



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessi



Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : chimie

Option : Chimie organique

Thème :

**Etude des propriétés de complexation d'une
molécule porteuse d'un ligand aromatique azoté**

Présenté par :

Asma KHEDIRI

Devant le jury :

Mr. Abdelkrim GOUASMIA	Professeur	U. Tébessa	Président.
Mme. Amel ZITOUNI	M.C.B	U. Tébessa	Rapporteur.
Mme. Fatima. Z LAKHEL	M.C.B	U. Tébessa	Examineur.

Date de soutenance : 23 ~09 ~2020.



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: KHEDIRI Asma & _____

N° de carte d'étudiant: 1401534019733 (2) _____

Régulièrement inscrits (es) en **Master au Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: Chimie Organique

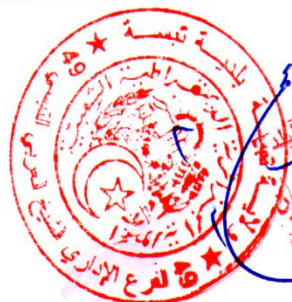
Intitulé du mémoire: Etude de propriétés de Complexation
d'une molécule porteuse d'un ligand aromatique azoté

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.



31 أكتوبر 2020



Fait à Tébessa, le: 23-09-2020

Signature des étudiants (es):

(1): _____ (2): _____

Khediri Asma



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département ... Sciences de la matière

Filière : ... Chimie

Spécialité : ... Chimie Organique

Année universitaire 2019/2020



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : ... KHEDIRI Asma

Intitulé du Sujet : ... Etude de propriétés de complexation d'une
molécule porteuse d'un ligand aromatique
azoté

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : ... GOUASSMIA Abdelkrim

Grade : ... Professeur

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa


Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le... 12/11/2020

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)


A. K. Gouassmia

Remerciement

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Organiques et Hétérochimie à l'université de Tébessa, sous la direction de Professeur **GOUASMIA Abdelkrim**.*

Je remercie Dieu avant tout, je l'exprime mes profondes gratitude de m' avoir donné le courage, la force nécessaires, la patience et la volonté pour mener ce travail.

Je veux ici remercier toutes les personnes grâce auxquelles ce travail été rendu possible.

*Mes remerciements vont en particulier et avec un énorme bonheur et un extrême respecte à ma directrice de mémoire **Mme ZITOUNI Amel M.C.B** à l'Université de Tébessa pour Son enthousiasme, sa compétence scientifique, patience, ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion et surtout pour la confiance qui a eue en moi en acceptant de diriger ce travail.*

*C'est avec plaisir que je remercie monsieur **le professeur GOUASMIA Abdelkrim** à l'Université de Tébessa qui m'a soutenu au cours de la réalisation de ce travail, pour m'avoir accepté mon intégration dans son laboratoire. Aussi Je le remercie très sincèrement pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie vivement : **Mme LAKHEL Fatima .z M.C.B** à l' université de Tévéssa du grand honneur, qui a honoré notre travail en acceptant d'être l'examinatrice.*

*Je remercie **Mme BOUMADJOUTE Meriem** pour ses conseils et ses orientations ses précieuses aides et sa gentillesse tout au long de cette année.*

*Je tiens à remercier, **Mr HLAIMIA Abdelatif** et **Mr HMAIDIA Hassen** pour leurs aides et collaborations.*

*Je ne saurais oublier les doctorantes **Melle AOUACHRIA Chaima** et **Melle BELGHIT Takoua** Je les remercie très sincèrement pour ses efforts ses gentillesses et pour leur précieuse aide apportée.*

Remerciement

Je tiens à exprimer également mes plus sincères remerciements au centre CRAPC-Alger pour les analyses de RMN de proton et le centre le laboratoire de Monsieur Gaid de l'université de Souk-ahras pour l'analyse Infra-rouge .

Finalement, j'adresse mes remerciement à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation au cours de mes années universitaires, et m'avoir partagé leurs expériences et culture scientifique.

Asma...

Dédicace

En signe d'amour, reconnaissance et de respect, je dédie ce premier pas vers la recherche à :

Mon perpétuel compagnon, que son âme repose en paix, mon cher père.

A ma famille :

Ma mère : pour son amour, son patience et ses sacrifices

Mon père : pour sa présence et ses efforts.

Ma perle : SEDJIDA.

Mon soutien : AMEL.

Mon espoir : ABDERRAHMEN.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Allah, vous préserver pour toujours.

A mes amis, mes proches, à toute personne qui étaient à mes coté tout au long de mon mémoire.

Asma....

Résumé

Afin, d'enrichir le domaine des matériaux moléculaire multifonctionnel, des milliers de nouvelles architectures organosoufrés, dérivés de l'unité tétrathiafulvalène ou de son analogue à système- π étendu sont développés chaque jour.

Dans ce cadre, notre contribution consiste à préparer un nouveau système hautement conjugué comportant le tétrathiafulvalène comme donneur, et des ligands aromatiques azotés (la pyridine et la quinoléine) comme des unités complexantes capables de former des complexes de coordination avec les métaux de transition.

L'accès à ce type de molécule nécessite l'emploi d'une réaction de Wittig entre un TTF porteur d'une fonction aldéhyde et un sel de phosphonium du ligand aromatique.

Cette nouvelle molécule a été caractérisée par les méthodes spectroscopiques adéquates : RMN, IR et UV-Visible. Le caractère donneur ainsi que la stabilité de leur état oxydé sont vérifié par voltammétrie cyclique.

Une étude préliminaire des propriétés de complexation a été réalisée par spectroscopie UV-Visible avec plusieurs cations métalliques. Cette dernière confirme que le ligand préparé présente une aptitude à former des complexes avec le cobalt et le Nickel.

Mots clés :

Tétrathiafulvalène, Matériaux multifonctionnel, ligand aromatique azoté, spectroscopie UV-Visible, Cation métallique, Complexation.

ملخص

بههدف اثناء ميدان المواد الجزئية متعددة الوظائف يتم يوميا تطوير هياكل عضوية كبريتية جديدة مشتقة من وحدة رباعي تيافولفالين او أحد مكافئاتها الموسعة.

في هذا الإطار، تتمثل مساهمتنا في تحضير نظام جديد مترافق يحتوي على رباعي تيافولفالين TTF كمانح، وحلقة عطرية أزوتية (بيريدين و كينولين) كوحدات معقدة قادرة على تشكيل معقدات مع المعادن الانتقالية.

يتطلب الوصول الى هذا النوع من المركبات استخدام تفاعل Wittig بين رباعي تيافولفالين حامل لوظيفة ألدهيد وملح الفوسفونيوم مرتبط بحلقة عطرية .

تم تحديد خصائص هذا المركب الجديد بالطرق الطيفية المناسبة: كالرنين النووي المغناطيسي ، الأشعة تحت الحمراء وفوق البنفسجية. كما تم التحقق من الخاصية المانحة للإلكترونات لديه واستقرار حالته المؤكسدة بالفولتومتري الحلقي.

في دراسة اولية، تم معرفة خصائص التعقيد باستعمال طريقة المطيافية فوق البنفسجية لتحديد كفاءة الجزئية المحضرة للكشف عن العديد من الكتيونات المعدنية. الدراسة اثبتت قابلية هاته الاخيرة على تكوين معقدات مع الكوبالت والنيكل.

الكلمات المفتاحية :

رباعي التيافولفالين، المواد متعددة الوظائف، حلقة عطرية أزوتية ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية المرئية، كتيونات معدنية، معقدات.

Abstract

In order to enrich the field of multifunctional molecular materials, thousands of new organosulfur architectures, derived from the tetrathiafulvalene unit or its extended π -system analogue are being developed every day.

In this framework, our contribution consists in preparing a new highly conjugated system comprising tetrathiafulvalene as donor, and nitrogenous aromatic ligands (pyridine and quinoline) as complexing units capable of forming coordination complexes with transition metals.

Access to this type of molecule requires the use of a Wittig reaction between a TTF carrying an aldehyde function and a phosphonium salt of the aromatic ligand.

This new molecule has been characterized by suitable spectroscopy methods: NMR, UV-Visible and IR. The donor character as well as the stability of their oxidized state are verified by cyclic voltammetry.

A preliminary study of complexing properties was also carried out by UV-Visible spectroscopy with several metal cations. The latter confirms that the ligand prepared exhibits an ability to form complexes with cobalt and nickel.

Keywords :

Tetrathiafulvalene, Multifunctional Materials, aromatic nitrogen ligand, UV-Visible spectroscopy, metal cations, complexation

Table de matière

Introduction générale	01
Chapitre I: <i>Le tétrathiafulvalène - ligands aromatiques azotés</i>	
I. Le Tétrathiafulvalène : Structure, propriétés et application	02
II. État de l'arc sur la chimie de coordination	05
II.1 Complexe de coordination	06
II.2 Les ligands	05
II.3 La complexation	06
II.4 Les métaux de transitions	06
→ Le Nickel	07
→ Le cobalt	08
→ Le Zinc	09
→ Le Manganèse	09
→ Le Cadmium	09
II.5 Les matériaux moléculaires	10
III. Association TTF-Ligand aromatique azoté	10
III.1 Association TTF-pyridine	10
III.2 Association TTF-bipyridine	13
III.3 Association TTF- triazine	13
III.4 Association TTF - 1,10-Phénanthroline	14
Chapitre II : <i>Synthèse du TTF_L, caractérisation et étude préliminaire de complexation</i>	
I. Les différentes voies de synthèse de donneur $-\pi$ dérivés du TTF	16
I.1 Formation d'une double liaison tétrahétéros substituée par réaction d'élimination	17
a. Condensation de deux sels de ditholium	17
b. Réaction de type Wittig	17
c. Réaction de type Wittig-Horner	18
d. Couplage croisé de chalcogénones	18
I.2 Fonctionnalisation de l'unité TTF	19
II. Analyse rétrosynthétique	19

II.1 Synthèse des précurseurs	20
a. Synthèse d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidène pipéridinium A₂	20
b. Synthèse de 2-diéthoxy phosphinyl -4,5-diméthyl -1,3-dithiole B₆	22
c. Synthèse du 4,4',5 triméthyl TTF C	23
III Synthèse de la molécule cible	23
IV. Caractéristiques spectroscopiques	24
IV.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible	24
IV.2 Analyse par spectroscopie IR	27
IV.3 Spectroscopie RMN du proton	29
V. Propriétés électrochimiques	30
VI Etude préliminaire de propriétés de complexation avec quelques métaux de transition	32
VI1 Etude de complexation avec le Cobalt	32
VI2 Etude de complexation avec le Cadmium	33
VI3 Etude de complexation avec le Manganèse	34
VI4 Etude de complexation avec le Zinc	35
VI5 Etude de complexation avec le Nickel	35
<i>Conclusion générale</i>	38
<i>Partie expérimentale</i>	41

Liste des abréviations

ACN :	Acétonitrile.
ADN :	Adénosine-Di-Nucléotide.
Bis-TTF :	Bis-Tétrathiafulvalène.
CCM :	Chromatographie sur couche mince.
Cd :	Cadmium.
Co :	Cobalt.
Eox :	Potentiel d'oxydation.
ICT :	Transfert de charge intramoléculaire.
IR :	Infra rouge.
Mn :	Manganèse.
Ni :	Nickel.
Rdt :	Rendement
RX :	Rayon X
TBABF4 :	Tétrabutylammonium tétrafluoroborate
TriMeTTF :	Triméthyl-Tétrathiafulvalène
Tf :	Température de fusion
TTF :	Tétrathiafulvalène
TTF_Bis Phénantroline :	Tétrathiafulvalène- Bis Phénantroline
TTF-CHO :	Tétrathiafulvalène-CHO
TTF-Ligand :	Tétrathiafulvalène-Ligand
TTF-pyridine :	Tétrathiafulvalène-Pyridine
TTF-TCNQ :	Tétrathiafulvalène- Tétracyanoquinodiméthane
UV-Visible	Ultraviolet –Visible
Zn :	Zinc

Figure	Titre	Page
I.1	Structure de l'unité TTF	02
I.2	Voltamogramme du TTF à 10^{-3} M, CH ₃ CN, V = 100 mV.s ⁻¹ , Bu ₄ NPF ₆ (10^{-1} M)/ ECS	03
I.3	Modifications structurales sur le cœur TTF	04
I.4	Exemples d'application du TTF	04
I.5	Association TTF-pyridine	11
I.6	Exemples TTF-Ligands aromatique azotés.	11
I.7	Exemples TTF- π -ligands aromatiques azotés	12
I.8	(a) Exemples de ligands bispyridines (b) Structure RX de 4,5-Bis(3-picolylséléno)-4',5'-triméthylènetétrathiafulvalène	12
I.9	Structure de TriMeTTF-CH=CH-py et structure RX du complexe de Cobalt	12
I.10	Bis-TTF liés avec une bipyridine	13
I.11	Représentation ORTEP d'un Bis-TTF de type I	13
I.12	Association TTF-Bipyridine via lien fonctionnalisé	14
I.13	Association TTF- triazine	14
I.14	Association TTF-Phénanthroline.	15
I.15	Association TTF_Bis Phénantroline.	15
II.1	Spectre UV-Visible du sel chlorure de triphényl (2-quinolinylméthyl) phosphonium	25
II.2	Spectre UV-Visible de TriMeTTF-Pyr-CHO dans le dichlorométhane.	25
II.3	Spectre UV-Visible de molécule cible dans le dichlorométhane.	27
II.4	Superposition des spectres UV-Visible de TriMeTTF-Pyr-CHO et TTF_L dans le dichlorométhane.	27
II.5	Spectre IR de molécule de départ TTF-py-CHO.	27
II.6	Spectre IR de molécule de départ TTF-L	28
II.7	Spectre RMN ¹ H de TriMeTTF-Pyr-CHO	29
II.8	Spectre RMN ¹ H de TTF_L	30
II.9	Voltamogramme de la molécule cible	31
II.10	Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Co ³⁺ .	33
II.11	Changement de couleur de de complexation avec le cobalt..	33
II.12	Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de	34

Liste des figures

	Cd^{3+}	
II.13	Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Mn^{2+}	34
II.14	Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Zn^{2+}	35
II.15	L'absence de changement de couleur lors de titrage avec Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}	35
II.16	Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Ni^{2+}	36
II.17	Changement de couleur de complexation avec le Nickel.	36
II.18	Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF-CHO lors de l'ajout de Co^{3+}	37

Liste des schémas

Schéma	Titre	Page
II.1	Les différentes voies de synthèse des TTF	16
II.2	La condensation du sel de dithiolium	17
II.3	Condensation de type Wittig.	18
II.4	Condensation de Wittig-Horner	18
II.5	Le couplage croisé de deux chalcogènes.	19
II.6	Fonctionnalisation et substitution des TTF	19
II.7	Analyse Rétrosynthétique de molécule cible	20
II.8	Synthèse de composé A ₂ .	21
II.9	Synthèse du phosphonate B ₆ .	22
II.10	Synthèse de TTF produit final.	24
II.11	Formes limites du TTF_L	27

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
I.1	Les éléments de transition	07
II.1	Les résultats obtenus au cours de la synthèse d'A ₂ .	21
II.2	Les résultats obtenus au cours de la synthèse de B ₆ .	23
II.3	Les potentiels d'oxydation	31

Introduction

Générale

Introduction générale

Le tétrathiafulvalène (TTF) est l'un des systèmes hétérocycliques le plus étudiés depuis près d'une quarantaine d'années, en raison de leurs applications dans des domaines variés. Par ses propriétés électroniques remarquables (faible potentiel d'oxydation, états redox stables), l'unité TTF constitue une unité redox clé dans la construction de nouvelles architectures moléculaires.

Ces dernières années vu l'apparition de dérivés qui associent le motif TTF à des ligands aromatiques azotés, ces systèmes étant conçus pour l'obtention de complexes métalliques possédant des propriétés physiques singulières à l'état solide.

Les unités coordinantes retenues pour la conception de ces systèmes sont de type oligopyridines et s'appuient plus particulièrement sur les motifs pyridine et quinoléine. Ces unités sont des ligands bien connus en chimie de coordination pour leur aptitude à complexer des ions de métaux de transition.

Dans le cadre de ce travail, nous exposons dans le premier chapitre un rappel bibliographique sur le motif TTF et ses applications, la chimie de coordination et les associations les plus intéressantes entre le motif TTF et les ligands aromatiques azotés.

Le deuxième chapitre porte sur la synthèse d'une molécule porteuse des ligands aromatiques azotés et l'étude des propriétés de complexation avec quelques métaux de transition. D'abord, dans une première partie, nous décrivons les différentes stratégies qui ont jusqu'à présent permis d'accéder aux molécules de type TTF. Nous abordons ensuite, la préparation des différents intermédiaires nécessaires et la molécule cible. La caractérisation et l'étude du comportement électrochimique fait l'objet d'une troisième partie, Nous présentons, dans la dernière partie, l'étude préliminaire des propriétés de complexation par spectroscopie UV-Visible du ligand préparé vis-à-vis des cations métalliques.

Une conclusion générale clôture ce mémoire.

Chapitre I :

Le Tétrathiafulvalène-

Ligands aromatique azoté

Dans cette partie bibliographique, nous présentons tout d'abord un aperçu sur le tétrathiafulvalène et ses applications, et, ensuite, nous exposons quelques notions sur la chimie de coordination, enfin nous citons certains exemples d'association du motif TTF à des unités de coordination azotées les plus utilisées telles que la pyridine, la bipyridine et la phénanthroline.

I. Le Tétrathiafulvalène : Structure, propriétés et applications

Le tétrathiafulvalène (TTF) (et ses dérivés) est une unité redox remarquable qui, depuis une dizaine d'années, a connu des développements importants dans le domaine de la chimie supramoléculaire en général [1] et pour la conception de récepteurs électroactifs en particulier. En effet, le TTF est une molécule organique constituée de deux hétérocycles 1,3-dithiols, riche en électrons, qui peut s'oxyder réversiblement et successivement en radical-cation $\text{TTF}^{\bullet+}$ (E^1_{ox}) et en dication TTF^{2+} (E^2_{ox}) (figure I.1). Les potentiels d'oxydation correspondants à ces processus sont facilement accessibles.

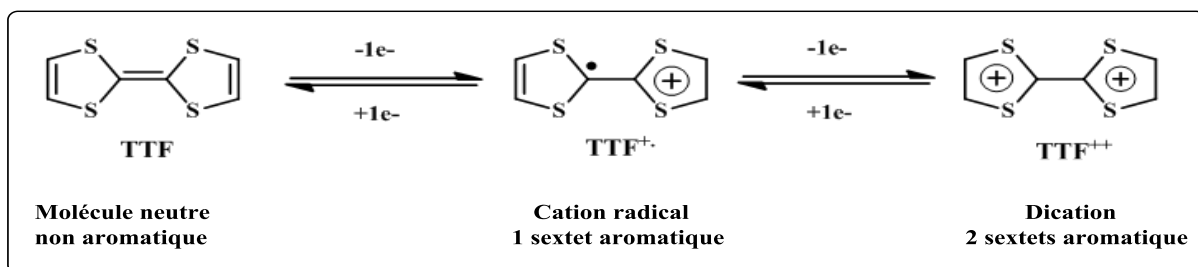


Figure I.1 : Les trois états d'oxydation du TTF.

Les états radical cation puis dication obtenus par oxydation de l'unité sont stables grâce à la présence d'une conjugaison qui délocalise la charge sur l'ensemble de la molécule. De plus, contrairement à l'état neutre, les formes oxydées présentent un caractère aromatique. Ceci se traduit en voltammétrie cyclique (figure I.2) par deux vagues d'oxydoréduction monoélectroniques parfaitement réversibles.

[1] D. Canevet, M. Salle, G. Zhang, D. Zhang and D. Zhu., *Chem. Commu*, **2009**, 2245–2269.

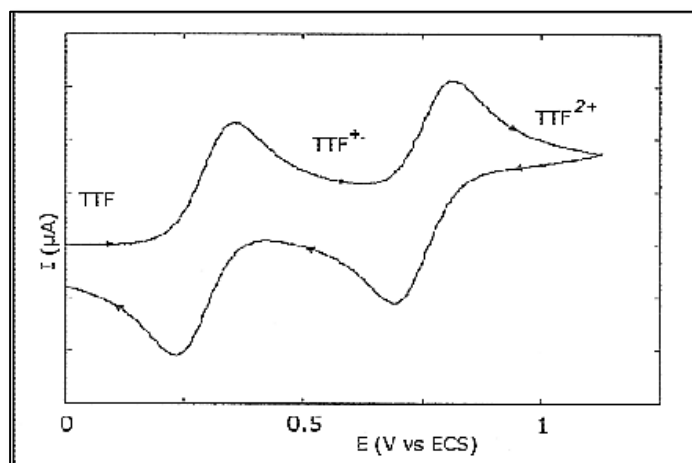


Figure I.2 : Voltamogramme du TTF à 10^{-3} M, CH_3CN $V=100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (10^{-1} M)/ECS

Par ailleurs, les deux potentiels d'oxydation peuvent être modulés (abaissés ou augmentés) par l'insertion de substituants donneurs ou accepteurs sur l'unité TTF.

Notons que les dérivés du TTF forment facilement des dimères quand ils sont oxydés au niveau de leur premier processus redox (radical-cation), qui peuvent s'organiser en empilements très ordonnés, stabilisés à l'état solide par des interactions intermoléculaires types π - π et soufre-soufre.

Ces diverses caractéristiques ont eu pour effet de propulser l'unité TTF sur le devant de la scène dans les années 70, quand les premiers conducteurs (TTF-TCNQ) [2] puis supraconducteurs organiques ont été découverts.

Grâce à de 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 ce motif ont mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales [3] La figure I.3 récapitule l'ensemble des modifications réalisées sur le cœur TTF.

[2] a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.

b) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125,.

[3] a) M.R. Bryce, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 11.

b) J. Becher, J. Lau, P. Mork, *Electronic Materials*, **1998**, 198.

c) M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 589.

d) M.B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000** 29, 153.

e) J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372.

f) P. Batail, (Ed.) *Chem. Rev.*, **2004**, 11, 104, Volume Thématique Molecular Conductors

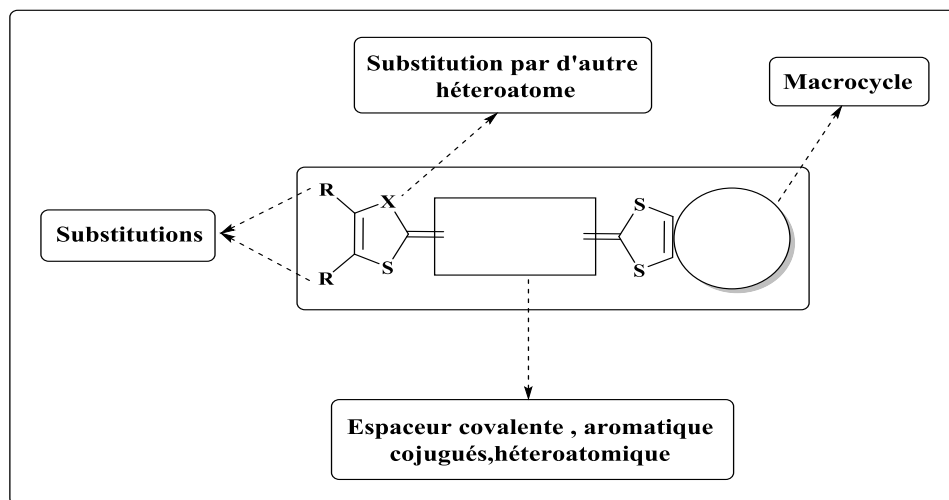
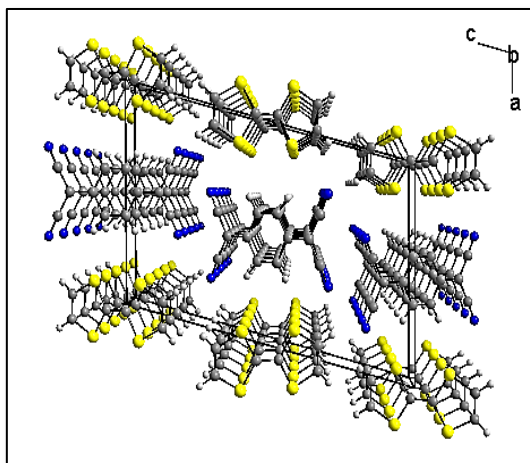
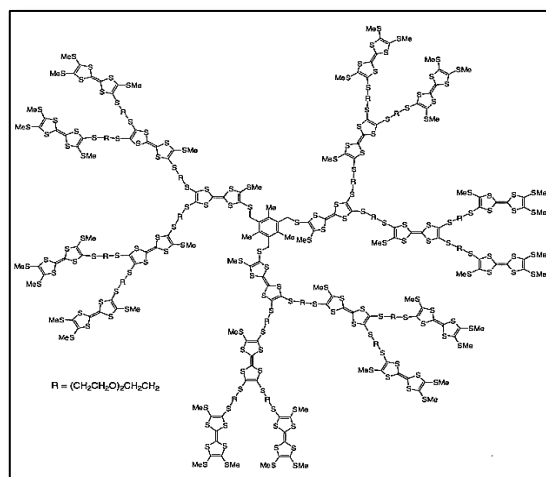


Figure I.3 : Modifications structurales sur le cœur TTF.

À ce jour, le TTF constitue une unité clé pour un nombre conséquent d'applications en chimie des matériaux. On peut citer dans ce contexte les exemples d'utilisations illustrés dans la figure I.4: matériaux conducteurs,^[4] éponges à cation,^[5] organogels redox-actifs,^[6] monocouches auto-assemblées,^[7] interrupteurs moléculaires,^[8] dendrimères.^[9]



Matériaux conducteurs TTF-TCNQ



Dendrimère

[4] P. Batail; numéro special dédié aux matériaux conducteurs à base TTF, Ed. *Chem. Rev.*, **2004**, 11

[5] G. Trippe, E. Levillain, F. Le Derf, A. Gorgues, M. Salle, J. O. Jeppesen, K. Nielsen and J. Becher, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2461–2464,

[6] (a) C. Wang, D. Zhang and D. Zhu., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16372–16373.

(b) D. Canevet, A. Perez, D. Amabilino, M. Sallé., *Nanoscale*, **2011**, 3, 2898–2902.

[7] (a) J. Lyskawa, M. Oçafrain, G. Trippé, F. Le derf, M. Sallé, P. Viel, S. Palacin., *Tetrahedron*, **2006**, 62, 4419-4425,

(b) J. Lyskawa, F. Le derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. A. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12194-12195

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

[9] C.A Christensen, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1998**, 509.

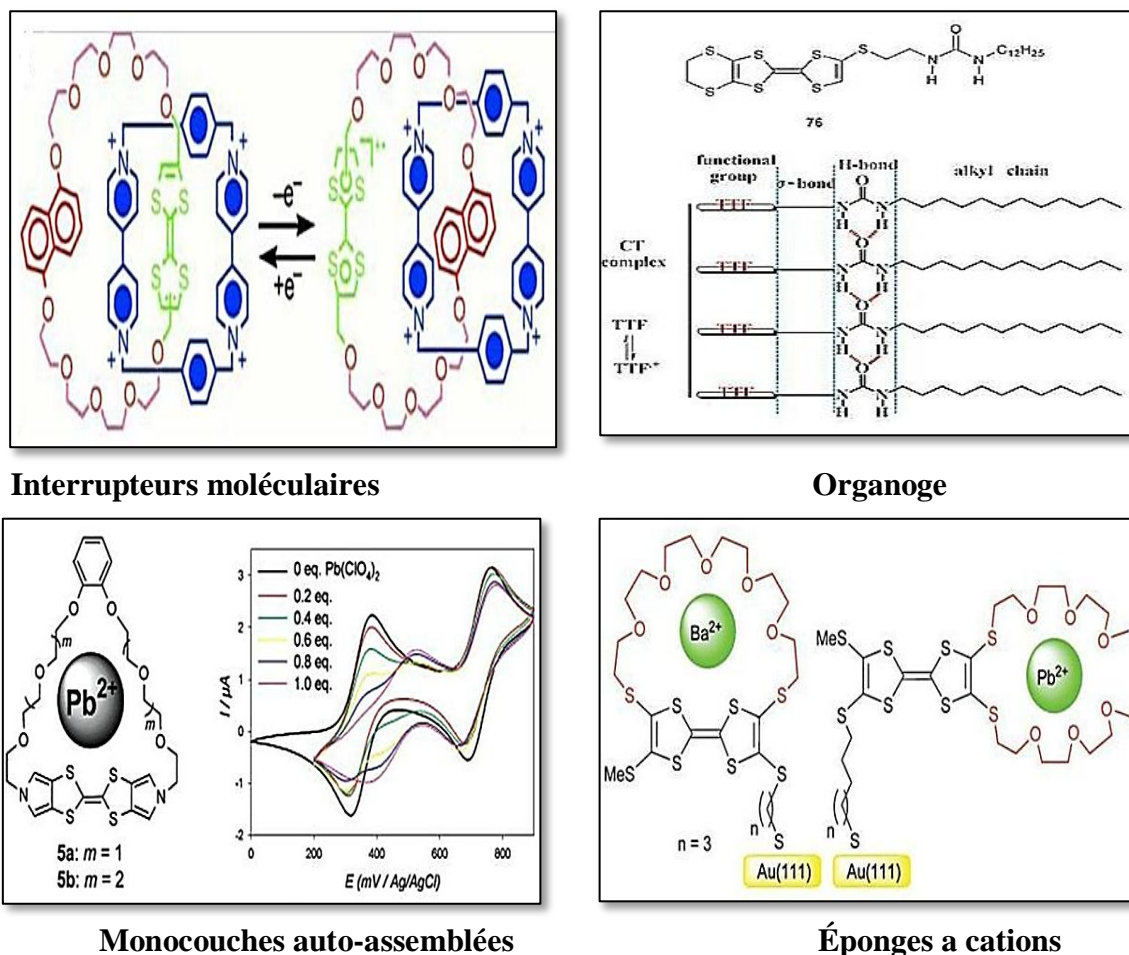


Figure I.4 : Exemples d'application du TTF.

II. État de l'arc sur la chimie de coordination

La chimie de coordination est essentiellement celle des métaux de transition **d**. Elle doit son nom à la nature de la liaison dans les composés formés qui est dite liaison de coordination, liaison dative ou encore liaison donneur-accepteur. Les complexes de coordination sont un des sujets d'étude de la chimie inorganique contemporaine, ils possèdent des applications allant des matériaux à la chimie médicinale en passant par la chimie analytique. Leurs propriétés physiques (spectroscopie, magnétisme) et chimiques particulières (échanges de ligands, oxydoréduction, ...) sont aujourd'hui bien comprises grâce à la chimie physique.^[10]

[10] Cours chimie de coordination, Cyril Papamicael, INSA de Rouen - CFI3 .01/09/2012.

II.1 Complexe de coordination

Un *complexe de coordination* est un assemblage polyatomique formé d'un atome central, généralement métallique, autour duquel des atomes, ions ou molécules sont liés par coordination ; ces derniers sont appelés ligands (ou coordinats). C'est une association entre un acide de Lewis M et une base de Lewis L pour former une liaison covalente de coordination.

II.2 Les ligands

Les *ligands* ou coordinats sont des molécules ou atomes qui entourent le centre métallique d'un édifice par une ou plusieurs liaisons chimiques. Les ligands sont classés selon leur structure, ils peuvent être des mono dentés, bidentés, tridentés ou poly dentés.

II.3 La complexation :

Le terme complexation désigne un phénomène facile à reconnaître mais difficile à définir en raison de ses nombreuses manifestations. On peut dire que la complexation est une réaction mène à la formation d'un complexe par réaction entre une espèce possédant des orbitales vacantes, et autre espèce ayant un ou des doublets électroniques non liants.

La complexation joue un rôle central dans les processus biologiques, comme la catalyse et l'inhibition enzymatiques, la réplication, la génétique stockage et récupération d'informations, réponse immunologique, et le transport d'ions. Suffisamment d'informations structurelles sont maintenant connues sur les complexes impliqués pour inspirer les chimistes organiques à concevoir des complexes moléculaires hautement structurés et étudier les chimie propre aux phénomènes de complexation ^[11].

II.4 Les métaux de transitions :

À l'heure actuelle, les nouveaux matériaux à base de métaux de transition issus de la chimie de coordination ou de la chimie supramoléculaire pour la conception des applications pour l'électronique moléculaire ^[12,13] font l'objet de nombreuses recherches.

[11] E.P. Kyba ; R.C. Helgeson ; M. Khorshed ; G.W.Gokel ; T.L. Tarnowski, S.S. Moore ; D. J. Cram ; *American Chemical Societ*, **1976**, 256, 2564.

[12] a) D. Gatteschi ; A. Caneschi ; L.Pardi ; *R.Sessoli.Science*, **1994**, 265, 1054-1058 .

b) H. Miyasaka ; R. Clérac ; W. Wernsdorfer ; L.Lecren ; C.Bonhomme ; K.Sugiura ; M.Yamashita . *Angew. Chem. Int. Ed*, **2004**, 43, 2801.

[13] M. N. Leuenberger; D.Loss .*Nature*, **2001**, 410, 789

Les éléments de transition représentent une large fraction de la classification périodique en occupant essentiellement le bloc **d**. Cette définition englobe donc tous les atomes et les ions qui possèdent une sous-couche **d** incomplète.

Ces métaux possèdent des propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables utilisés dans la vie surtout dans l'industrie : ferrites en informatique, grenats dopés pour l'émission laser par exemple. Il faut signaler que ces éléments se caractérisent par une partie active des orbitales (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$), donnant lieu à une chimie extrêmement riche : de multiples degrés d'oxydation, de nombreux types de liaison formant ainsi des complexes moléculaires de structures très variables. ^[14]

Tableau I.1 : Les éléments de transition

Z	Éléments
Z = 21 à 30	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
Z = 39 à 48	Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
Z = 57, 72 à 80	La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg

Les métaux de transition, notamment le fer, le cuivre, le manganèse, le cobalt et le molybdène, sont des catalyseurs des peroxydations lipidiques. Leur structure électronique leur permet d'être complexés par des ligands (ou chélateurs), au moyen de liaisons de coordination laissant libres leurs liaisons de valence. Les complexes métalliques ainsi formés permettent la fixation d'O₂ sur des molécules organiques.

Le Nickel

Le nickel est l'un des composants principaux du noyau terrestre, comportant environ 7%. Se présentant sous la forme d'un métal blanc ou argenté. Il possède une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion et est ferromagnétique.



Il y a un grand nombre d'alliages contiennent du nickel, à commencer par certains acier, en distingue trois catégories : les alliages fer-nickel, alliages cuivre-nickel et les superalliages. En bijouterie, le nickel est ajouté à l'or pour obtenir des teintes particulières (or jaune, or rosé, or blanc).

[14] H. DOUIB. Thèse de doctorat, Université chikh laarbi Tebessa, 2018

Les applications les plus importantes du métal de nickel comportent son utilisation dans de nombreux alliages. De tels alliages sont employés pour construire le divers équipement, navires de réaction, mettant d'aplomb les pièces, le missile, et les composants aérospatiaux. Le métal soi-même a quelques utilisations importantes. Des anodes de nickel sont utilisées pour le nickelage de beaucoup de métaux non précieux pour augmenter leur résistance à la corrosion. Nickel et Raney du nickel sont employés dans l'hydrogénation ou la déshydrogénation catalytique des composés organiques comprenant des oléfines, des graisses, et des pétroles.

L'activité antifongique des complexes de nickel a été démontrée par des études préliminaires avec les complexes cristallographiques caractérisés des ligands glycoside-contenants de triamine, qui empêchent la croissance du candidat pathogène albicans de levure ^[15].

Le cobalt :

La plupart du cobalt sur terre est répandu dans les roches. On le trouve également dans le charbon et des sols, et aux concentrations de trace chez les animaux et les plantes. C'est un élément essentiel pour des plantes et des animaux (comme vitamine B12).



Son absence chez les animaux peut causer la croissance, l'anémie et la perte retardée d'appétit.

L'utilisation importante du cobalt est dans la fabrication de divers résistant à l'usure et des superalliages. Ses alliages ont montré de haute résistance à la corrosion et oxydation à températures élevées. Le Cobalt-60 radioactif est employé dans la radiographie et la stérilisation de la nourriture. Le Cobalt 9 Dans des complexes de Co (III) contenant moutarde-comme des ligands ont été décrits en tant qu'élément d'un programme pour concevoir les prodrogues hypoxie-activées pour le traitement contre le cancer.

[15] P. Pradyot; *Handbook of inorganic chemicals*, Mc Graw-Hill, 002003

Le Zinc

Troisième métal de transition le plus élaboré par l'Homme (après le fer et le cuivre), le zinc est surtout connu pour sa bonne tenue à la corrosion, Ce métal se présente sous la forme d'un métal bleu-gris.



Le zinc est particulièrement apprécié dans différents secteurs où ses caractéristiques chimiques et physiques lui permettant d'être associé à de nombreuses applications : Galvanisation, Electrozingage, Métallisation directe, Anodes sacrificielles....

Le zinc est un oligo-élément essentiel impliqué dans de nombreux aspects du métabolisme cellulaire. Il est nécessaire à l'activité de nombreuses enzymes, il joue un rôle dans la fonction immunitaire, la synthèse de protéines, la synthèse du ADN, la division cellulaire.

Le Manganèse



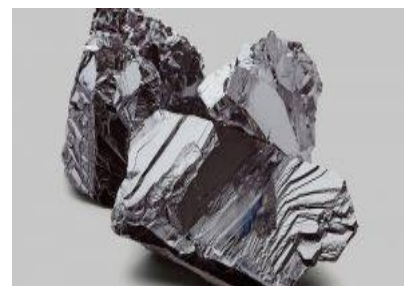
Le manganèse est un élément chimique de numéro atomique **25**. Il appartient à la série des métaux de transition dont les propriétés sont régies par la structure électronique de la couche **3d**.

Près de 90 % de la production de **Mn** est utilisée pour la préparation d'alliages Ferreux en nonferreux. On le retrouve, encore principalement dans les aciers. Il possède une résistance élevée contre la corrosion, plus d'autre utilisation dans le domaine d'industrie.

Le Cadmium

Le cadmium (symbole Cd, masse atomique 48) est un corps solide métallique classé dans la même colonne du tableau périodique que le zinc. Il existe généralement comme impuretés dans les minerais de zinc. C'est un métal mou, blanc bleuâtre, ductile et malléable.

Il fût utilisé pour ses caractéristiques physico-chimiques



notamment dans les batteries pour la protection de l'acier contre la corrosion (cadmiage) et comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. C'est un métal argenté qui se ternit à l'air. Il est soluble dans les acides mais pas en milieu alcalin. C'est le 65ème élément naturel le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les piles, soudures, accumulateurs, pigments de peinture, produits pour la photogravure...

II.5 Les matériaux moléculaires :

Un *matériau* est un ensemble de composés, ou de composites, naturel ou artificiel entrant dans la construction des objets pour en servir à la promotion de toute innovation technologique. Il est qualifié de *multifonctionnel*, s'il présente deux à trois propriétés physiques. Ces propriétés englobent un large domaine de la physique, de l'optique au magnétisme en passant par la conductivité électrique.

III Association TTF-Ligand aromatique azoté :

Les ligands électroactifs comportant l'unité TTF se sont considérablement développés dans les vingt dernières années, surtout dans le cadre des matériaux moléculaires multifonctionnels ^[16]. La multifonctionnalité de ces dérivés consiste en leur capacité de servir à la fois en tant que précurseurs pour des matériaux moléculaires dans lesquels ils apporteraient des propriétés de conductivité, optique, aussi en tant que ligands pour des complexes de métaux de transition. Plus particulièrement, les hétérocycles aromatiques azotés tels que les triazines, triazoles, pyridines, bipyridines, et phénanthrolines sont des unités coordonnantes intéressantes ^[17].

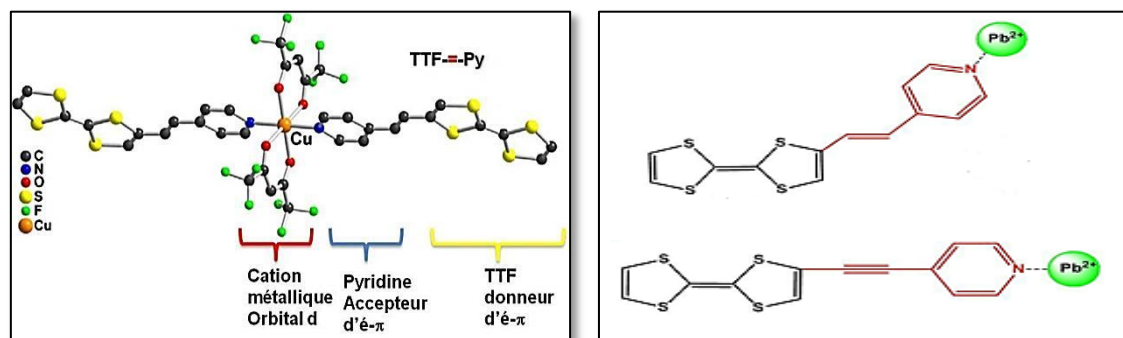
III.1 Association TTF-pyridine :

L'un des ligands aromatique azoté les plus utilisés dans les systèmes incorporant le TTF est sans doute la pyridine. La propriété acceptrice et coordinantes de ces hétérocycles azotés a été mise à profit pour un bon nombre d'applications ^[18].

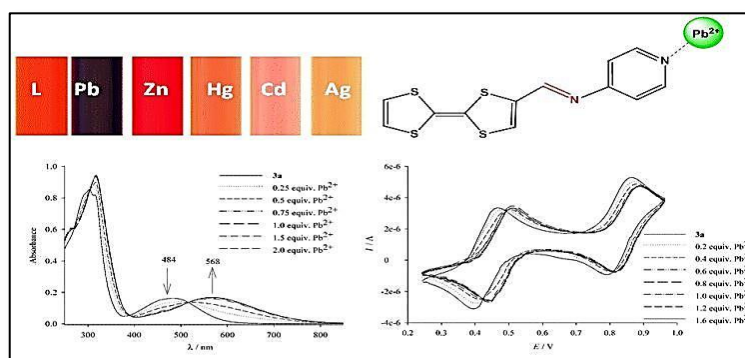
[16] M. Nihei, N. Takahashi, H. Nishikawa, H. Oshio, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 2154–2156.

[17] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1398–1438.

[18] (a) F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito., *Inorg. Chem.*, **2003** 42, 1791-1793. (b) S.-X. Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, Decurtins, S. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 4801-4803. (c) T. Devic, N. Avarvari, P. Batail., *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3697-3707. (d) J.-Y. Balandier, M. Chas.; S. Goeb.; P. I. Dron, D. Rondeau.; A. Belyasmine.; N. Gallego, M. Sallé., *New. J. Chem.* , **2011**, 35, 165-168. (e) K. S. Gavrilenko, Y. Le Gal.; O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, *Chem. Commu* , **2007**, 280-282. (f) Y. Geng, X.-J. Wang, B. Chen, H. Xue.; Y.-P. Zhao, S. Lee, C.-H. Tung, L.-Z. Wu., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 5124-5129. (g) S. V. Kolotilov, O. Cador, F. Pointillart, S. Golhen, Y. Le Gal, K. S. Gavrilenko, L. Ouahab., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9505-9514. (h) S.-X.



a) Complexe TTF- π -Pyridine de cuivre ^[19] b) TTF- π -Pyridine (complexants de Pb^{2+}) ^[20]



c) TTF-imine-Pyridine ^[21]

Figure I.5 : Association TTF-pyridine.

Dans le cadre des premières études menées par notre laboratoire, on peut citer les travaux de S. Bouguessa et al. ^[22], qui a décrit plusieurs séries de TTF incorporant divers ligands pyridine (Figure I.6).

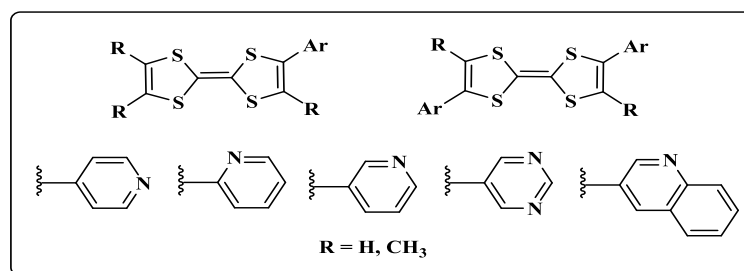


Figure I.6 : Exemples TTF-Ligands aromatique azotés.

Liu, C. Ambrus, S. Dolder, A. Neels, S. Decurtins., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9622-9624. (i) T. Devic.; P. Batail.; N. Avarvari., *Chem. Commun.*, **2004**, 1538-1539.

[19] F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6541.

[20] (a) Y-P. Zhao, L.-Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L.-P. Zhang and C.-H. Tung., *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 3632-3639.

(b) H. Xue, X.-J. Tang, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, and C.-H. Tung., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 9727-9734.

[21] J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, and M. Sallé., *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269-276.

[22] (a) S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab and J. M. Fabre, *Tetrahedron Letters.*, **2003**, 44, 9275-9278.

(b) S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, L. Ouahab, S. Golen, J. Fabre, *Synthetic métals.*, **2010**, 160, 361-367.

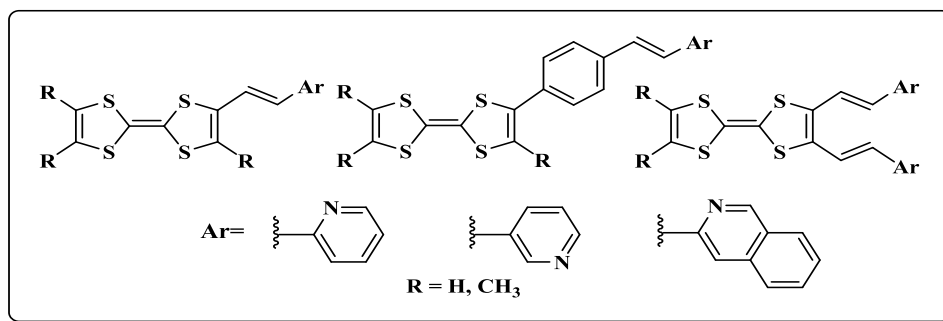


Figure I.7 : Exemples TTF- π -ligands aromatiques azotés.

Les travaux menés par N. Benbellat ^[23] ont permis le développement de deux types de ligands dérivés de TTF, ciblant l'élaboration des complexes de coordination et l'étude de leurs propriétés magnétiques.

Type I : l'accepteur (Pyridine) est lié avec l'unité TTF via un pont saturé.

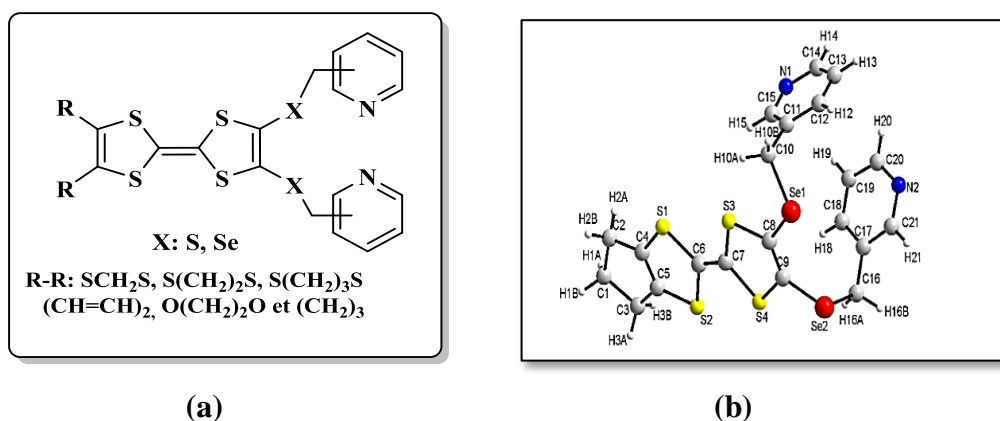


Figure I.8 : (a) Exemples de ligands bispyridines.

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

➤ **Type II :** le motif TTF et la pyridine sont liés via un pont insaturé.

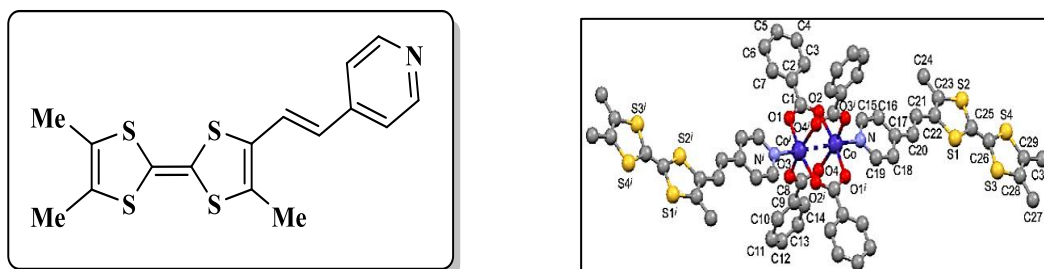


Figure I.9 : Structure de TriMeTTF-CH=CH-py et structure RX du complexe de Cobalt.

[23] (a) N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. B. Gouasmia, L. Ouahab, J. M. Fabre, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4237-4241.

(b) N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, *Synth. Metals*, **2012**, 162, 1789-1797.

III.2 Association TTF-bipyridine

En 2008, L. Kaboub *et al.* [24] Ont développé une nouvelle famille de Bis-TTF, dans lesquels la bipyridine, choisie comme lien espaceur, est différemment insérée entre les deux unités de TTF :

- **Type I** : bipyridine entre deux unités TTF via un enchaînement saturé flexible : -S-CH₂-.
- **Type II** : l'unité TTF et le ligand aromatique azoté sont reliés par un lien espaceur insaturé.

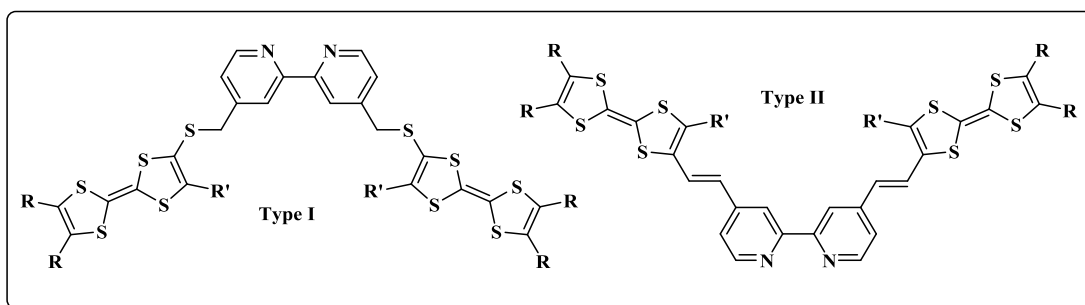


Figure I.10 : Bis-TTF liés avec une bipyridine.

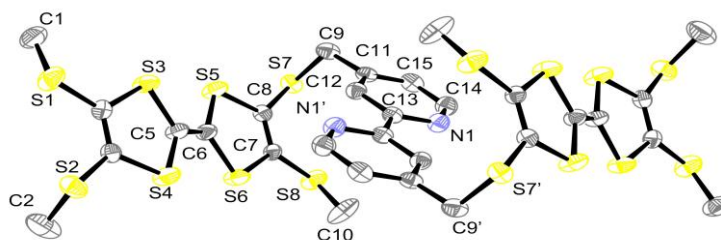


Figure I.11 : Représentation ORTEP d'un Bis-TTF de type I.

Plus récemment, des Bis-TTF liés avec la bipyridine via des espaceurs insaturés fonctionnalisés ont été développés au sein de notre laboratoire [25]. Des travaux relatifs à la reconnaissance de métaux de transition ont également été réalisés.

[24] L. Kaboub, J. M. Fabre, J. P. Legros. *Acta Cryst.*, **2008**, E64, 2484–2485.

[25] A. Zitouni. *Thèse de doctorat, université FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE*, **2018**.

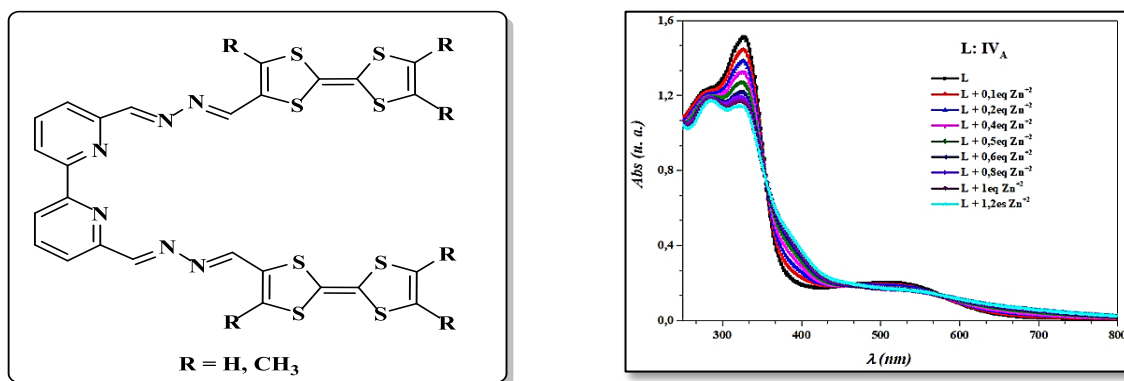


Figure I.12 : Association TTF-Bipyridine via lien fonctionnalisé.

III.3 Association TTF- triazine

Des ligands à base de triazine ont été décrits dans la littérature. Ainsi, leurs complexes de zinc(II) ont montré des interactions intra et intermoléculaires intéressantes [26].

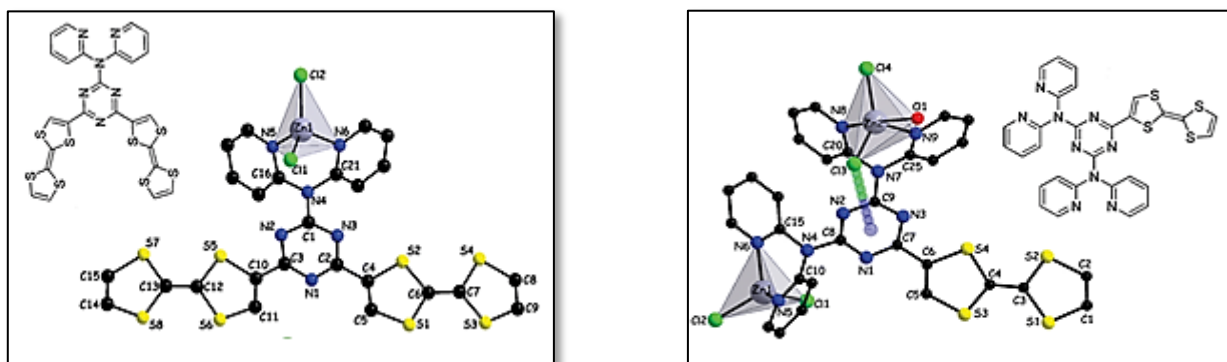


Figure I.13 : Association TTF- triazine

III.4 Association TTF - 1,10-Phénanthroline

L'unité phénanthroline est largement étudiée dans la conception de matériaux (supra)moléculaires pour diverses applications. 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 [27], conjuguée [28] ou fusionnée [29].

[26] D. G. Branzea, A. Fihey, T. Cauchy, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 8545.

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

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

[29] 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.

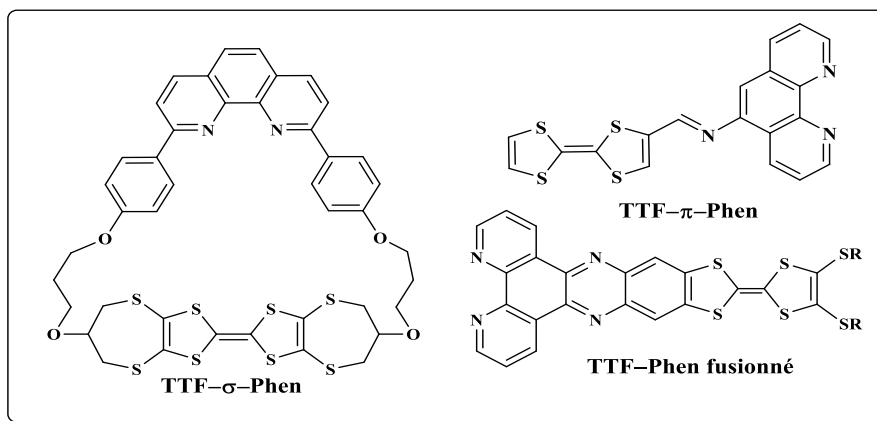


Figure I.14 : Association TTF-Phénanthroline.

Très récemment, les travaux réalisés par A. Zitouni ^[24] ont permis le développement de nouveaux dérivés de Bis-TTF acyclique à lien espaceur saturé et insaturés fonctionnalisés.

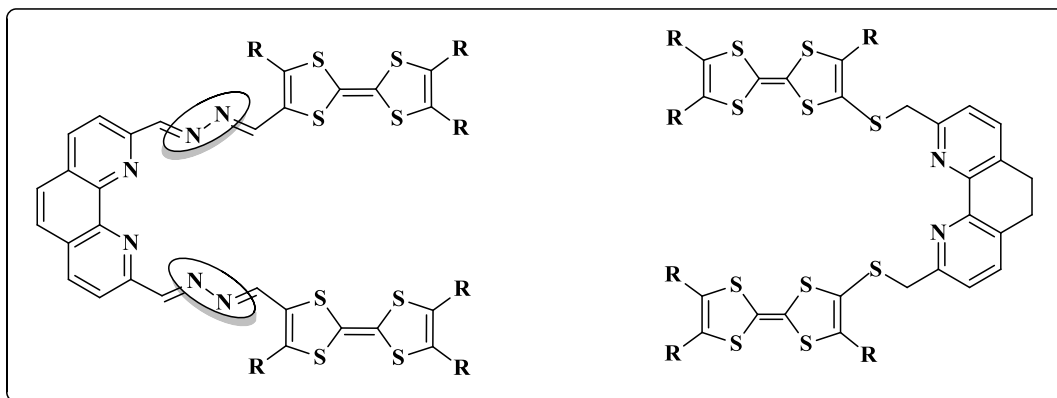


Figure I.15 : Association TTF_Bis Phénanthroline.

À la lumière de cette présentation, nous avons orienté nos recherches vers la conception de nouvelles architectures moléculaires associant le noyau TTF à des unités complexantes : la pyridine et la quinoléine via un lien insaturé. La synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de la complexation de ce système vis-à-vis des cations métalliques fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II:

Synthèse de TTF_L

Caractérisation

et Étude préliminaire

de la complexation

Les matériaux moléculaires représentent une des classes de matériaux susceptibles de combiner plusieurs propriétés physiques au sein d'un seul et unique système moléculaire.

L'association entre une partie organique et un métal de transition est bien adapté pour créer de nouveaux édifices multifonctionnels, chaque constituant par sa propre contribution génère de nouvelles propriétés couplées. Les dérivés du Tétrathiafulvalène (TTF) sont des candidats de choix pour l'obtention de tels matériaux. Ces molécules sont riches en électrons $-\pi$, connue par leur activité redox et leurs propriétés de conduction.

Dans ce contexte, notre travail s'est orienté vers la synthèse de nouveaux systèmes hautement conjugué en utilisant le Tétrathiafulvalène comme donneur, et des ligands aromatiques azotés (la pyridine et la quinoléine) comme des unités complexantes capables de complexer les métaux de transition.

Avant d'aborder la synthèse de nos molécules cibles, nous présentons tout d'abord un aperçu sur 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. Les différentes voies de synthèse de donneur $-\pi$ dérivés du TTF :

On note dans la littérature que la synthèse des tétrathiafulvalènes dissymétriquement substitués a été envisagée selon différentes voies dont les plus essentielles sont (schéma II.1).

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

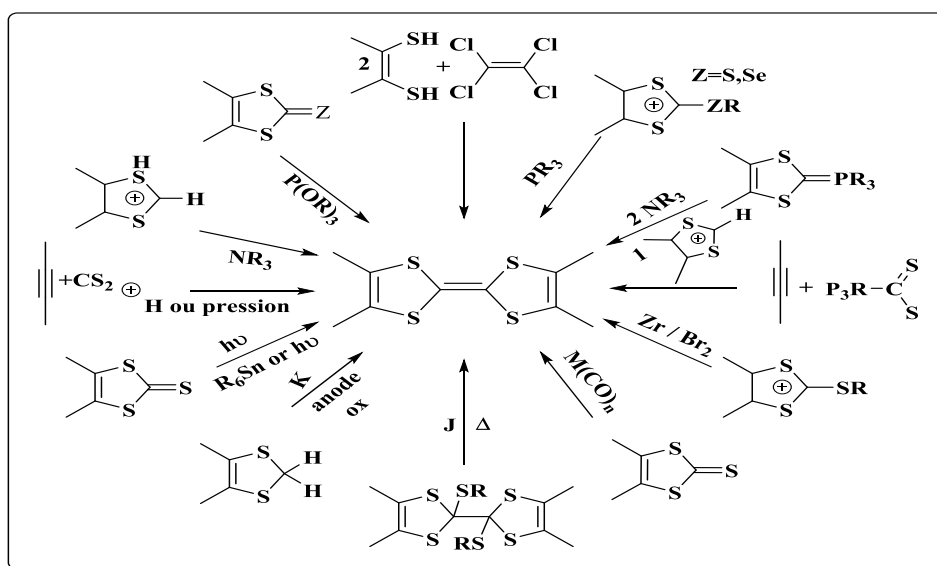


Schéma II.1 : Les différentes voies de synthèse des TTF. ^[30]

[30] G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur Reports*; **1987**, 7, 155.

G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Reports*, **1996**, 18, 1. G. Schukat, E. Fanghänel, *Sulfur Reports*, **2003**, 24, 1

I.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).

a. Condensation de deux sels de dithiolium :

Cette méthode basée sur la condensation de deux sels de dithiolium, et l'élimination du proton par l'action d'une base (le plus souvent la triéthylamine Et₃N).

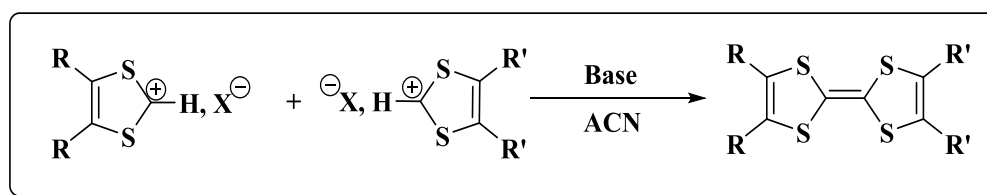


Schéma II.2 : la condensation du sel de dithiolium.

L'accès aux dérivés dissymétrique du TTF est possible avec des rendements inévitablement moins bons du fait de la présence des composés symétriques. Plusieurs produits ont pu être synthétisés [31]. À titre d'exemple, l'auto-condensation de l'hexafluorophosphate de 4,5-dialky-1,3-dithiolium conduit au diméthyltétrathiafulvalène [32] (mélange cis et trans).

b. Réaction de type Wittig

Cette méthode, plus avantageuse par rapport à la précédente, conduit majoritairement à l'espèce TTF dissymétrique visée. Il s'est avéré par la suite dans une étude réalisée par A. K. Gouasmia [33] que la sélectivité de la réaction n'était pas totale bien que le composé dissymétrique soit majoritaire dans le mélange. Cette voie a permis à L. Kaboub [34] de préparer une série de TTF fonctionnalisés.

[31] a) E. A. Manhel, *Thèse de troisième cycle, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 1985.*

b) C. Galaine, *thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier II, Sciences et technique du Longue doc, 1982.*

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

[33] A.K Gouasmia, *Thèse de doctorat d'état de l'université de Montpellier II, 1988.*

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

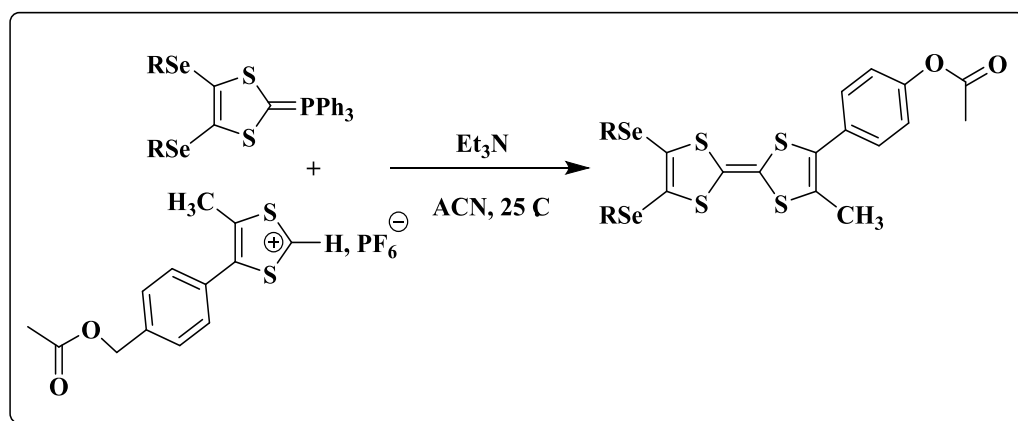


Schéma II.3 : condensation de type Wittig.

c. Réaction de type Wittig-Horner :

Cette méthode permet d'accéder aux composés dissymétriques d'une façon sélective, en faisant réagir un phosphonate et un sel de 1,3-dithiole-2-iminium comme l'illustre le schéma ci-dessous :

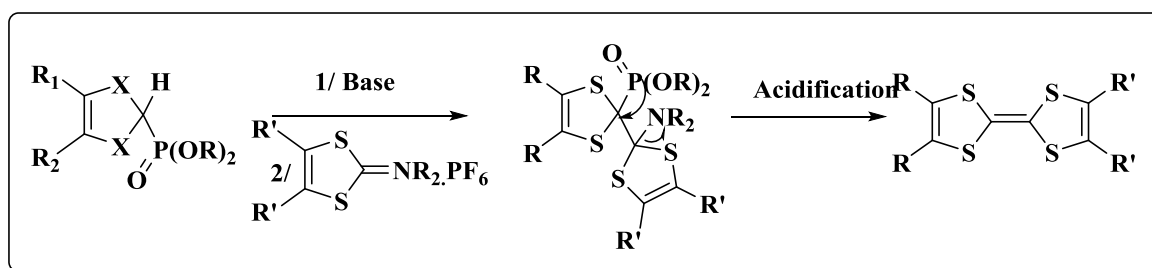


Schéma II.4: Condensation de Wittig-Horner.

d. 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)₃) ou de triéthyle (P(OEt)₃) pour conduire, avec des rendements variables, aux tétrahétérofulvalènes correspondants. Comme le montre Le schéma II.5 suivant :

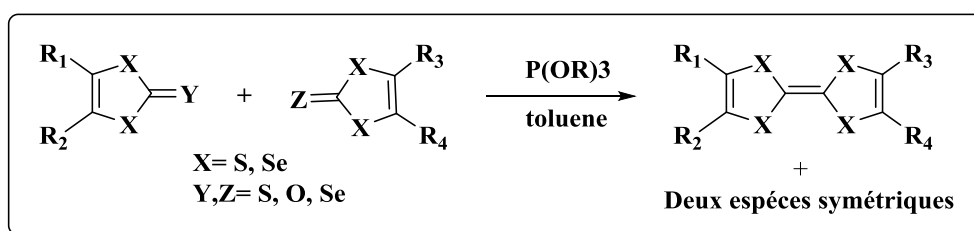


Schéma II.5 : Le couplage croisé de deux chalcogènes.

I.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 ^[35].

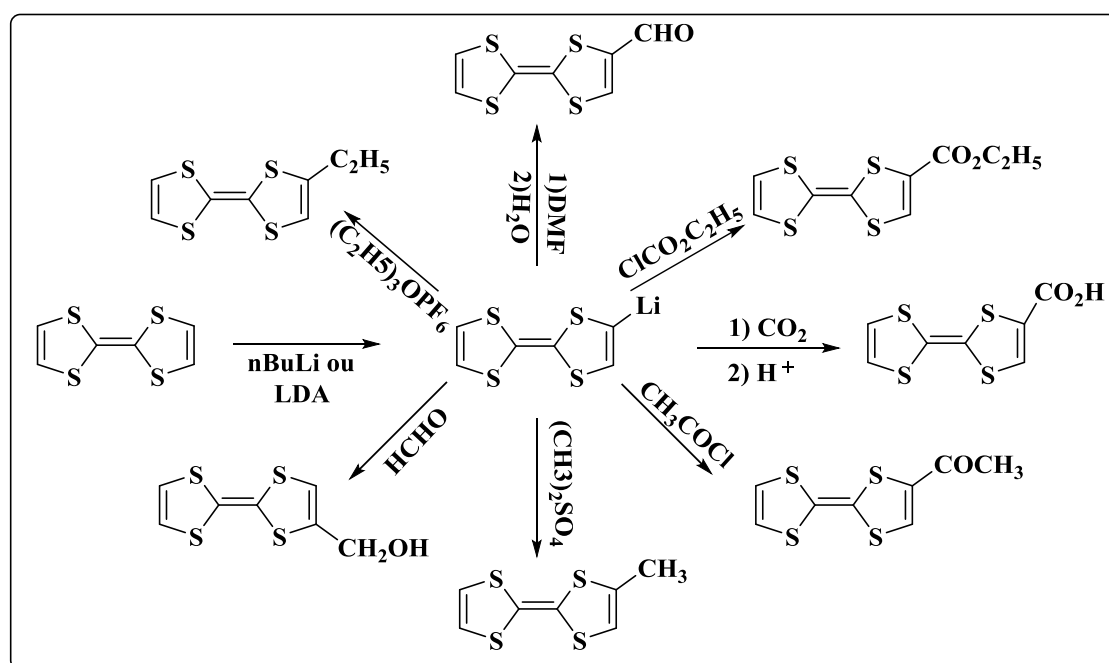


Schéma II.6 : Fonctionnalisation et substitution des TTF.

II. Analyse rétrosynthétique :

Afin de choisir la stratégie la plus appropriée pour accéder à nos molécules cibles, nous avons effectué une analyse rétrosynthétique (Schéma II.7). Cette dernière fait apparaître comme voie de synthèse possible d'une condensation de type Wittig entre un TTF porteur d'une fonction aldéhyde et un sel de phosphonium du ligand aromatique.

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

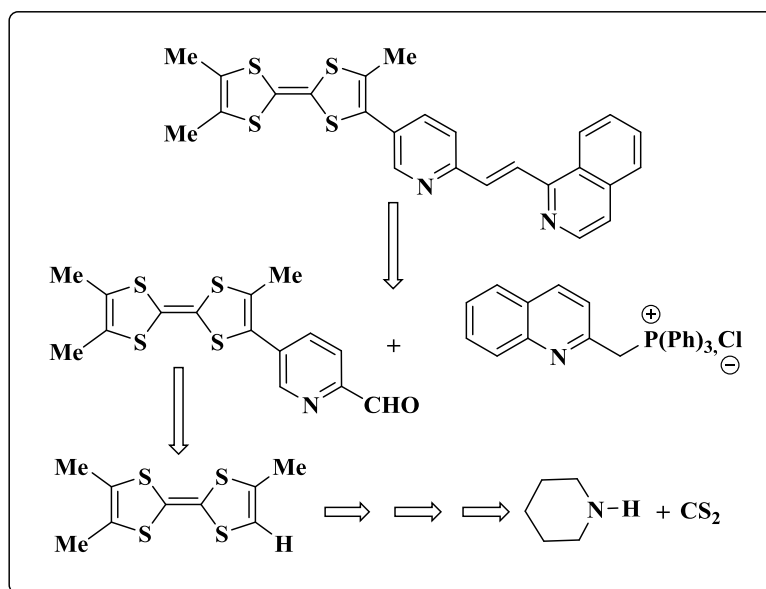


Schéma II.7 : Analyse Rétrosynthétique de la molécule cible.

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

II.1 Synthèse des précurseurs :

Pour préparer le triméthyle TTF (TriMeTTF), nous avons utilisé une réaction de type Wittig- Horner qui permet d'obtenir ce produit sélectivement ^[36]. La mise en œuvre de ce couplage nécessitait la préparation préalable des sels précurseurs **A**₂ et **B**₆.

a. Synthèse d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidène pipéridinium **A**₂:

Le sel d'imminium **A**₂ a été préparé en deux étapes en adaptant la séquence réactionnelle décrite au (schéma II.8).

[36] a) F. Darviche, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, 21 Octobre 1998.
b) H.J. Cristau, F. Darviche, E. Toreilles, J.M. Fabre, Tetrahedron Lett., 1998, 39, 2103. Inorg. Chem., 2009, 48, 4631.

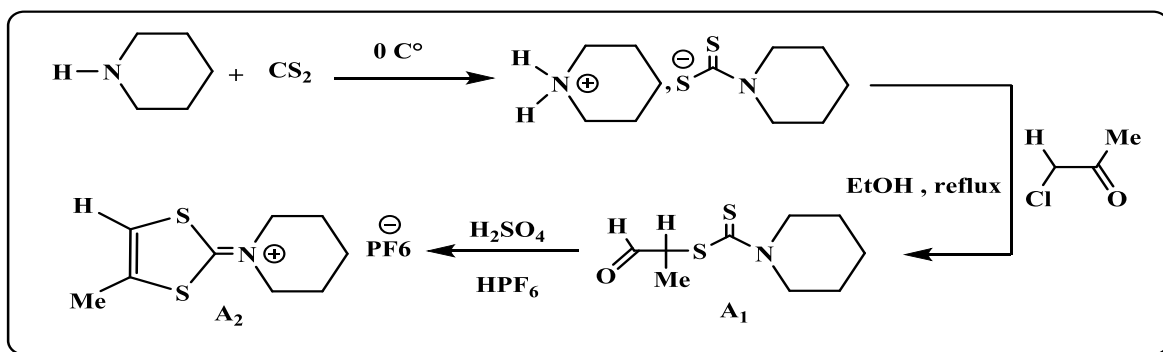


Schéma II.8: Synthèse de composé A₂.

Le pipéridinodithiocarbamate de pipéridinium, formé au préalable par action du disulfure de carbone sur la pipéridine, avec la chloroacétone en milieu éthanolique à reflux. Le produit A₁ désiré est obtenu avec un rendement de 84%.

Dans la deuxième étape le composé A₁ est cyclisé puis déshydraté à 0°C en milieu acide sulfurique concentré. L'hydrogénosulfate obtenu est transformé en hexafluorophosphate A₂ (Rdt 82%) par addition d'acide hexafluorophosphorique dilué à 65%.^[37]

Tableau II. 1 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse d'A₂.

Composé	Rdt(%)	Tf (°C)
<p>A₁</p>	84	68
<p>A₂</p>	82	131

[37] a) A. Dolbelq, M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1413.

b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 41, 3695.

c) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1978**, 51, 2674.

d) A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1991**, 157.

e) J.M. Fabre, D. Serhani, K. Saoud, A. K. Gouasmia, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **1993**, 102, 9, 615-622.

b. Synthèse de 2-diéthoxy phosphinyl -4,5-diméthyl -1,3-dithiole B_6 :

La synthèse du phosphonate B_6 a été réalisée selon un processus multi-étape comme indique le schéma ci-dessous.

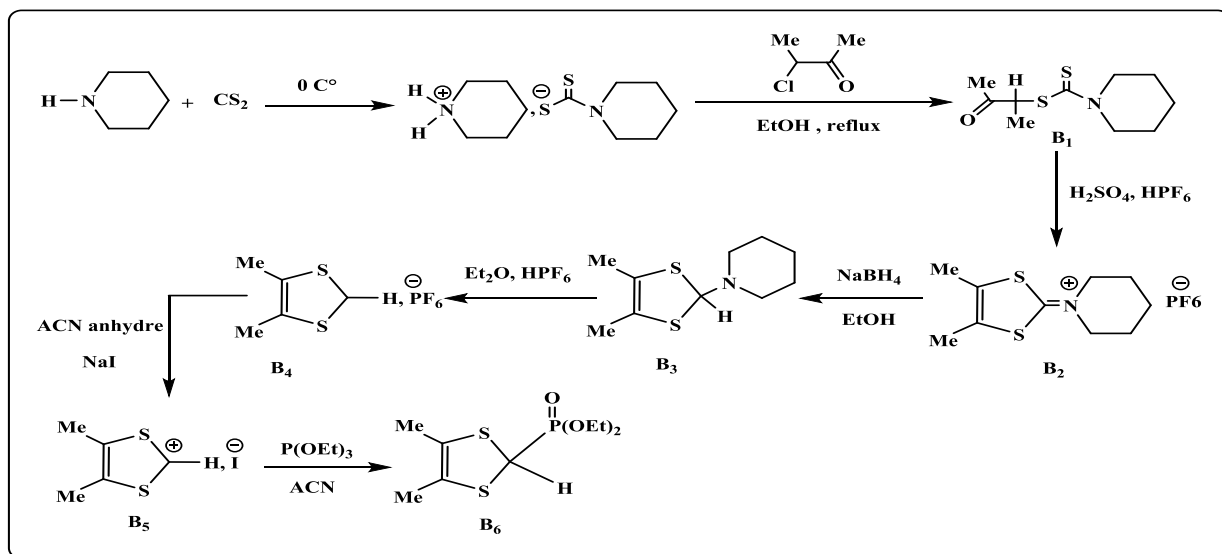


Schéma II.9 : Synthèse du phosphonate B_6 .

Le précurseur de Wittig-Horner ^[38] B_6 est préparé avec un bon rendement en trois étapes, à partir du sel d'imminium B_2 .

La réduction du sel d'imminium B_2 en suspension dans l'éthanol, par le borohydrure de sodium. Le 2-pipéridino-4,5-triméthylène-1,3-dithiole B_3 est ensuite isolé sous forme d'une huile qui est directement utilisée dans l'étape suivante. Le rendement de cette étape est pratiquement quantitatif.

Le composé B_3 mis en solution dans l'éther est traité à 0°C par de l'acide hexafluorophosphorique entraînant la précipitation de l'hexafluorophosphate de 4,5-triméthylène-1,3-dithiolium B_4 isolé par filtration.

Dans une dernière étape, le composé B_4 résultant est ensuite transformé en B_5 par addition d'iodure de sodium en solution dans l'acétonitrile à 0°C qui est converti en phosphonate ester B_6 par l'action de la triéthylphosphite dans l'acétonitrile anhydre. Le composé B_6 est ainsi obtenu sous forme d'une huile rouge qui est préparée juste avant son emploi. ^[39]

[38] M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis*, **1976**, 489.

[39] a) A. Khanous, *Thèse d'Université, Université d'Angers*, **1990**.

b) K. Akiba, K. Ishikawa, and N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. of Jpn*, **1978**, 51, 2674.

Tableau II. 2 : Les résultats obtenus au cours de la synthèse de **B₆**.

Composé	Rdt(%)	Tf (°C)
 <chem>C[C@@H](C)S(=O)N1CCCCC1</chem> B₁	90	50
 <chem>Cc1sc(s1)=[N+]2CCCCC2.[PF6-]</chem> B₂	87	178
 <chem>Cc1sc(s1)=[NH+].[PF6-]</chem> B₄	98	165
 <chem>Cc1sc(s1)C(=O)P(=O)(OCC)OCC</chem> B₆	83	Huile

c. Synthèse du 4,4',5 triméthyl TTF C:

La synthèse du TriMe-TTF et par la suite le TTF porteur de la fonction aldéhyde malheureusement n'est pas réalisé en raison d'un problème lié au manque du matériel spécifique, solvants anhydre et les réactifs. Afin de poursuivre notre synthèse, Mme Zitouni nous a donné une quantité du composé TriMeTTF-py-CHO: pour synthétiser notre molécule cible.

III Synthèse de la molécule cible :

Pour accéder à la nouvelle molécule porteuse deux ligands aromatiques azotés, nous avons utilisé la réaction de Wittig entre la fonction aldéhyde introduite sur le TTF et le sel de phosphonium comme le montre le schéma II.10.

Sous atmosphère d'azote, en traitant le sel (2-quinolylméthyl) triphénylphosphonium en suspension dans l'ACN (préalablement séché sur tamis moléculaire (4A°)) à reflux, par un

large excès de triéthylamine (12 équivalents) suivie de l'ajout d'un équivalent de 2-(4-formyl-5-pyridinyl)-3,5,6-triméthyl tétrathiafulvalène noté TriMeTTF-Pyr-CHO.

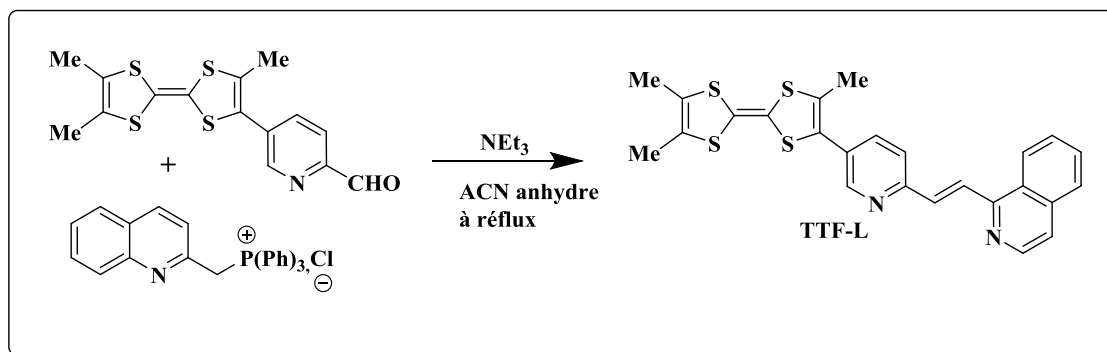


Schéma II.10 : Synthèse de TTF produit final.

La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) jusqu'à la disparition totale du TTF de départ. Après 48h 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 le produit attendu est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de **32%**.

IV. Caractéristiques spectroscopiques :

IV.1 Analyse par spectroscopie UV-Visible :

Une méthode d'analyse de choix pour les systèmes donneur-accepteur est la spectroscopie UV-visible. Les dérivés du TTF 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 (précurseurs et produit final) en solution à température ambiante.

Le spectre du sel de chlorure de triphényl (2-quinolinylméthyl)phosphonium a été mesuré à température ambiante dans l'acétonitrile avec une concentration de 10^{-6} mol.L⁻¹ en composé (figure II-1).

Ce sel de phosphonium incorporant un motif quinoléine étant un composé hétéroaromatique, immaculé par des transitions de type : $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$, s'étalant dans la région **240-350 nm**. Les bandes associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ne présentent pas de structure fine, mais caractérisée par une forte absorption $\epsilon = 3.63 \cdot 10^5$ mol⁻¹.L.cm⁻¹. Alors que, la bande due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ est généralement faible car la transition est interdite.

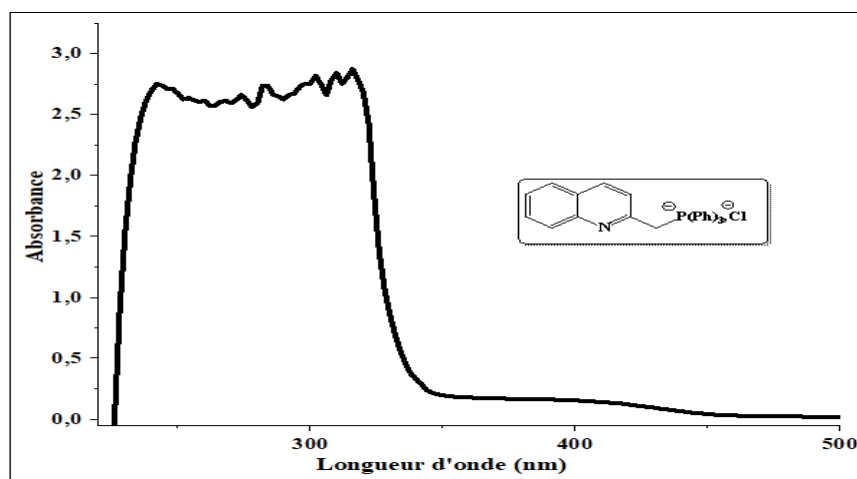


Figure II.1 : Spectre UV-Visible du sel chlorure de triphényl (2-quinolinylméthyl) phosphonium

Le spectre d'absorption de la molécule 3-(2-formyl-5-pyridinyl)-2,6,7-triméthyl tétrathiafulvalène (TriMeTTF-Pyr-CHO) est représenté au Figure II.2. Il a été enregistré dans le dichlorométhane avec une concentration est de $C=5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

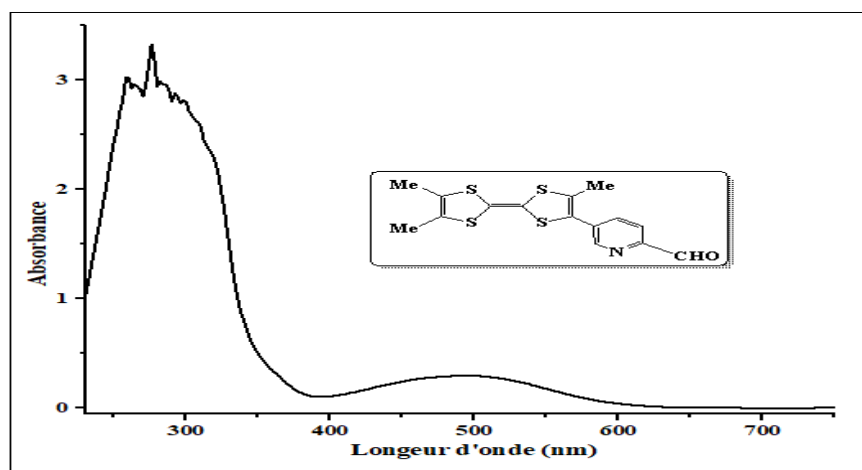


Figure II.2 : Spectre UV-Visible de TriMeTTF-Pyr-CHO dans le dichlorométhane.

Le spectre présente une bande d'absorption intense dans l'UV, entre **250 et 350 nm**, associé aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du TTF et probablement à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du fragment pyridine. De plus, on constate l'apparition d'une nouvelle bande moins intense $\epsilon = 6.172 \cdot 10^3$ mol⁻¹.L.cm⁻¹, située à $\lambda = 491$ nm, et qui correspond à un transfert de charge intramoléculaire (ITC) de l'unité donneur du TTF vers la pyridine qui agit comme accepteur.

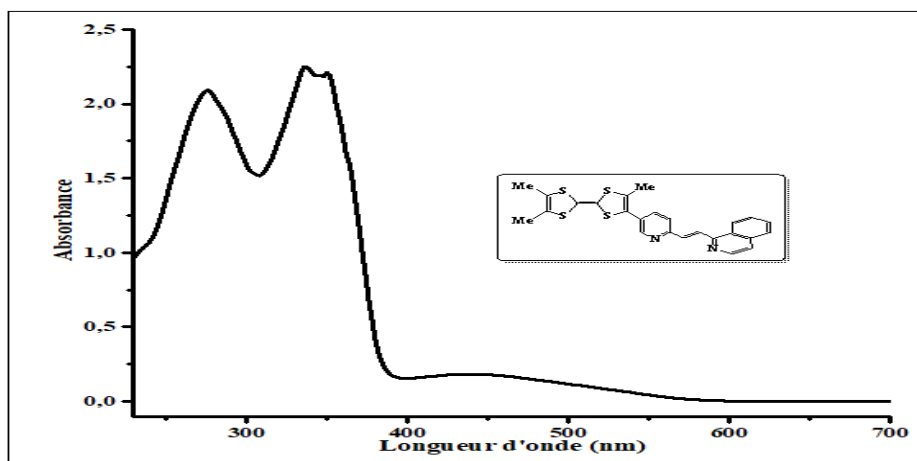


Figure II.3 : Spectre UV-Visible de molécule cible dans le dichlorométhane.

L'ajout d'un ligand aromatique azoté accepteur comme la quinoléine conduit à une modification significative des propriétés d'absorption de la molécule finale par rapport à celui du TTF de départ. En effet, le spectre de la molécule cible montre l'existence de trois bandes d'absorption, dont deux bandes intenses vers les hautes énergies, dont l'une est localisée à **260nm** et l'autre à **350nm**, associées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristiques du système insaturé. La troisième bande est moins intense $\epsilon = 3.740 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, et située dans la région du visible vers **450nm** (figure II.4).

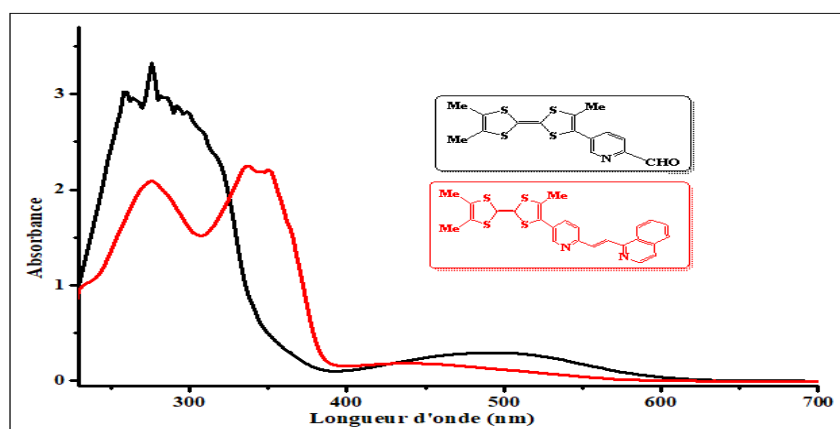


Figure II.4 : Superposition des spectres UV-Visible de TriMeTTF-Pyr-CHO et TTF_L dans le dichlorométhane.

À titre de comparaison, la superposition des deux spectres : TTF de départ et celui de la molécule finale montre des changements observés au niveau des bandes d'absorption.

À noter que les bandes du système insaturé dans l'ultraviolet présente un effet hyperchrome dans le cas de la molécule cible par rapport au TTF de départ, ce qui peut

s'expliquer par la forte délocalisation électronique allant de la double liaison périphérique à gauche jusqu'au groupe phénolique du fragment quinoléinique à droite.

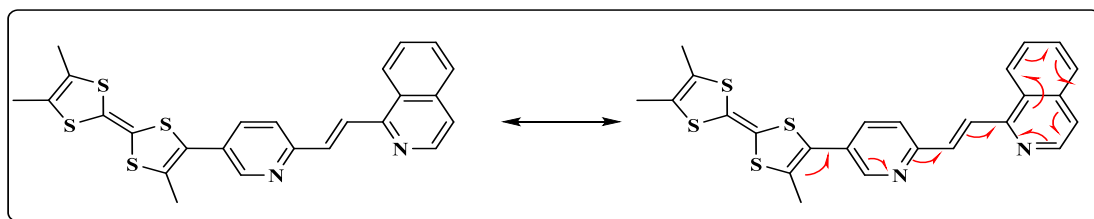


Schéma II.11 : Formes limites du TTF_L.

IV.2 Analyse par spectroscopie IR :

Les caractéristiques spectrales issues de l'étude de spectroscopie de vibration infrarouge des molécules préparées au cours de ce travail (TTF de départ et TTF cible) sont présentées ci-dessous. Les informations que nous avons pu extraire de ces spectres confirment les structures proposées.

a. Spectre de molécules de départ

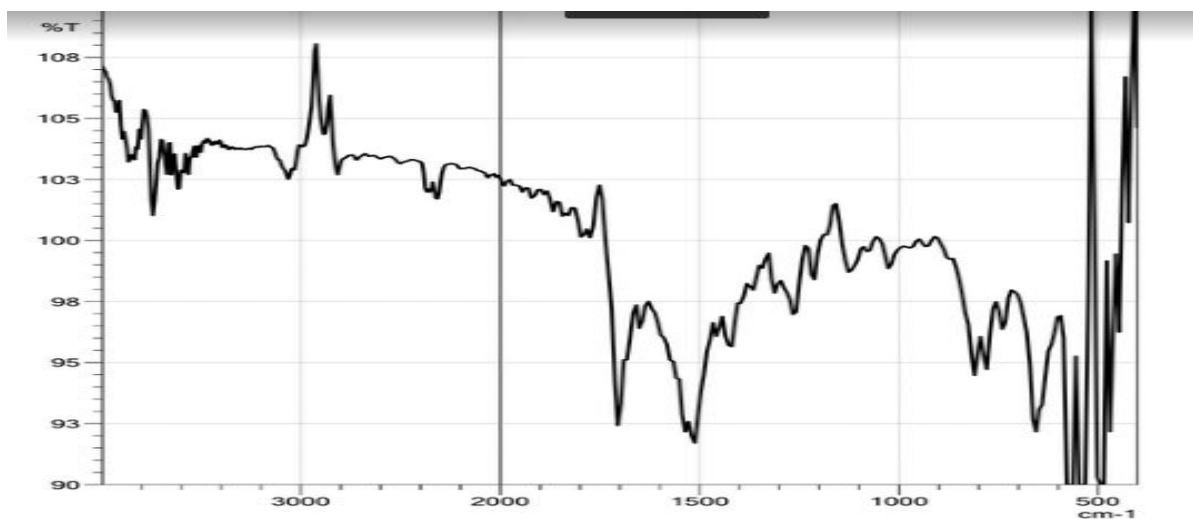
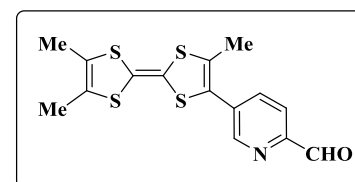


Figure II.5 : Spectre IR de molécule de départ TTF-py-CHO.

Les pics caractéristiques de cette molécule sont :

⇒ **Du côté TTF :**

- Un pic d'élongation de liaison C-S enregistré vers 1100 cm^{-1} .
- Un pic situé vers 1637 cm^{-1} correspondant à $\nu \text{ C=C}$ aliphatique.
- Un pic à 2823 cm^{-1} correspondant à $\nu \text{ C-H}$ du CH_3 .



- Un pic situé à 1120cm^{-1} correspondant à ν C-C sp³.
- On distingue aussi un pic situé vers 1254cm^{-1} correspondant à δ C-H sp³ aliphatique, et un pic à 789cm^{-1} correspond à δ C-H sp² aromatique.

⇒ **Du côté Pyridine-Formylé:**

- Les pics caractéristiques de la fonction aldéhyde sont : ν C=O situé vers 1701cm^{-1} , et ν C-H aldéhyde vers 2721cm^{-1} .
- les pics caractéristique de pyridine : à 1445cm^{-1} on constate un pic correspond à ν C=C aromatique, à 1686cm^{-1} un pic de ν C=N et à 3063cm^{-1} pic correspondant au ν C-H aromatique.

Remarque :

les bandes inversés (négatives) situés vers 2800 cm^{-1} correspondants à l'absorption de CO₂ dans l'appareille.

b. Spectre de molécule cible :

Le spectre IR de la molécule cible confirme la disparition des bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde du TTF-Py-CHO [ν (C-H) à 2850 cm^{-1} et ν (C=O) à 1730 cm^{-1}].

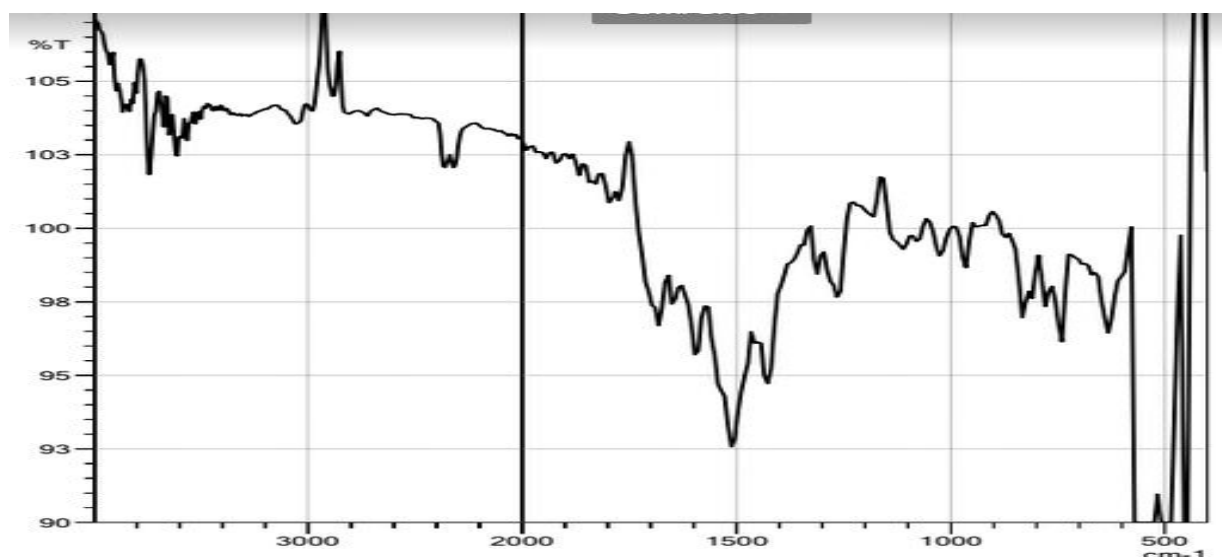
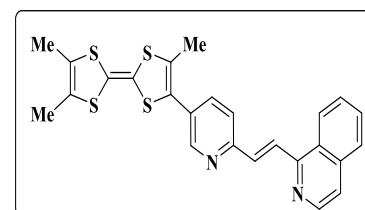


Figure II.6 : Spectre IR de molécule de départ TTF-L.

Les pics caractéristiques de la molécule cible sont :

- Un pic enregistré vers 627cm^{-1} d'élongation de liaison C-S:
- Un pic situé vers 1641cm^{-1} correspondant à ν C=C aliphatique.



- Un pic à 2716cm^{-1} correspondant à ν C-H du CH_3 .
- Un pic situé à 1268cm^{-1} correspondant à ν C-C sp^3 .

Du coté ligand

Les pics caractéristiques des cycles aromatiques sont : à 1428 cm^{-1} on constate un pic correspond à ν C=C aromatique, à 1694cm^{-1} un pic de ν C=N et à 3056 cm^{-1} pic correspondant au ν C-H aromatique.

IV.3 Spectroscopie RMN du proton :

Le spectre RMN du proton du TriMeTTF-Py-CHO dans le CDCl_3 est représenté sur la figure II.7.

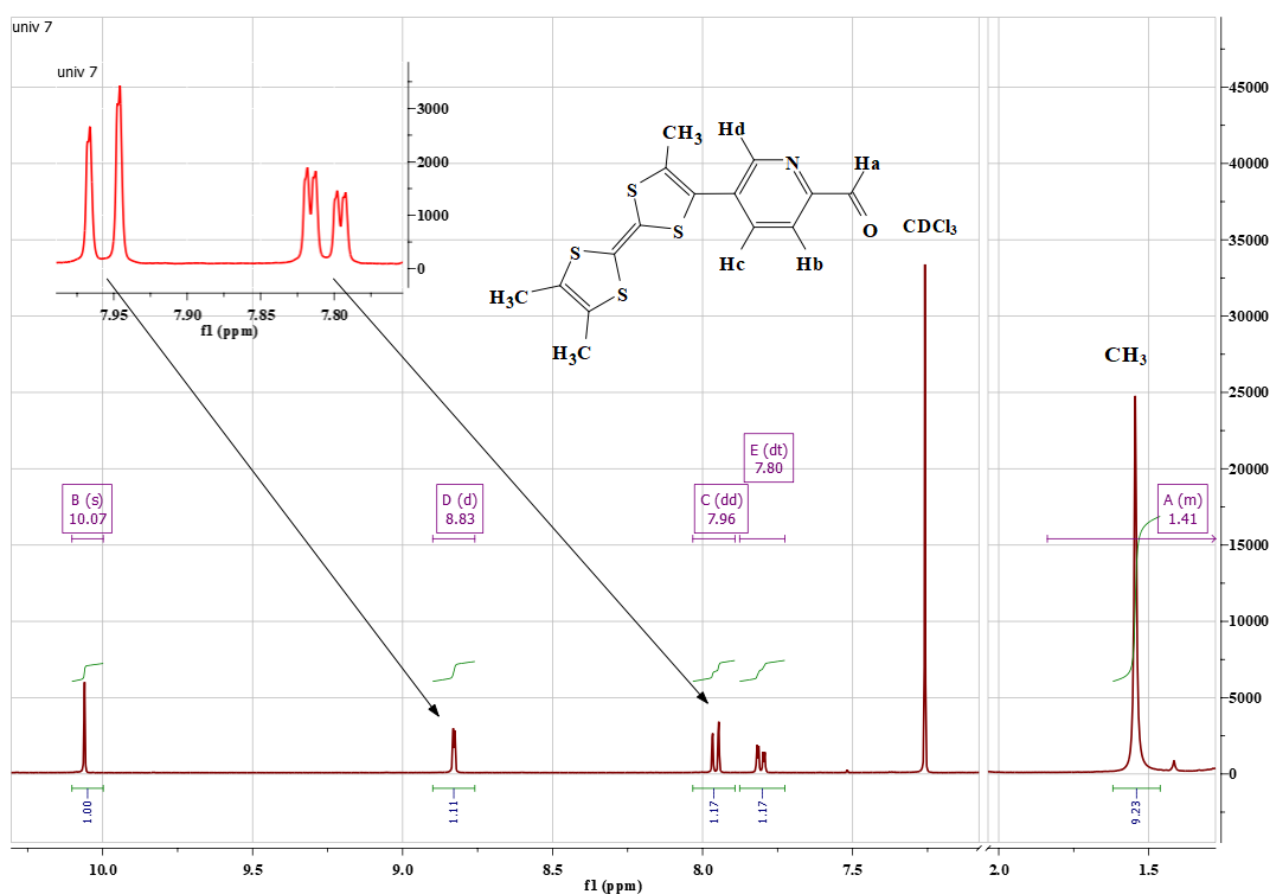


Figure II.7 : Spectre UV-Visible de TriMeTTF-Pyr-CHO

Le spectre montre que, les protons du groupe méthyle apparaissent sous la forme d'un singulet à $\delta = 1.68\text{ ppm}$. Par ailleurs, deux doublets déblindés centrés à 7.80 et 7.96 ppm avec des constantes de couplage $J = 8.6$ et $J = 8.2\text{ Hz}$ respectivement, sont attribués aux protons Hb et Hc du noyau pyridinique. Le proton Hd de la pyridine résonne sous la forme d'un singlet à $\delta = 8.83\text{ ppm}$. Par contre, le proton Ha subit un déplacement important vers les

champs faibles $\delta = 10.07$ ppm. Cela est dû à l'effet électroattracteur exercé par le groupement carbonyle.

Le spectre RMN¹H de la molécule cible (TTF_L), pris dans le CDCl₃, est illustré dans la figure II.8.

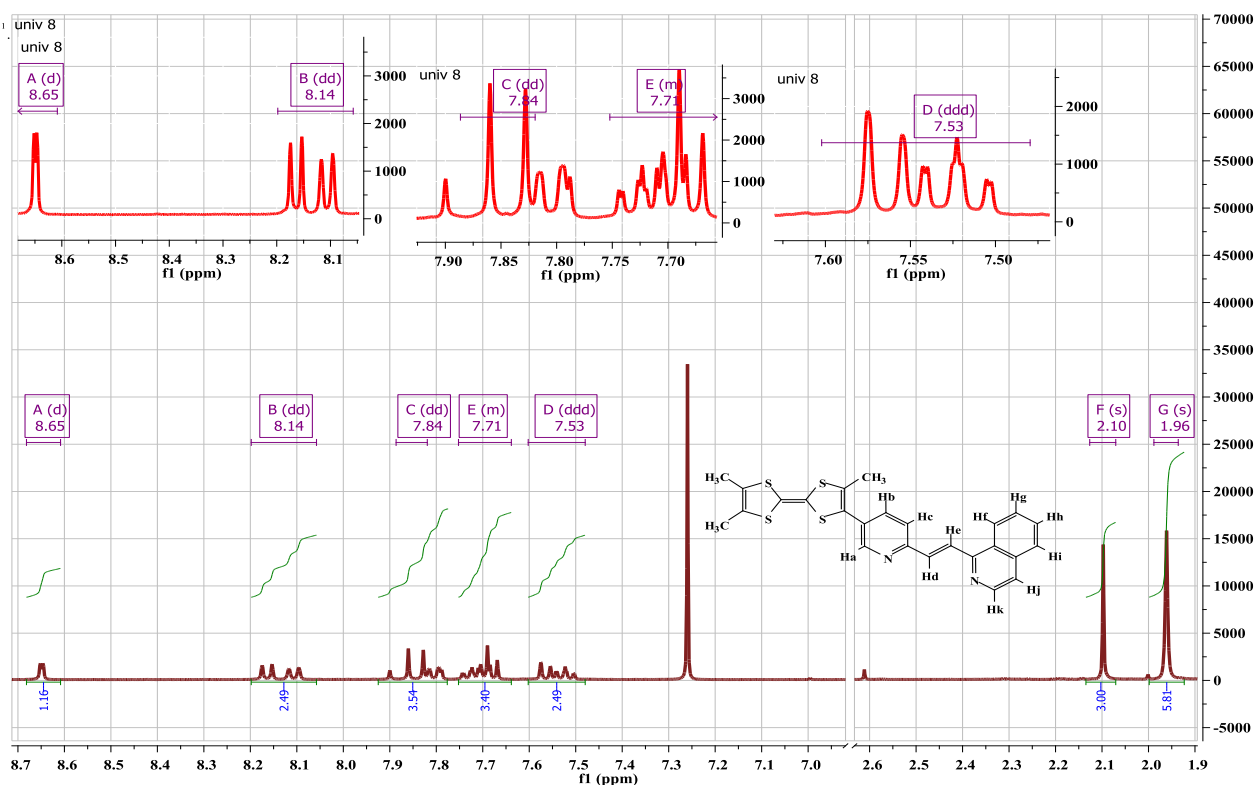


Figure II.8 : spectre RMN¹H de la molécule TTF_L

Le succès de la synthèse est confirmé par la disparition du signal correspondant au proton aldéhydique de la pyridine. L'analyse du spectre montre que la molécule présente la majorité des pics caractéristiques.

V. Propriétés électrochimiques :

Afin de vérifier le pouvoir redox de la nouvelle molécule (TTF_L), une étude de voltammétrie cyclique a été effectuée, avec une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} , dans le dichlorométhane et en présence de sel de fond tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (TBABF₄) (10^{-1} M) comme électrolyte support.

Le voltamogramme (Figure II.9) montre une parfaite réversibilité caractérisée par la présence de deux vagues d'oxydation à un électron, habituellement rencontrés pour des dérivés TTF, qui correspondent à la formation successive d'un cation radical stable de type

TTF⁺ à E¹_{ox} et d'un dication TTF²⁺ à E²_{ox}. Les potentiels d'oxydation E¹_{ox} et E²_{ox} obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le tableau II.3.

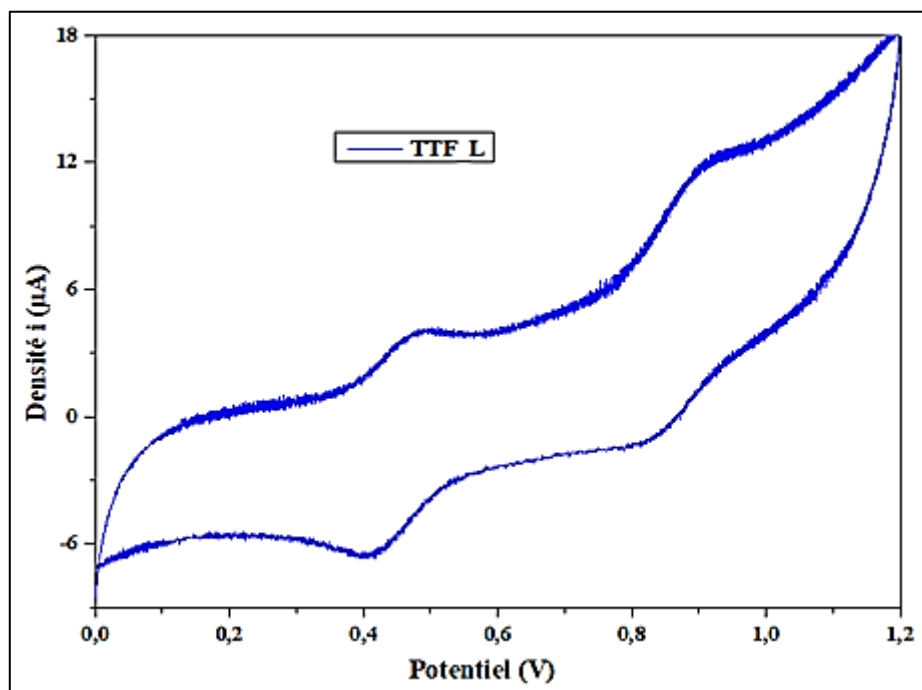


Figure II.9 : voltamogramme de la molécule cible

Tableau II. 3 : les potentiels d'oxydation

Molécule	E ¹ _{ox} (V)	E ² _{ox} (V)
TTF-CHO	626	1012
TTF_L	484	905

La comparaison des valeurs des potentiels d'oxydation de cette nouvelle molécule avec la molécule de départ montre de différence notable. Les différences observées pour les valeurs de potentiel d'oxydation E¹_{ox} entre les composés sont en accord avec les effets électroniques apportés par les substituants situés sur la partie périphérique du TTF.

Le TTF_L (E¹_{ox} = 484 mV) apparaît plus facilement oxydable que le TriMeTTF-Pyr-CHO (E¹_{ox} = 626 mV) en raison de la nature de la fonction aldéhyde fortement électroattracteur par rapport au groupement quinoléine. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible.

VI Étude préliminaire de propriétés de complexation avec quelques métaux de transition

Dans cette partie nous avons envisagé d'étudier le comportement de notre ligand vis-à-vis des cations métalliques. Puisque la spectroscopie UV-Visible peut être utilisée comme une méthode pour l'étude des phénomènes de complexation, du fait que le ligand absorbe différemment à l'état libre par rapport à l'état complexé. Ainsi, la formation de complexes métalliques peut s'accompagner de déplacements bathochrome ou de modification du maximum d'absorption. À noter que l'enregistrement de faisceau de spectres d'absorption laisse parfois apparaître des spectres passant par un même point, appelé point isobestique. La présence de tels points 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.

Afin d'examiner l'affinité de notre molécule envers les métaux de transition, une étude préliminaire de complexation par spectroscopie UV-Visible a été réalisée. Cette étude consiste à réaliser des micro-ajouts des cations métalliques (Ni^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{+2} , Co^{+3} ...) d'une solution mère à une concentration connue sur une solution de ligand à une concentration bien définie. Après chaque ajout un spectre est enregistré et l'évolution de la titration est suivie par superposition des spectres.

VI1 Étude de complexation avec le Cobalt :

Dans un premier temps, nous avons étudié la complexation avec le chlorure de cobalt, la figure II.10 illustre l'évolution du spectre UV-Visible de TTF_L selon la quantité d'ions Co^{3+} ajoutée.

Le spectre UV-Vis de notre molécule cible TTF_L présente trois bandes d'absorption, dans deux bandes intenses vers $\lambda = 250 - 350 \text{ nm}$ et une troisième bande moins intense située dans la région du visible ($\sim 450 \text{ nm}$). Le spectre d'absorption du CoCl_3 est caractérisé par deux bandes : la première intense située à 250 nm et la seconde moyenne à 680 nm avec des épaulements dans l'intervalle $570-620 \text{ nm}$.

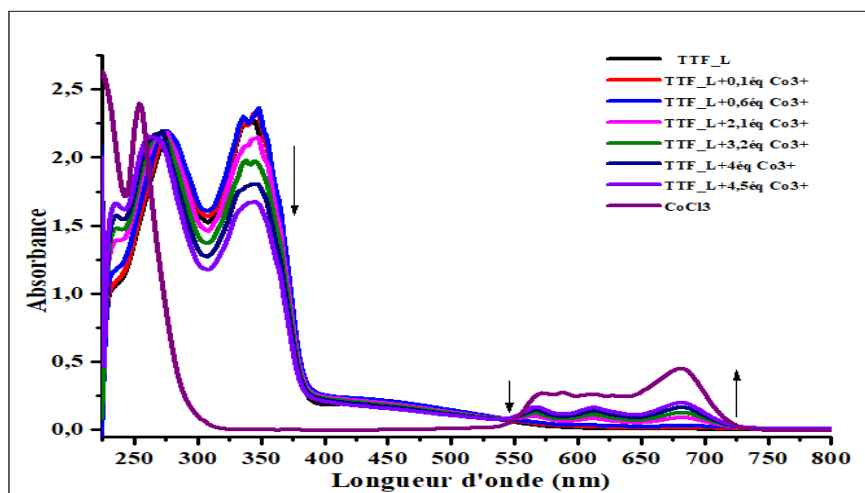


Figure II.10 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Co^{3+} .

Lors de l'addition progressive de micro-volumes de sel de cobalt, on observe une diminution de la bande à 350 nm et l'apparition des bandes dans la région de visible 550-700 nm, aucun changement n'a été observé pour la bande centrée à $\lambda = 250$ nm. La présence de point isobestique à $\lambda = 540$ nm signifie qu'un équilibre s'est établi en solution entre deux espèces bien définies : le ligand libre et le complexe.

La transformation du ligand en son complexe se manifeste par un léger changement de couleur de jaune très pâle au bleu très clair. (Figure II.11).



Figure II.11 : Changement de couleur lors de la complexation avec le cobalt.

VI2 Étude de complexation avec le Cadmium :

De même que pour le cobalt, le phénomène de complexation a été suivi par absorption UV-visible. L'étude a été réalisée avec une concentration en Cd(II) et en ligand respectivement 5.10^{-4} M et $1.7 \cdot 10^{-2}$ M.

L'enregistrement du spectre du Cadmium, montre que ce métal n'absorbe pas dans le domaine UV-Visible comme la plupart des métaux lourds. En effet, les micro-ajouts de

chlorure de cadmium modifie de façon différente le spectre d'absorption du TTF_L que l'ajout de chlorure de cobalt, nous observons la diminution de l'absorbance des trois bandes d'absorption caractéristiques du TTF_L, deux situées dans la région UV ($\lambda = 250 \text{ nm}$ et $\lambda = 350 \text{ nm}$) et la troisième située dans la région du visible ($\sim 450 \text{ nm}$). Par ailleurs, l'absence d'un point isobestique probablement confirme qu'il n'y a pas de formation de nouvelles entités dans la solution (**pas de complexe**).

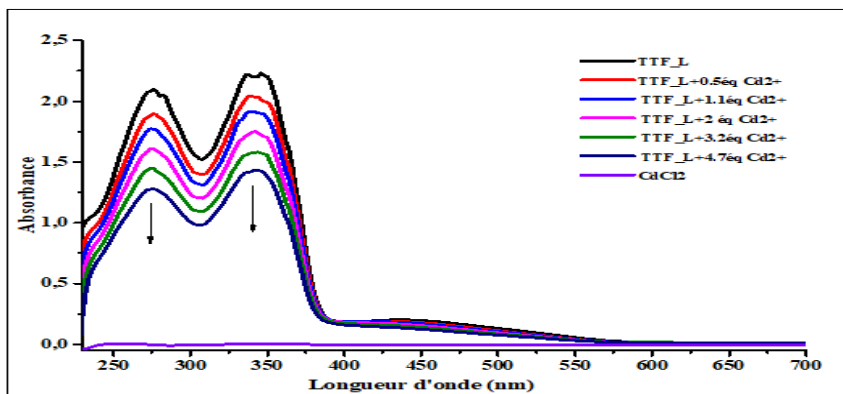


Figure II.12 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Cd^{2+}

VL3 Étude de complexation avec le Manganèse :

Nous avons aussi examiné l'évolution du spectre UV-Visible de TTF_L en présence des quantités croissantes des sulfates de Manganèse (**Figure II.13**). Le spectre du métal montre une bande d'absorption moyenne à $\lambda = 273 \text{ nm}$.

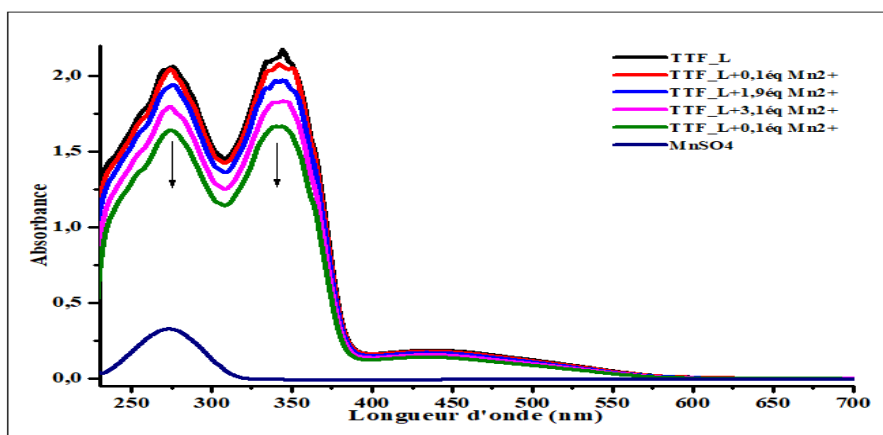


Figure II.13 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Mn^{2+}

L'analyse du spectre montre un comportement similaire à celui observé dans le cas du cadmium, l'ajout progressif de Mn^{2+} entraîne une diminution de l'intensité des deux bandes

d'absorptions caractéristiques du TTF_L. On note également, qu'aucun point isobestique n'a été mis en évidence au cours du dosage.

VI4 Etude de complexation avec le Zinc :

La figure ci-dessous illustre l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible pour le TTF_L en présence des quantités croissantes d'ions Zn^{2+} . Lors de l'enregistrement du spectre du métal on constate la présentation d'une bande moyenne à $\lambda = 273 \text{ nm}$.

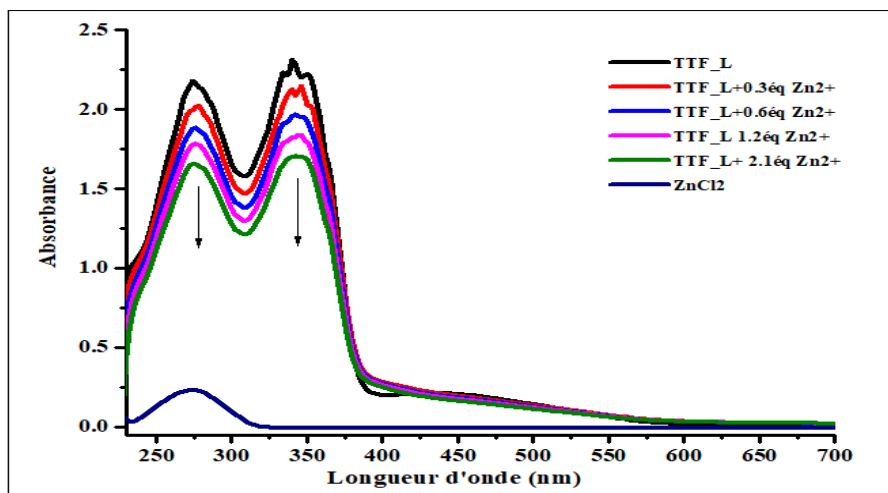


Figure II.14 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Zn^{2+}

On retrouve presque le même comportement que celui obtenu avec le Manganèse et le Cadmium, on observe que l'intensité des bandes à $\lambda = 250 \text{ nm}$ et $\lambda = 350 \text{ nm}$ diminue petit à petit au cours de l'addition, ainsi aucun point isobestique n'est visible.

Pour ces trois titrages, la diminution de l'absorbance peut être expliquée par l'effet de solvant, on remarque aussi qu'aucun changement de couleur n'a été observé lors des ajouts.



Figure II.15 : l'absence de changement de couleur lors de titrage avec Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}

VI.5 Étude de complexation avec le Nickel :

De façon similaire, nous avons réalisé un titrage avec une solution de nitrate de nickel ($2 \cdot 10^{-2}$ M). Le spectre du sel de nickel Ni^{2+} est caractérisé par une bande d'absorption intense à $\lambda = 230$ nm. La figure ci-dessous illustre l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible en présence des quantités croissantes d'ions Ni^{2+} .

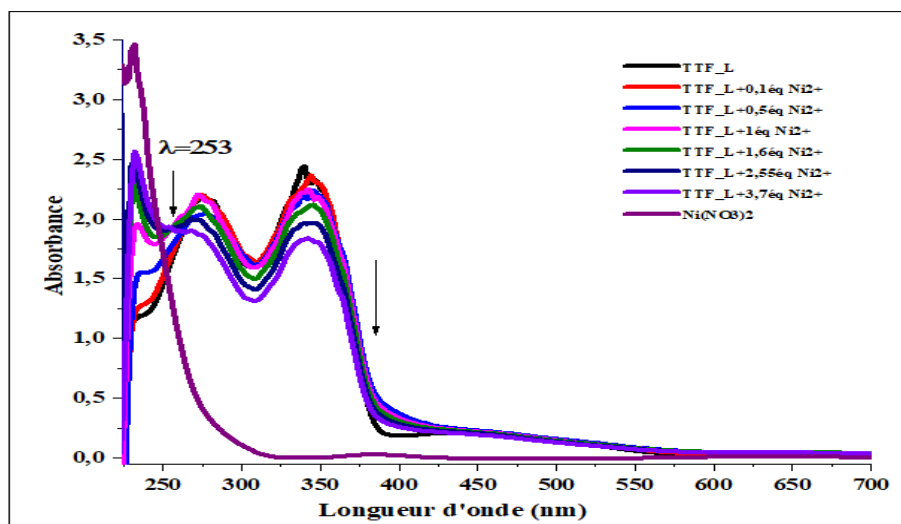


Figure II.16 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de TTF_L lors de l'ajout de Ni^{2+}

L'addition progressive d'ions Ni^{2+} se traduit par une diminution de l'intensité des bandes d'absorption du ligand libre et par l'apparition d'une nouvelle bande $\lambda = 231$ nm. La présence de point isobestique à $\lambda = 253$ nm atteste d'un équilibre entre le ligand de départ et son complexe.

La complexation de notre ligand avec le Nickel se manifeste par un léger changement de couleur de jaune très pâle à jaune clair.



Figure II.17 : changement de couleur lors de la complexation avec le Nickel.

Afin de lever l'ambiguïté sur le site préférentiel de fixation du cation métallique, soit l'azote de la pyridine ou celui de la quinoléine soit les deux, nous avons pensé à réaliser un titrage avec le TriMeTTF-Pyr-CHO.

Faute de temps et vu les conditions de travail liées au confinement face à l'épidémie de coronavirus on n'a pas pu faire le titrage avec tous les métaux testé, seul le titrage avec les chlorure de cobalt qui a été réalisé.

Le TriMeTTF-Pyr-CHO a également été engagé dans l'étude de la complexation avec le Co^{3+} , mais aucune complexation n'a été observée par spectroscopie d'absorption UV-Visible comme le montre le spectre ci-dessous :

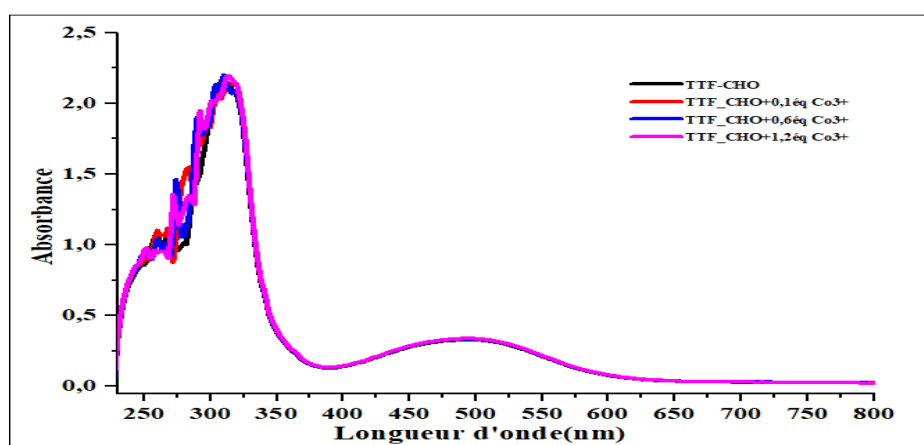


Figure II.18 : Évolution du spectre d'absorption UV-visible de **TTF-CHO** lors de l'ajout de Co^{3+}

Au cours de ce travail nous avons réalisé la synthèse d'une molécule de type TTF porteuse de ligands aromatiques azotés. La présence des atomes d'azote dans la structure de cette molécule nous a permis de réaliser une étude préliminaire de complexation avec quelques métaux de transition. Cette dernière confirme que le ligand préparé présente une aptitude à former des complexes avec le Cobalt et le Nickel.

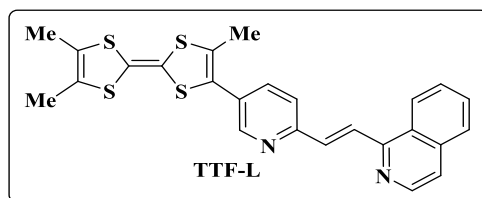
Conclusion

Générale

Conclusion générale

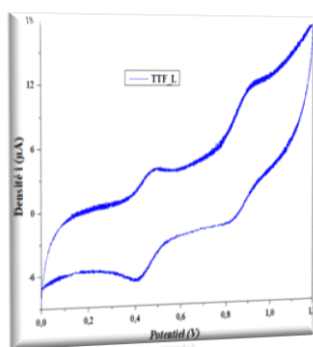
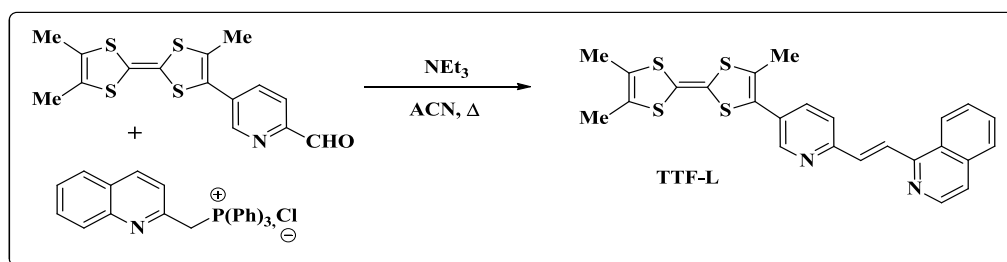
Les recherches dans la science des matériaux moléculaires multifonctionnels sont devenues l'un des sujets les plus attractifs pour les chimistes et les physiciens, spécialement, le motif de TTF. Cette molécule suscite un intérêt croissant ces dernières années grâce aux propriétés multiples dont elle dispose.

Dans cette optique, nous avons orienté ce travail vers la synthèse d'une nouvelle molécule hautement conjuguée de type : Donneur-pyridine-lien conjugué-quinoléine.



Le choix de cette architecture a été effectué sur la base d'une étude bibliographique mettant en évidence le caractère donneur du TTF d'un côté et les propriétés complexantes des ligands aromatiques azotés qui peuvent favoriser la formation des complexes de coordination avec les métaux de transition de l'autre côté.

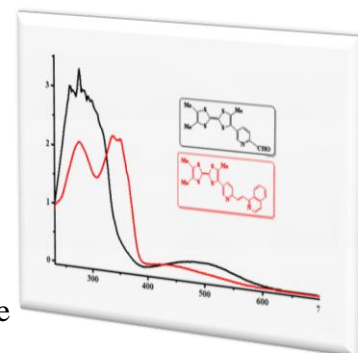
La synthèse de ce type de molécule repose sur l'emploi d'une réaction de Wittig entre un TTF pyridiné porteur d'une fonction aldéhyde et le chlorure de triphényl (2-quinolinylméthyl) phosphonium comme le montre le schéma :



L'identité de cette nouvelle molécule est confirmée par spectroscopie RMN, UV-Visible et Infrarouge.

Le pouvoir redox de cette dernière, a été déterminé par voltammétrie cyclique. Cette étude montre une parfaite réversibilité caractérisée

par la présence de deux vagues d'oxydation à un électron chacune.



Le système synthétisé fait également l'objet d'une étude préliminaire de

Conclusion générale

complexation avec quelques métaux de transition par voies spectroscopique. L'étude confirme que le ligand préparé présente une aptitude à former des complexes de coordination avec le Cobalt et le Nickel.

Partie

expérimentale

Techniques d'analyse

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.

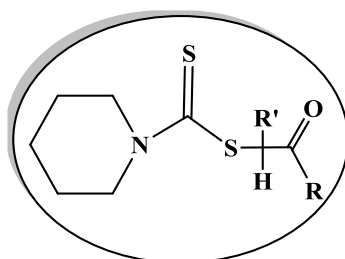
Chromatographies :

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium.

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).

I. 1-alkyl-2-alkanoyl pipéridinocarbodithioates _____ A₁, B₂ :



A₁:

R= H, R'= CH₃.

Poudre beige.

C₉H₁₅ONS₂.

M = 217.354 g/mol.

PF = 68°C.

B₁:

R, R'=CH₃.

Poudre beige.

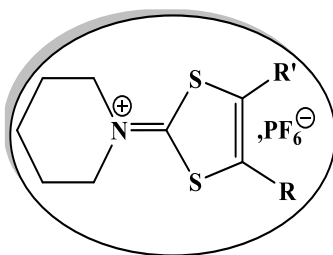
C₁₀H₁₇ONS₂.

M= 231.38 g/mol.

PF = 50°C.

Dans un ballon tricol de 1 litre, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et renfermant **68g (0.8mol) 79 ml** de pipéridine refroidie à **0°C**, on ajoute goutte à goutte sous agitation **24 ml (0.4mole)** de sulfure de carbone CS₂. On observe immédiatement la formation de fumé puis précipité blanc de pipéridinocarbodithioates de pipéridinium. Ce composé est alors dissous dans **250 ml** d'éthanol à reflux, on ajoute goutte à goutte (**32ml**) de 3-chlorobutan-2-one pour **A₁** et (**39ml**) de chloropropanone pour **B₁**. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu à reflux pendant **5** heures. Après évaporation de l'éthanol sous pression réduite, le solide obtenu est extrait au dichlorométhane. Cette phase organique est lavée à l'eau puis séché sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant le composé obtenu **1-alkyl-2-alkanoylpipéridinocarbodithioate** est recristallisé dans l'éthanol à 0°C, on récupère le produit sous forme de poudre beige.

II. Hexafluorophosphate de 4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium A₂, B₂ :



A₂:

R = H, R' = CH₃.

Poudre beige.

C₉H₁₄NS₂PF₆.

M = 345.310 g/mol.

PF = 131°C.

B₂:

R = R' = CH₃.

Poudre beige.

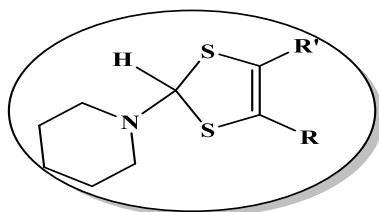
C₁₀H₁₆NS₂PF₆.

M = 359.337 g/mol.

PF = 178°C.

Dans un ballon de **500 ml** contenant **90 ml** d'acide sulfurique concentré et refroidi par un bain de glace, on ajoute par petites portions et sous agitation (**26g**) d'1-alkyl-2-alkanoyl pipéridinocarbodithioates **A₁** ou **B₁**. A la fin de l'addition on laisse le mélange réactionnel se réchauffer à température ambiante et l'on maintient l'agitation jusqu'à l'obtention d'une huile homogène. Cette huile est diluée avec **300 ml** d'eau glacée puis filtrée. Le filtrat est refroidi à **0°C**, on ajoute sous agitation (**16ml, 0.123 mol**) de HPF₆ 65%. Le produit désiré précipite immédiatement. On laisse revenir à température ambiante et on extrait avec CH₂Cl₂. La phase organique est séparée, lavée à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage retrouve en PH voisin de 7, puis séchée avec MgSO₄. Après évaporation du solvant, on obtient une poudre beige qui est solubilisée dans le dichlorométhane et précipitée dans une large quantité d'éther froid.

III Pipéridino-4-méthyl-1,3-dithiole B₃



B₃:

R = H, R' = CH₃.

Huile.

C₁₀H₁₇NS₂.

M = 215.381 g/mol.

Dans un ballon de **250 ml**, on ajoute par petites portions et sous agitation (**4 g = 0.160 mol**) de NaBH₄ à une suspension constituée de **4.3 g** de **2b** dans **80ml** d'EtOH refroidi à **0 °C** par un bain de glace. Une fois l'addition de borohydrure de sodium est achevée, on enlève le bain de glace et l'on maintient l'agitation pendant **1** heure. L'EtOH est ensuite évaporé sous pression réduite, le résidu obtenu est alors repris à l'éther et lavé à l'eau. Après avoir été séché sur MgSO₄ anhydre, la phase étherée est évaporée pour conduire au 2-pipéridino-4-diméthyl-3-dithiole sous forme d'huile jaune directement utilisée pour l'étape suivante.

IV. Hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium _____ **B₅**

B₅ :

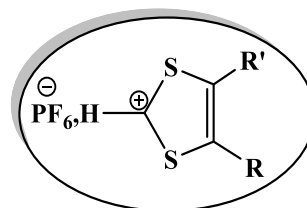
R = H, R' = CH₃

Poudre blanche

C₅H₇S₂PF₆

M = 276.205 g/mol

PF = 165 °C



Dans un ballon de **250 ml**, on diluë l'huile précédente **B₃** dans **80 ml** d'Et₂O à **0 °C** (bain de glace). On ajoute goutte à goutte (**4.3 ml = 0.013 mol**) de HPF₆ à 65%. Un précipité se forme immédiatement. On maintient le mélange réactionnel sous agitation à **0 °C** pendant **30 min**, puis on le laisse se réchauffer jusqu'à température ambiante. Le sel de dithiolium est isolé par filtration, lavé à l'éther et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'éther à **0 °C**. On obtient sous forme de poudre blanche.

V. synthèse de la molécule cible : _____ **TTF-L** :

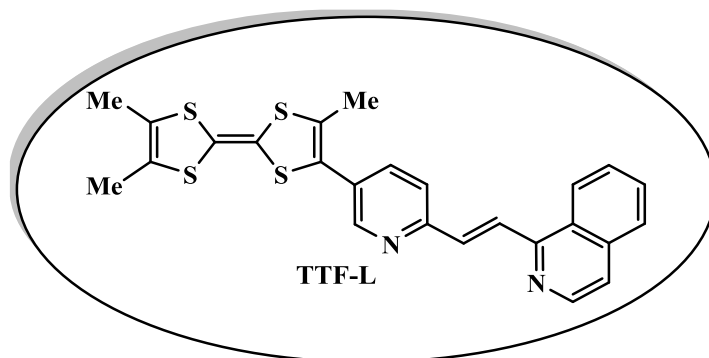
TTF-L

Poudre orange

C₂₅H₂₀S₄N₂

M = 476 g/mol.

PF = 217 °C



A une suspension de **0.187 g (0.00043 mol, 3 éq)** chlorure de triphényl (2-quinolyméthyl)-phosphonium dans **25 ml** d'ACN préalablement séché sur tamis moléculaire (4A°) est ajouté, sous atmosphère d'azote, **0.2 ml (0.002 mol, 12 éq)** de triéthylamine distillée sur KOH. Après **15 min** d'agitation **0.05g (0.00014 mol, 1 éq)** de TriMeTTF-py-CHO sont ajoutés et le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, le produit attendu précipite dans le milieu réactionnel. Il est filtré puis extrait avec CH₂Cl₂. Le solvant est ensuite concentré sous vide pour obtenir sous forme d'une poudre orange avec **32%** de rendement.