.; Arakawa, R. Chem. Commun. **1998**, 181-182.

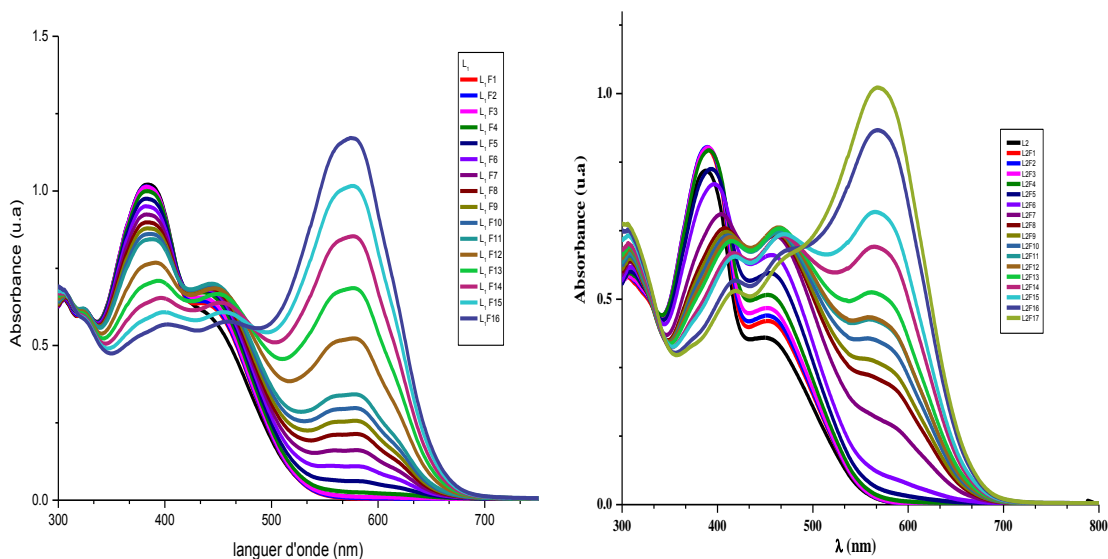


Figure III. 5 : Spectres UV-Visible de  $L_1$  et  $L_2$  après ajout (des ions  $F^-$ )

Avec l'anion l'acétate ( $AcO^-$ ), les deux récepteurs présentent un comportement analogue. Toutefois, les micro-ajouts provoquent une diminution de l'intensité de la première bande d'absorption accompagnée par l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption vers  $\lambda_{max} = 576$  nm pour  $L_1$  et  $\lambda_{max} = 582$  nm pour  $L_2$  (figure III.6).

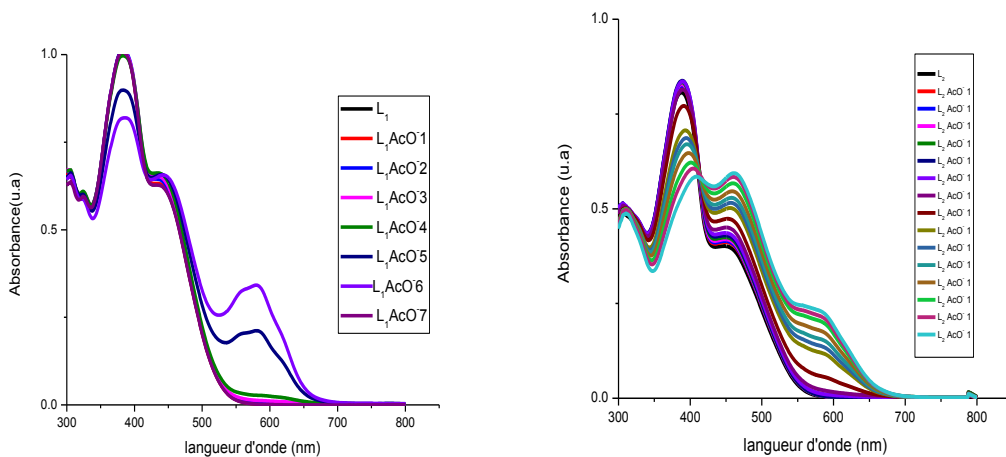


Figure III. 6 : Spectres UV-Visible de  $L_1$  et  $L_2$  après ajout (des ions  $AcO^-$ ).

De façon surprenante, une signature colorimétrique différente a été observée lors de la titration avec le dihydrogenophosphate ( $H_2PO_4^-$ ). On constate que l'ajout des 4 équivalents provoque un changement du spectre par la décroissance de la bande d'absorption située à  $\lambda_{max} = 384$  nm et l'augmentation de la bande  $\lambda_{max} = 453$  nm. Un point isobestique à  $\lambda_{max} = 407$  nm est également observé. La présence de tel point indique

l'existence d'un unique équilibre entre deux espèces absorbantes en solution, possédant le même coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde correspondante (récepteur libre et complexe).

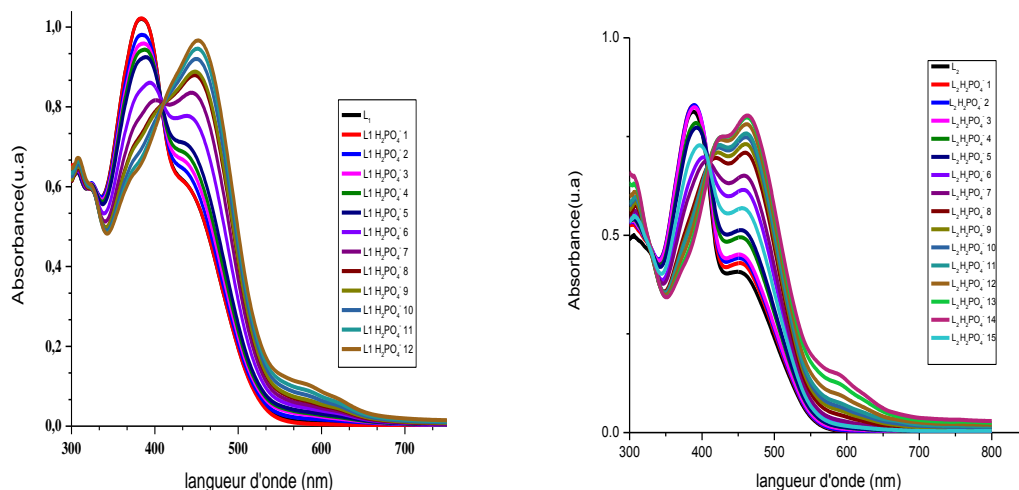


Figure III. 7: Spectres UV-Visible de  $L_1$  et  $L_2$  après ajout (des ions  $H_2PO_4^-$ ).

## 2) Titration avec les anions $Br^-$ , $NO_3^-$ , $BF_4^-$ et $PF_6^-$ :

Les mêmes études ont été effectuées par l'ajout de plus de 4équivalents de :  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $NO_3^-$  et  $Br^-$ . Cependant, aucun changement de couleur n'a été observé (figure III.8) et les spectres n'ont pas enregistré de modifications notables (figure III.9).



Figure III.8 : Couleur de la solution de  $L_1$  et  $L_2$  après ajout des ions  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $BF_4^-$  et  $PF_6^-$ .

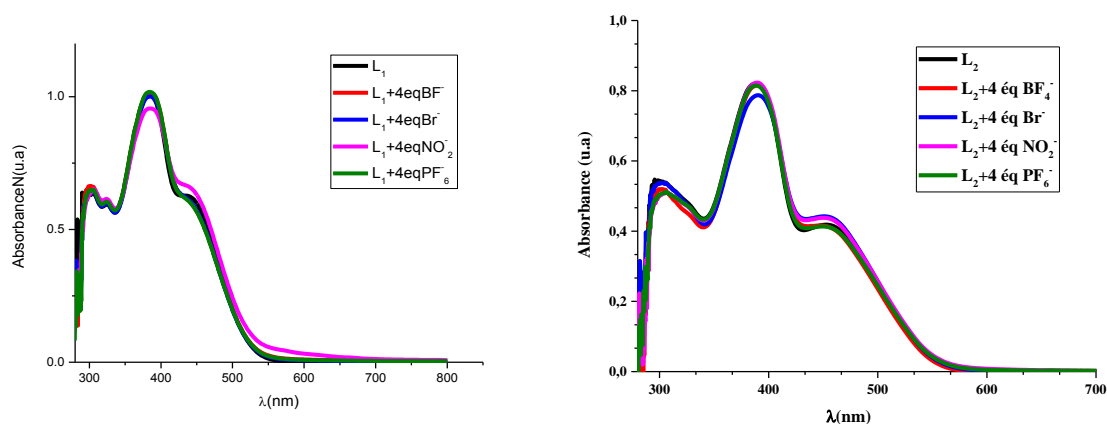


Figure III. 9 : Spectres UV-Visible de  $L_1$  et  $L_2$  après l'ajout de 4 équivalents des ions  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $BF_4^-$  et  $PF_6^-$ .

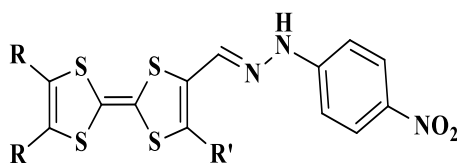
Au bilan, l'ensemble de ces résultats indique que les ions fluorures, acétates, dihydrogenophosphates agissent comme une base faible déprotonne l'atome d'azote du fragment hydrazone ce qui favorise le transfert de charge intramoléculaire de l'unité TTF et de l'azote (NH) vers le groupement 4-nitrophenyl. Une importante sélectivité vis-à-vis de l'anion fluorure par rapport aux deux autres anions ( $F^- > AcO^- > H_2PO_4^-$ ) a été confirmée. Cette sélectivité probablement liée à la charge, la taille et à la géométrie de l'anion. En revanche, l'absence de modification des propriétés spectroscopiques en présence de  $Br^-$ ,  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  implique que ces anions sont inertes envers ce type de récepteurs.

# Conclusion

# Conclusion général

Les systèmes donneur-accepteur suscitent un intérêt croissant ces dernières années. Car l'interaction électronique entre les deux partenaires est un paramètre essentiel pour l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaire multifonctionnels.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au cours de ce travail, à la synthèse d'une nouvelle série de molécules électro active de type : Donneur-Accepteur associant l'unité TTF a un motif accepteur.



*Schéma : modèle structural des molécules visées.*

La synthèse de nos molécules cibles repose sur l'emploi d'une réaction de condensation entre une fonction aldéhyde greffée sur l'unité TTF et une hydrazine commerciale.

Les nouveaux récepteurs ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques adéquates : IR, RMN<sup>1</sup>H et UV-Visible.

Le comportement électrochimique (réversibilité) des composés synthétisés, a été déterminé par voltammétrie cyclique. Par comparaison avec le TTF, les valeurs des potentiels d'oxydation trouvées indiquent que ces composés sont de bons candidats pour pouvoir donner des matériaux conducteurs. Des matériaux de type complexes de transfert de charge(CTC) avec le TCNQ ont été élaborés.

Les systèmes synthétisés font également l'objet d'une étude de reconnaissance des ions par voie spectroscopie UV-Visible. Les deux récepteurs ont montré une signature colorimétrique visible à l'œil nu pour les anions : F<sup>-</sup>, OAc<sup>-</sup>, et H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, une sélectivité a été observée envers le fluorure par rapport aux autres anions. En revanche, aucune modification n'a été détectée en présence de Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

L'extension éventuelle de ce travail consisterait :

- À effectuer une détermination structurale par Rayon-X pour les cristaux obtenus.



- De continuer l'étude de la reconnaissance des ions (anions et cations) par voie électrochimiques et spectroscopiques (RMN<sup>1</sup>H).
- L'étude approfondie de la sélectivité et libération contrôlée du fluorure

Annexe

## INDIQUATIONS GENEERLES

### ➤ Résonances magnétique nucléaire :

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AC 250 (250MHz) à l'université de Constantine. Les symboles suivants ont été utilisés pour la description des spectres : **s**: singulet, **d**: doublet, **t**: triplet.

### ➤ Spectrométrie infra-rouge :

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromtre AIGM FT-IR spectrum one per kinelmer à l'université de *Oum El Bouaghi*.

### ➤ Spectrométrie UV :

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV – visible 1601PC spectrophotométrie SHIMADZUIR.

### ➤ point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

### ➤ Chromatographies :

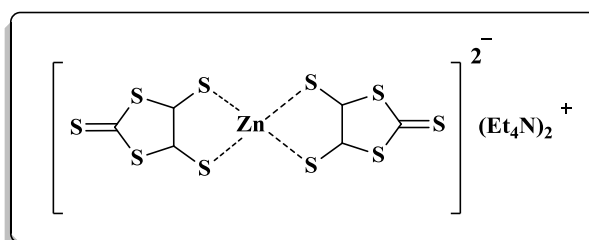
Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice 60 A C-C 70-200 $\mu\text{m}$ .

### ➤ Voltammétrie cyclique :

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un PGZ301 L'électrode de travail et la contre électrode sont des fils de platine et l'électrode de référence une électrode au argent. Les potentiels d'oxydation sont exprimés en Volt (V).

## SYNTHESE DES PRECURSEURS

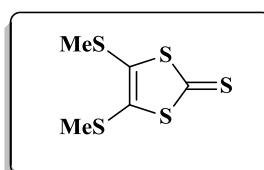
### Bis (tétraéthylammonium)-(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc (F)



Dans un ballon muni d'un réfrigérant, on ajoute 240 ml de CS<sub>2</sub>. Puis 14.5 g (1mol) de sodium coupé en petit morceaux. On ajout ensuite au goutte à goutte 480 de diméthyleformamide (DMF). La solution vire au rouge on plonge le ballon dans un bain d'eau à température 0 °C. Ce qui porte la solution et la maintient ainsi 2h. Puis le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant deux jours. Puis à 40-50 °C pendant 6 heures. Après refroidissement par un bain de glace, on ajoute prudemment 58 ml deméthanol. Ensuite, 21.721g de ZnCl<sub>2</sub> dans 487,2 ml d'ammoniaque. Enfin, l'addition d'une solution de 66 g nEt<sub>4</sub>NI dans 780 ml d'eau, selon une goutte à goutte, conduit après un jour d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc. Après filtration et lavage de précipité par l'isopropanol et l'eau et l'éther, le produit est obtenu sous forme d'une poudre rouge.

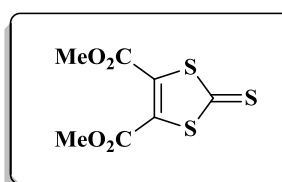
Poudre rouge ;      Pf : 172°C ;      Rdt : 75%.

### 4, 5-diméthylthio-1,3-dithiole-2-thione (D<sub>2</sub>)



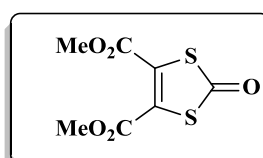
À une solution de 29,47 g (40.08mmol.) de complexe zincique dans 250 ml d'acétone sont additionnés selon un goutte à goutte assez rapide 15 ml (238.23mmol. 7 éq) de MeI, puis l'agitation est maintenue à température ambiante pendant un jour. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour donner 20 g de produit **D<sub>2</sub>** sous forme de poudre jaune.

Poudre jaune;      C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S<sub>5</sub> ;      Pf: 102°C ;      Rdt : 89%.

**4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-thione (E)**

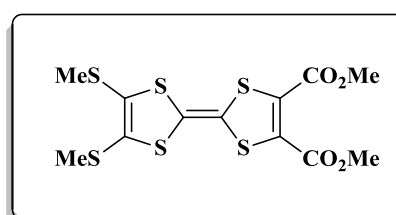
Un mélange de 20 g (0,14mmol.1éq) d'éthylène trithiocarbonate, de 22,89 ml (0,159mmol. 1,05éq) d'acétylènedicarboxylate de diméthyle et 15 ml de toluène est chauffé à 140°C pendant 6h. Après retour à température ambiante, le solide est filtré sur gel de silice (éluant : toluène) pour fournir 35 gde produit **E** sous forme d'une poudre cristalline jaune.

Poudre cristalline jaune ;  $C_7H_6O_4S_3$  ; Pf : 88°C ; Rdt : 70%.

**4,5-diméthoxyoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one (D<sub>1</sub>)**

À un mélange de 30 g de thionedans 500 ml de  $CH_2Cl_2$ , est additionné un mélange de 31,8 g d'acétate mercurique dissous dans 810 ml d'acide acétique glacial. Après 2 jour d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est filtré sur célite, le filtrat est ensuite lavé avec une solution de  $NaHCO_3$ , puis à l'eau jusqu'à avoir un PH neutre, puis séché sur  $MgSO_4$  et concentré sous pression réduite. Le résidu est chromatographie sur colonne de silice (éluant :  $CH_2Cl_2$ ) pour conduire à 8,33 g de cristaux beiges du composé **D<sub>1</sub>**.

Cristaux beiges;  $C_7H_6O_5S_2$  ; Pf: 66-68°C ; Rdt : 75%

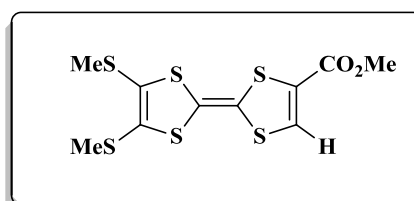
**2,3-Diméthoxyoxycarbonyl-6,7-di (méthythio tétrathiafulvalène) (D)**

Une solution de 50 ml de phosphite de triméthyle et 50 ml toluène de contenant 4,86 g(19.2mmol.) de dithilone **D<sub>1</sub>** et 4,67g (18.6m.mol) de thione **D<sub>2</sub>** est chauffée à reflux pendant

4h. Après évaporation du phosphite de triméthyle, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 2 : 8 ). Le composé dissymétrique **D** est isolé sous forme de solide violets.

Solide violets ; C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S<sub>6</sub> ; Pf : 94°C ; Rdt : 50%

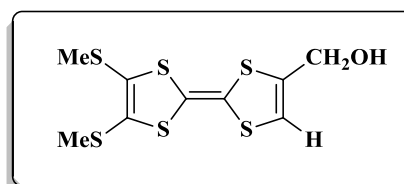
### 2-Méthoxyoxycarbonyl-6,7-(diméthythio) tétrathiafulvalène (C)



Un mélange de 1,92 g (4,65mmol.) de TTF diester **D** et de 7,25g (83,7mmol. 18éq) de LiBr dans 50 ml de DMF est chauffé 2h à 120°C. Le bain d'huile est alors retiré et après 10 min d'agitation 15 ml d'une solution aqueuse saturée de NaCl sont ajoutés. Après extraction par 250 ml d'AcOEt, la phase organique est lavée par une solution aqueuse saturée de NaCl (3x 100 ml), séchée sur MgSO<sub>4</sub> et concentrée avant d'effectuer une chromatographie sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le composé **C** est isolé sous forme d'une huile rouge avant d'être cristallisé pour donner une poudre rouge (Rdt : 90%).

Poudre rouge; C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>6</sub>; Pf: 92°C; Rdt: 90%.

### 2-Hydroxyméthyl-6,7-(diméthythio)tétrathiafulvalène (B)



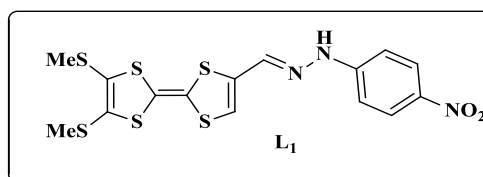
À une solution sous atmosphère d'azote de 0,62g (1.81mmol., 1éq.) de TTF mono ester **C** dans 50 ml de THF anhydre, sont additionnés 0.452g (0,69mmol., 1 éq) de ZnCl<sub>2</sub> anhydre et 0.392 g (1.11 mmol; 2.2 éq) de NaBH<sub>4</sub> le mélange réactionnel est refroidie à 0°C avant d'ajouter 15 ml d'AcOEt. Le milieu réactionnel est hydrolysé à l'aide de 10 ml d'une solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Après dilution par 3 ml de THF et 40 ml d'AcOEt, la phase aqueuse est séparée par décantation. Celle-ci est extraite par de l'AcOEt. Après acidification

par une solution aqueuse d'HCl, les phases organiques sont rassemblées, lavée plusieurs fois par une solution aqueuse diluée de NH<sub>4</sub>Cl, séchées sur MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation partielle des solvants, le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) pour fournir le TTF monoalcooldésiré avec un faible rendement de 20%.

Huileo range ; C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>6</sub> ; Pf : 112-114°C ; Rdt : 20%

## SYNTHESEDES MOLÉCULES CIBLES

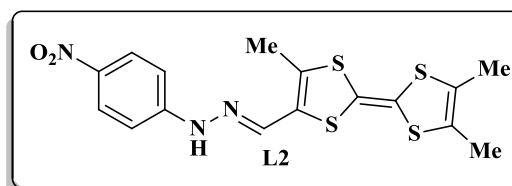
### 4-nitrophénylhydrazine 6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène L<sub>1</sub>



À une suspension de 2-formyl-6,7-(diméthylthio) tétrathiafulvalène (40 mg, 0.73 mmol) dans 100 ml d'éthanol anhydre sous atmosphère inerte, est introduite (26 mg, 1.05 éq) de 4-nitrophénylhydrazine dans 10 ml d'éthanol et quelques gouttes d'acide acétique.

Le mélange est porté à reflux pendant 48 heures, l'avancement de la réaction est suivi par CCM jusqu'à la disparition totale de produit de départ. Après retour à température ambiante, le précipité formé est recueilli par filtration, lavé soigneusement avec du l'éthanol puis séché sous vide pour donner le produit désiré sous forme d'un solide foncé avec un rendement de 80%. Des cristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de THF du composé L<sub>1</sub>.

C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Poudre noire
M= 458.93 g/mol
Pf : 346°C
Rdt : 80%
Rf : 0.38 (DCM/EP )
RMN: δH <sub>a</sub> = 11.4 ppm, s, 1H, δH <sub>b</sub> = 7.9 ppm, s, 1H, δH <sub>c</sub> =7.1 ppm, d (J <sub>Hc-Hd</sub> = 9.05 Hz), 2H, δH <sub>d</sub> = 8.2 ppm, d (J <sub>Hd-Hc</sub> = 9.17 Hz), 2H, δH <sub>e</sub> = 7.3 ppm, s, 1H, 1H, δCH <sub>3</sub> = 2.7 ppm, s, 6H
UV: λ <sub>1</sub> =380 nm, λ <sub>2</sub> =444 nm, ε <sub>1</sub> = 40356 l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> , ε <sub>2</sub> =24820 l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
IR : ν <sub>N-H</sub> = 3310 et 3320 cm <sup>-1</sup> , ν <sub>C=N</sub> =1553 cm <sup>-1</sup> , ν <sub>NO<sub>2</sub></sub> = 1253cm <sup>-1</sup> ,

**4-nitrophénylhydrazine triméthyl tétrathiafulvalène L<sub>2</sub>**

La réaction de condensation est réalisée suivant la même procédure que **L<sub>1</sub>** à partir de -formyl-4',5,5'-Triméthyltétrathiafulvalène (50 mg, 0.18mmol) et (28 mg, 1.05 éq) de 4-nitrophénylhydrazine.

Le produit désiré est obtenu sous forme d'une poudre noire avec un rendement de 40%. Des cristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution du produit **L<sub>2</sub>** dissout dans l'acétate d'éthyle.

$C_{16}H_{15}N_3O_2S_4$
Poudre noire
M= 409g/mol
Pf : 347°C
Rdt : 40%
Rf : 0.5 (DCM/EP)
RMN: $\delta H_a = 11.4$ ppm, s, 1H, $\delta H_b = 7.9$ ppm, s, 1H, $\delta H_c = 7.1$ ppm, d ( $J_{H_c-H_d} = 8.97$ Hz), 2H, $\delta H_d = 8.2$ ppm, d ( $J_{H_d-H_c} = 9.07$ Hz), 2H, 2H, $\delta CH_3 = 1.8$ ppm, s, 9H
UV : $\lambda_{1} = 388$ nm, $\lambda_{2} = 456$ nm, $\epsilon_{(1)} = 32824$ l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> , $\epsilon_{(1)} = 16720$ l.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>
IR : $\nu_{N-H} = 3312$ et $3251$ cm <sup>-1</sup> , $\nu_{C=N} = 1556$ cm <sup>-1</sup> , $\nu_{NO_2} = 1263$ cm <sup>-1</sup>



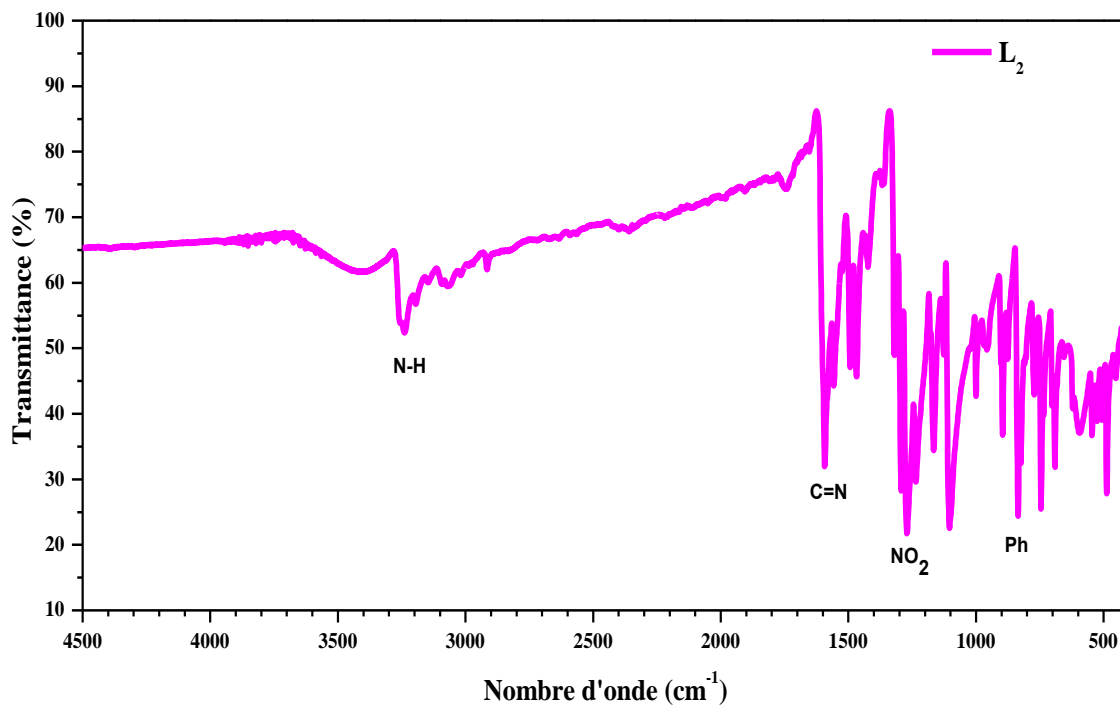
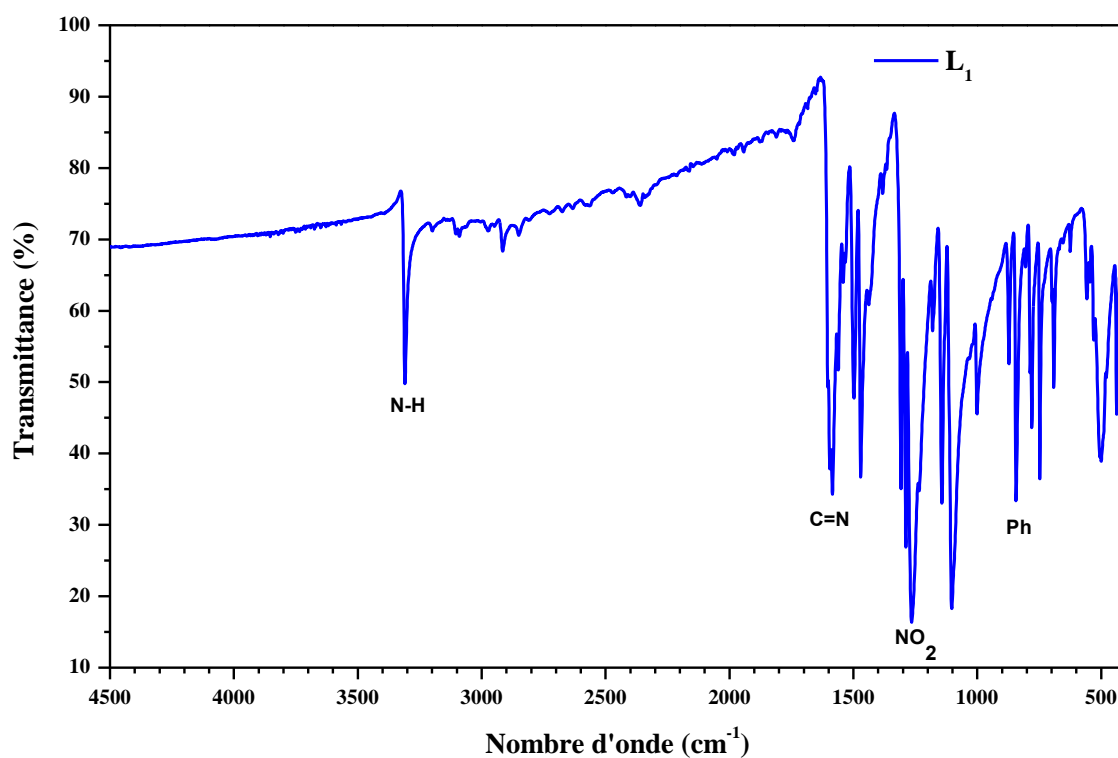
**Annexe IR :**

Figure 1: Spectres IR de ligand L<sub>1</sub> et L<sub>2</sub>.

**Annexe UV-visible:**

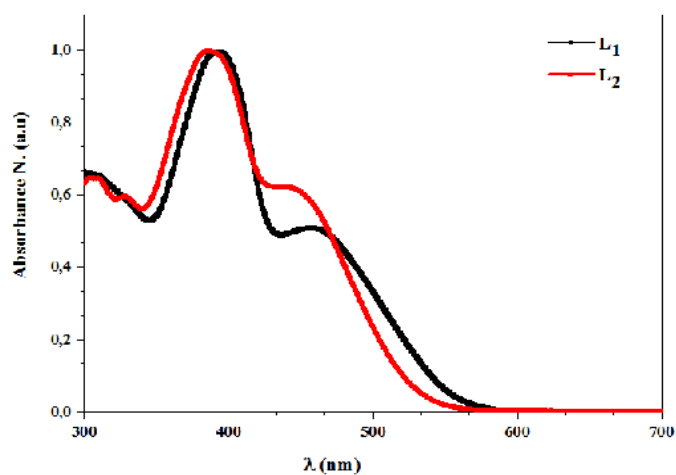
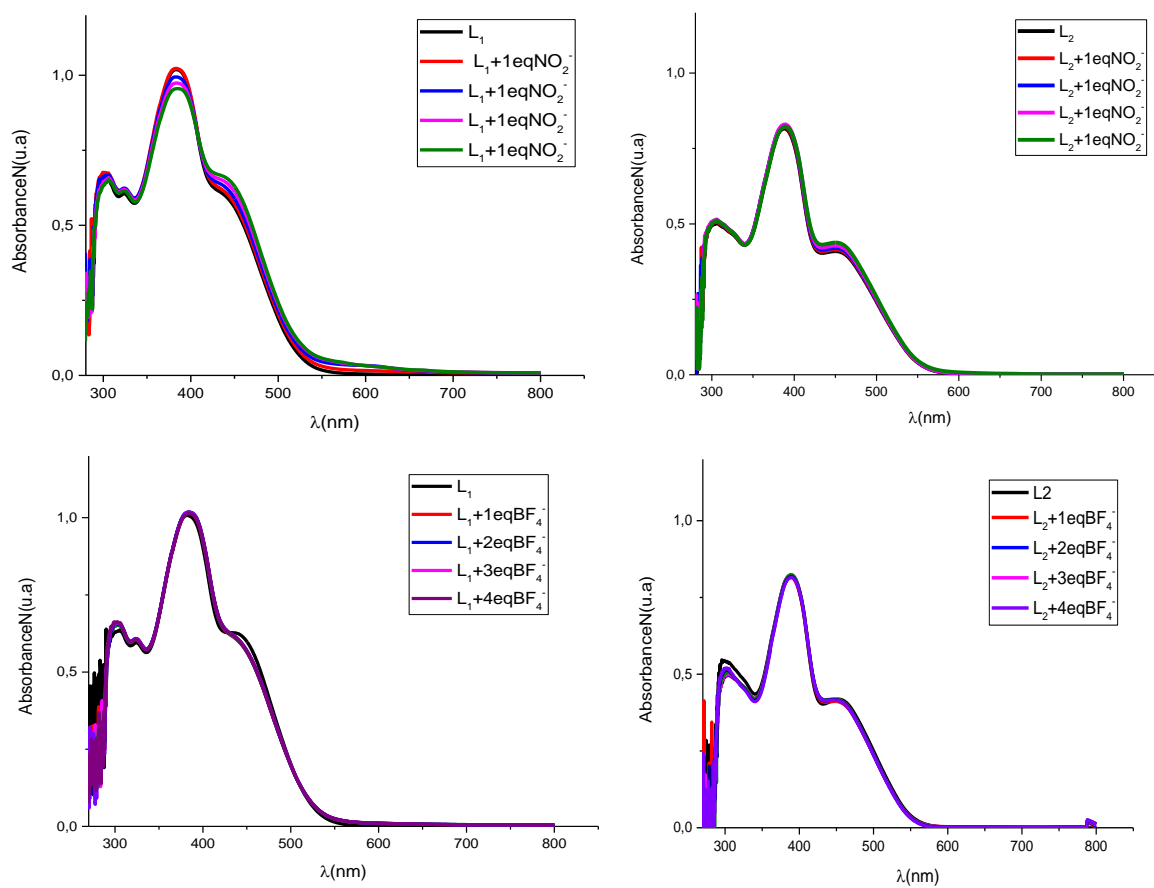


Figure 2 : Spectres UV-Visible des ligands  $L_1$  et  $L_2$  ( $C=2.5 \times 10^{-5}$  M).



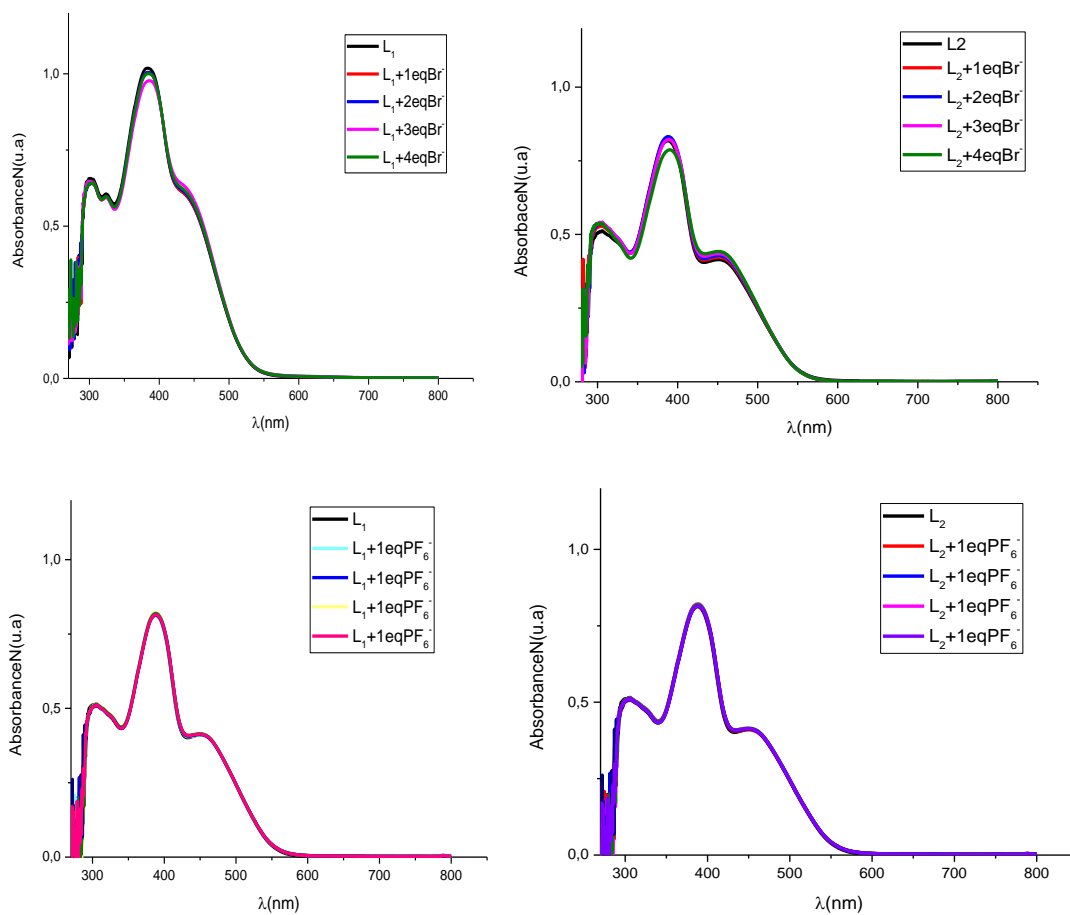
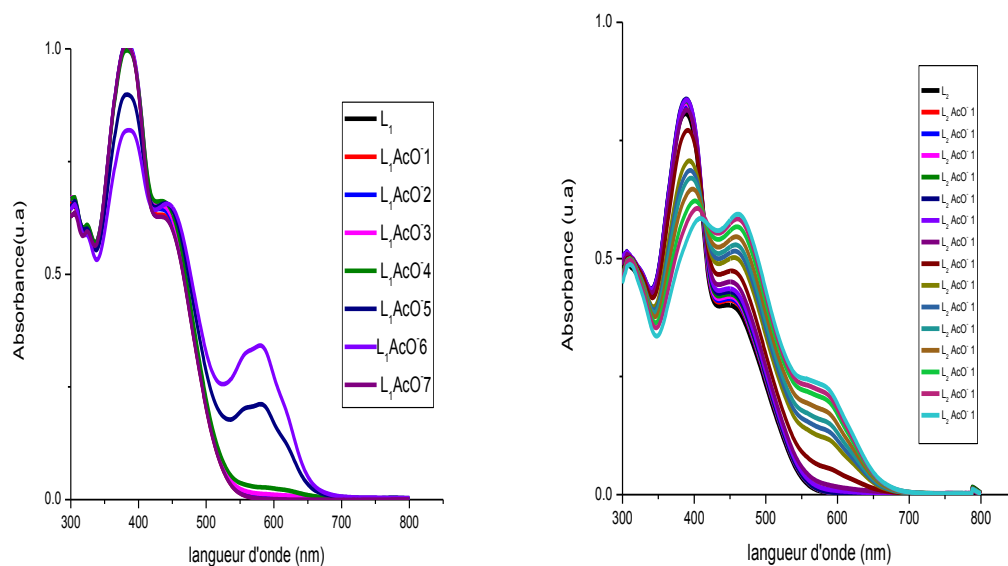


Figure 3 : Spectres UV-Visible de  $L_1$  et  $L_2$  après ajout des ions  $NO_3^-$ ,  $Br^-$  et  $BF_4^-$  et  $PF_6^-$ .



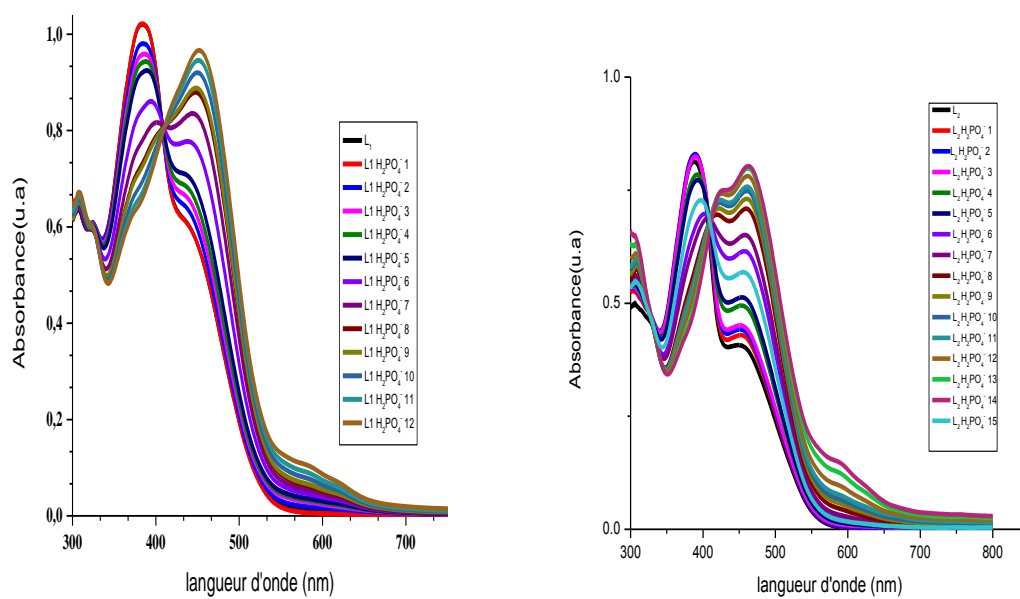


Figure 4 : Spectres UV-Visible de  $L_1$  et  $L_2$  après ajout (des ions  $H_2PO_4^-$ ,  $F^-$ ,  $OAc^-$ ).

CA1 1H

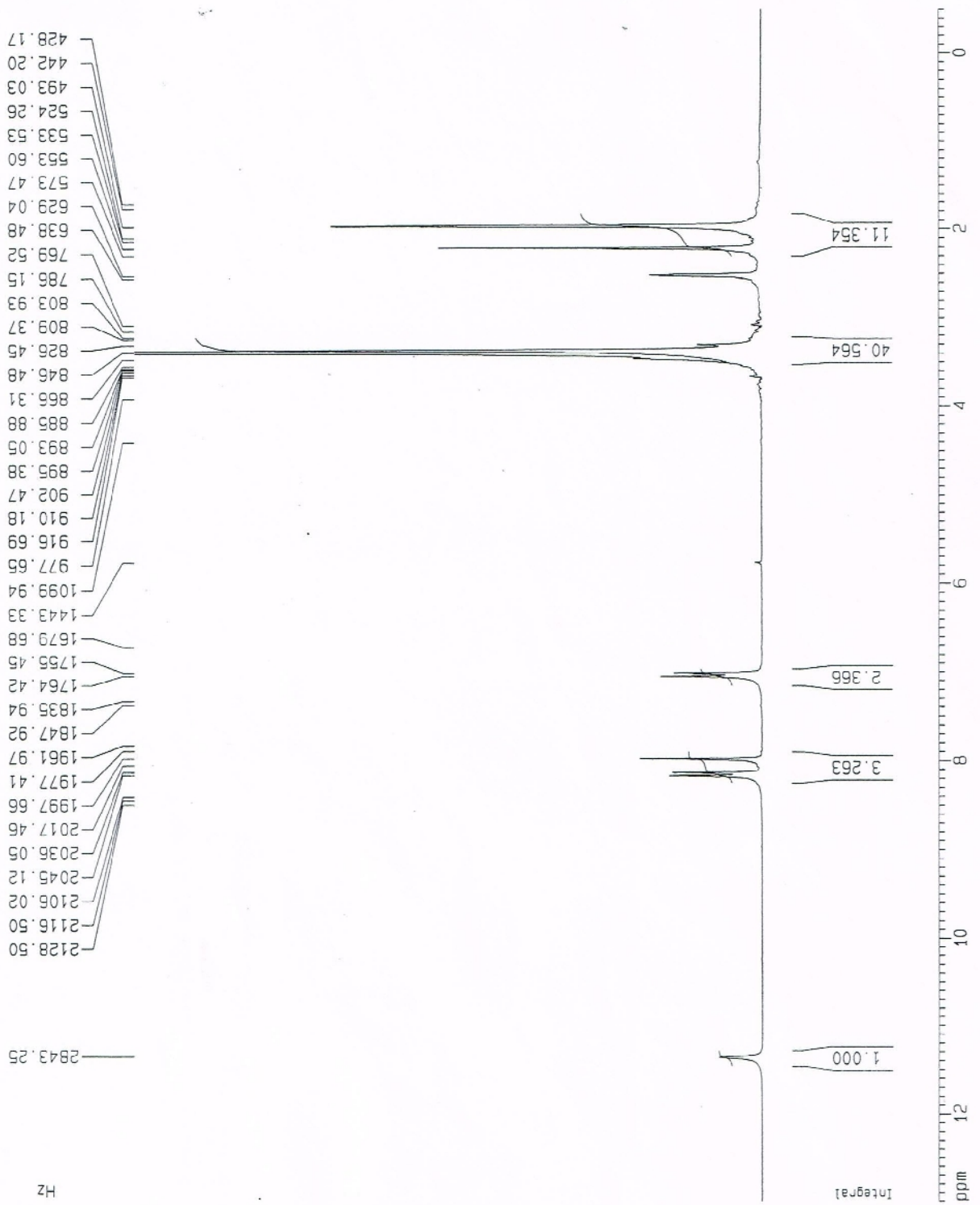
Current Data Parameters  
NAME CA1  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20170412  
Time 9.56  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zg30  
TD 32768  
SOLVENT DMSO  
NS 64  
DS 0  
SWH 12531.328 Hz  
FIDRES 0.382426 Hz  
AQ 1.3074932 sec  
RG 287.4  
DW 39.900 usec  
DE 7.50 usec  
TE 300.0 K  
D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 35.00 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 250.1300000 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
F1P 13.000 ppm  
F1 3251.69 Hz  
F2 -0.500 ppm  
F2 -125.07 Hz  
PPMCM 0.67500 ppm/cm  
HZCM 168.83775 Hz/cm



CA1 1H

Current Data Parameters  
NAME CA1  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20170412  
Time 9:56  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zg30  
TD 32768  
SOLVENT DMSO  
NS 64  
DS 0  
SWH 12531.328 Hz  
FIDRES 0.382426 Hz  
AQ 1.3074932 sec  
RG 287.4  
DM 39.900 usec  
DE 7.50 usec  
TE 300.0 K  
D1 1.00000000 sec

==== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 35.00 usec  
PL1 -6.00 dB  
SFO1 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 250.1300000 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
F1P 8.410 ppm  
F1 2103.59 Hz  
F2P 6.800 ppm  
F2 1700.88 Hz  
PPMCM 0.08050 ppm/cm  
HZCM 20.13545 Hz/cm

1755.45  
1764.42

1835.94  
1847.92

1961.97

1977.41

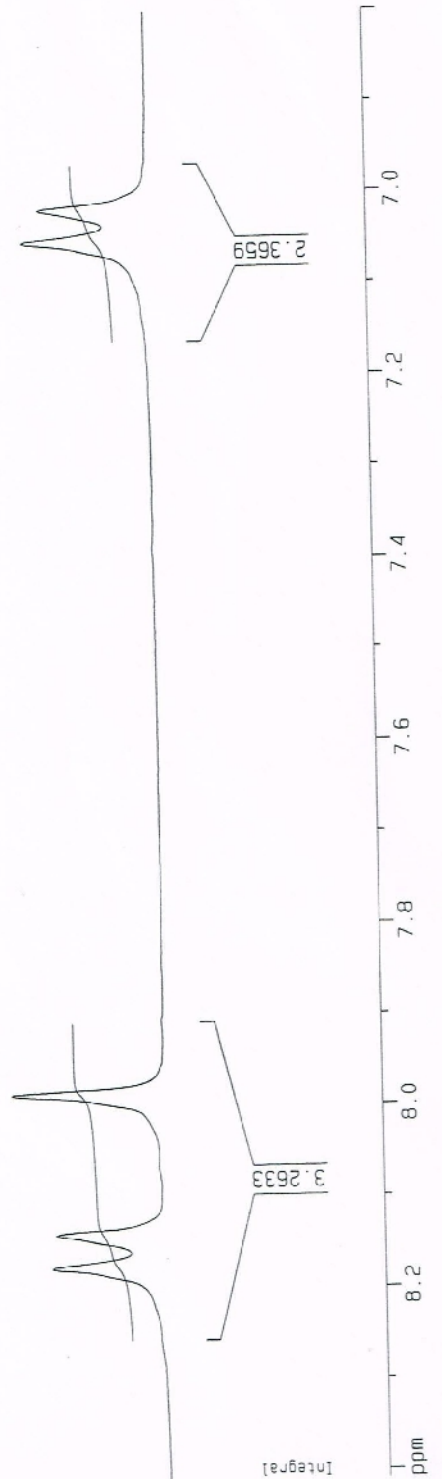
1997.66

2017.46

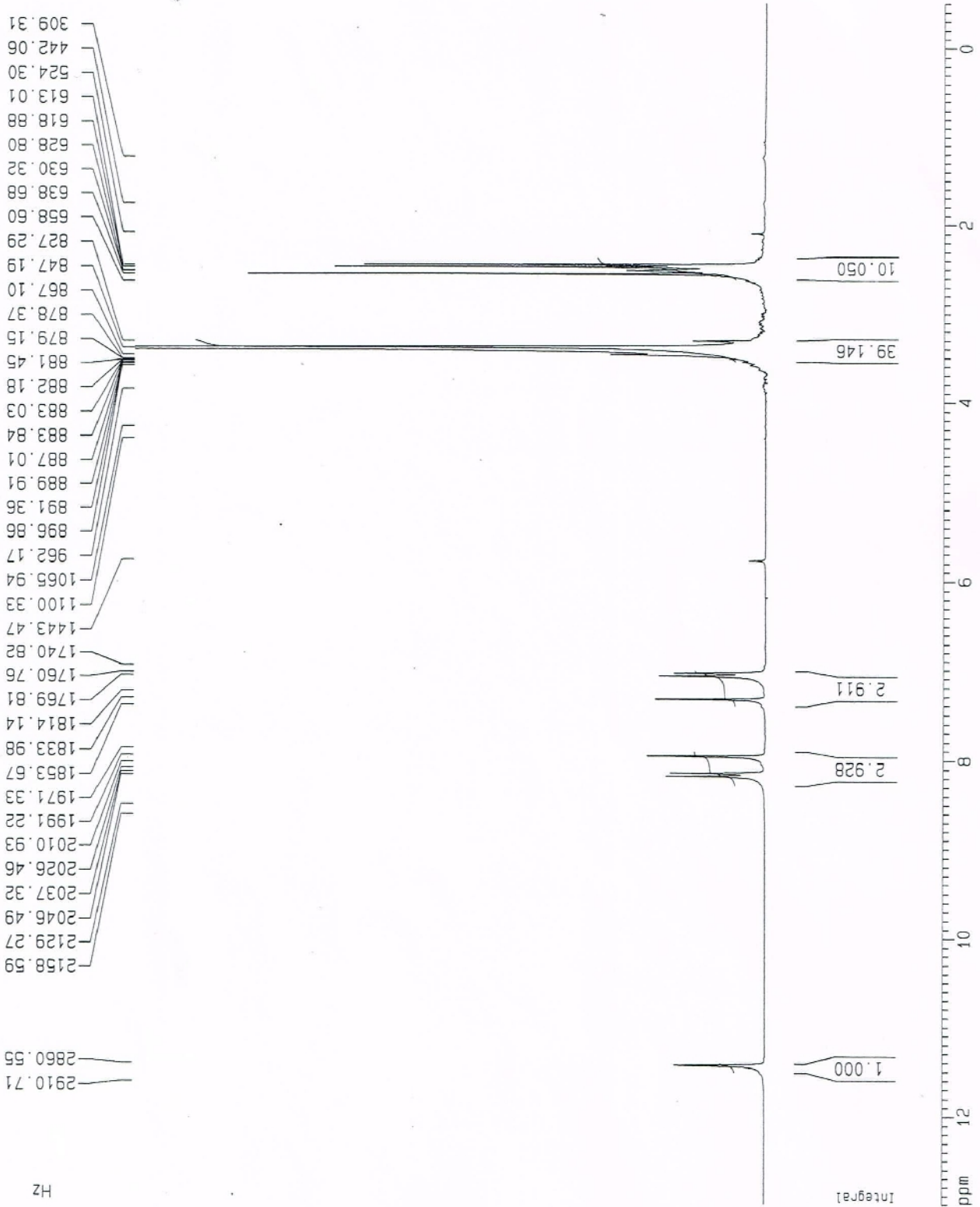
2036.05

2045.12

Hz



CA2 1H



Current Data Parameters  
NAME CA2  
EXPNO 1  
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
Date\_ 20170412  
Time 10.06  
INSTRUM spect  
PROBHD 5 mm QNP 1H  
PULPROG zg30  
TD 32768  
SOLVENT DMSO  
NS 64  
DS 0  
SWH 12531.328 Hz  
FIDRES 0.382426 Hz  
AQ 1.3074932 sec  
RG 256  
DM 39.900 usec  
DE 7.50 usec  
TE 300.0 K  
D1 1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====  
NUC1 1H  
P1 35.00 usec  
PL1 -6.00 dB  
SF01 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters  
SI 32768  
SF 250.1300000 MHz  
WDW EM  
SSB 0  
LB 0.30 Hz  
GB 0  
PC 1.00

1D NMR plot parameters  
CX 20.00 cm  
F1P 13.000 ppm  
F1 3251.69 Hz  
F2P -0.500 ppm  
F2 -125.07 Hz  
PPMCM 0.67500 ppm/cm  
HZCM 168.83775 Hz/cm

CA2 1H

Current Data Parameters  
 NAME CA2  
 EXPNO 1  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20170412  
 Time 10.06  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm GNP 1H  
 PULPROG zg30  
 TD 32768  
 SOLVENT DMSO  
 NS 64  
 DS 0  
 SWH 12531.328 Hz  
 FIDRES 0.382426 Hz  
 AQ 1.3074932 sec  
 RG 256  
 DW 39.900 usec  
 DE 7.50 usec  
 TE 300.0 K  
 D1 1.00000000 sec

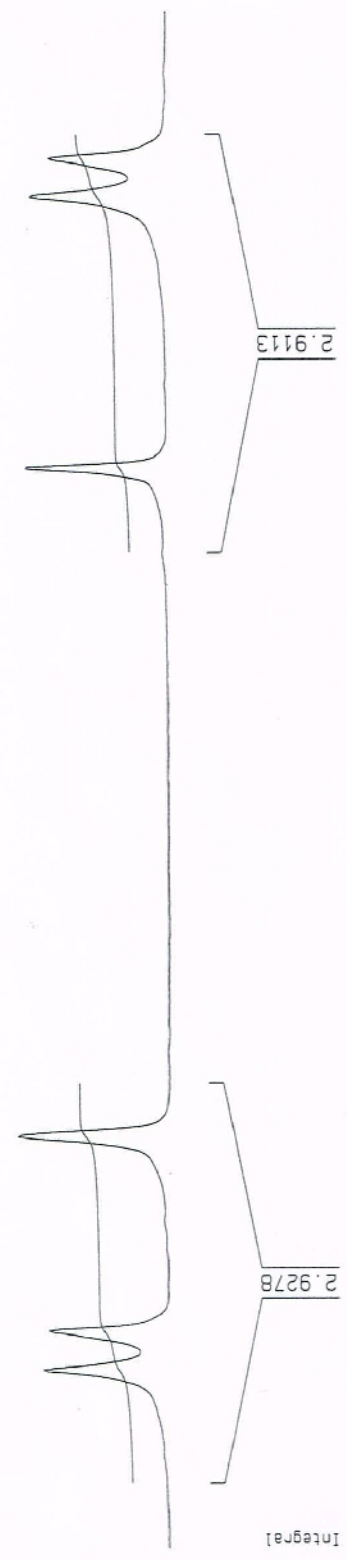
===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1 1H  
 P1 35.00 usec  
 PL1 -6.00 dB  
 SF01 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters  
 SI 32768  
 SF 250.1300000 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00

1D NMR plot parameters  
 CX 20.00 cm  
 F1P 8.350 ppm  
 F1 2088.59 Hz  
 F2P 6.900 ppm  
 F2 1725.90 Hz  
 PPMCM 0.07250 ppm/cm  
 HZCM 18.13443 Hz/cm

1740.82  
 1760.76  
 1769.81  
 1814.14  
 1833.98  
 1853.67  
 1905.67  
 1928.92  
 1964.64  
 1971.33  
 1991.22  
 2010.93  
 2026.46  
 2037.32  
 2046.49

Hz



ppm 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0

Integral