

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tebessi - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Thème :

**Préparation des complexes à base d'un ligand pyridine
dérivé de tétrathiafulvalène**

Soutenu publiquement par :

Itim Nour Elhouda

Abdallilhem

Devant le jury:

HADJER Samah	MCB	Université de Tébessa	Président
BOUMEDJOUT Meriem	MCB	Université de Tébessa	Rapporteur
ZITOUNI Amel	MCB	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 22/09/2020

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tebessi - Tébessa
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Thème :

**Préparation des complexes à base d'un ligand pyridine
dérivé de tétrathiafulvalène**

Soutenu publiquement par :

Itim Nour Elhouda

Abdallilhem

Devant le jury:

HADJER Samah	MCB	Université de Tébessa	Président
BOUMEDJOUT Meriem	MCB	Université de Tébessa	Rapporteur
ZITOUNI Amel	MCB	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 22/09/2020

Dédicace

Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont appuyée et encouragée à effectuer ce travail, je dédie ce mémoire de master.....

A mon cher père (Abdallah)

A ma chère mère(Khadija)

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères (Hakim, Amar, Chehir ,Naim ,Salah,Amer et mohemed)

A mes chères sœurs (Sabra et Youssria) et leurs maris

Pour leur soutien moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études

A mes chers amies (Roumaissa, Chaima et M.Y)

Pour leurs aides et supports dans les moments difficiles

A tous les amis qui m'ont soutenu de l'extérieur de l'université

A tout ma famille

Nour Elhouda

Dédicace

Je dédie ce travail:

A mes chers parents

Il ne peut exister de mots pour leur exprimer tout

Mon amour et ma profonde gratitude...

A mes sœurs (Sabrina et Asma)

A mes frères (Lamine, Djalel, Mostafa, Issa et Ali)

A toute ma famille

A tous mes amis (Hanan, Salsabil, Chifa, Fatma)

A tous les gens que j'aime

Ilham

Remerciements

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Matériaux Organiques et Hétérochimie (L.M.O.H) de l'Université de Tébessa, sous la direction de madame **BOUMEDJOUT Meriem***

*Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à notre directrice de mémoire, Madame **BOUMEDJOUT Meriem**, nous la remercions de nous avoir encadrés, orientés et aidés. Nous la remercions également pour ses précieux conseils qui nous ont permis de bien mener ce travail.*

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

*Nous sommes très reconnaissantes à madame **Hadjer Samah** pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de juger ce travail. Veuillez accepter, chère Madame l'assurance de notre estime et profond respect.*

*Nos remerciements vont également à madame **Zitouni Amel** qui a contribué à notre formation au cours des années universitaires et d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

Un grand merci à l'ensemble des enseignants de département des sciences de la matière qui ont

Contribué à notre formation au cours de ces années universitaires.

*Nous tenons à remercier, **Monsieur HLAIMIA ABDELATIF** pour son aide et Ces collaborations.*

Enfin, nous remercions très chaleureusement tous nos collègues de laboratoire pour leurs aides et leurs amitiés.

الملخص

في السنوات الأخيرة ، قد كرس اهتمام كبير و متزايد على المواد الجزيئية المتعددة الوظائف التي تعتمد في تكوينها على جزيئة رباعي الكبريت فولفالان و مشتقاته ، بهدف تحقيق التآزر بين اثنين أو أكثر من الخصائص الفيزيائية في نفس المركب، و في هذا السياق اخترنا دمج رباعي الكبريت فولفالان مع وحدة البريديين المعروفة جيدا بقدرتها على خلق معقدات مع المعادن الانتقالية و هذا باستخدام العديد من الاستراتيجيات الاصطناعية منها تفاعل التزاوج المختلط و تفاعل نزع الحماية- الكلة. ولتحديد الخاصية المانحة للإلكترون ، وكذلك استقرار الحالات المؤكسدة استخدمنا تقنية الفولتامترية الحلقية و أخيرا قمنا بتحضير معقدات مع العديد من المعادن الانتقالية و تمكنا من الحصول على العديد من المواد الصلبة بألوان مختلفة تم تحديدها بواسطة المطيافية فوق البنفسجية .

الكلمات المفتاحية: المواد متعددة الوظائف، رباعي الكبريت فولفالان، معقدات المعادن الانتقالية.

Résumé

Ces dernières années, un intérêt accru a été consacré aux matériaux moléculaires polyfonctionnels basés sur le tétrathiafulvalène TTF et ses dérivés, visant à obtenir la synergie entre deux ou plusieurs propriétés physiques dans le même composé. Dans ce cadre, nous avons choisis de combiner l'unité TTF avec le motif pyridine bien connus en chimie de coordination pour son aptitude de complexer les métaux de transition, en utilisant plusieurs stratégies de synthèse, notons par exemple couplage croisé et la réaction de déprotection-alkylation. Le caractère donneur- π des composés obtenus, ainsi que la stabilité de leurs états oxydés sont déterminés par voltammétrie cyclique. Enfin des réactions de complexation avec plusieurs métaux de transition ont été menées et ont permis l'acquisition de plusieurs solides, sous forme de poudre à colorie différente, identifiés par spectroscopies UV.

Mots clés : Matériaux moléculaire polyfonctionnels, tétrathiafulvalène, complexe des métaux de transition.

Abstract

In recent years, an increased interest has been devoted to polyfunctional molecular materials based on tetrathiafulvalene TTF and its derivatives, seeking synergy between physical properties in the same compound. In this context, we have chosen to combine the TTF unit with the pyridine group well-known in coordination chemistry for its ability to complex transition metals using several synthesis strategies, such as cross coupling and deprotection-alkylation of thiolate. The donor character of the compound obtained and the stability of their oxidized states are determined by cyclic voltammetry. Finally, complexation reactions with several transition metals were conducted and several solids in the form of a different color powder, identified by UV spectroscopy.

Key words: Polyfunctional molecular materials, tetrathiafulvalène, transition metals complex.

Liste des abréviations et symboles

A A : Accepteur

B BEDT-TTF : Bis (éthylénedithio) tétrathiafulvalène

D D : Donneur
DMF : Diméthylformamide

E Eox : Potentiel d'oxydation
Ered : Potentiel de réduction
ECS : Électrode de référence

P Pr : Propyl
Pt : Platine

R Rdt : Rendement
RMN : Résonance magnétique nucléaire

T_f: Température de fusion
TBABr: Bromure de Tétrabutylammonium
TBAPF₆: Hexafluorophosphate de Tétrabutylammonium
TBABF₄: Tétrafluoroborate de Tétrabutylammonium

T

TCNQ :Tétracyanoquinodiméthane

TTP :Tetrathiapentaléne

TTF :Tétrathiafulvaléne

THF :Tétrahydrofurane

U

UV : Ultra violet

Liste des figures

Chapitre 01

N°	Titre	Page
01	Voltammogrammes du TTF ($10^{-3}M$ dans CH_3CN , $TBAPF_6$ ($10^{-1}M$)).	3
02	Structure cristalline de TTF-TCNQ	4
03	Complexe mononucléaires	7
04	Complexe binucléaires	7
05	Complexe trinucléaires	7

Chapitre 03

01	cellule utilisée pour les mesures électrochimique	35
02	Allure générale d'voltammogramme de TTF	36
03	voltammogramme générale de TTP	38
04	Voltammogramme de TTF-pyridine.	39
05	Voltammogramme de TTP-pyridine	40
06	Spectre UV de TTF-pyridine	43
07	Spectre UV de complexe de cuivre	43
08	Spectre UV de complexe de Fer	44
09	Spectre UV de complexe de $CoCl_2$	44
10	Spectre UV de complexe de $Ni(NO_3)_2$	45
11	Spectre UV de TTP-Pyridine	46
12	Spectre UV de complexe de $CuCl_2$	47
13	Spectre UV de complexe de $FeCl_3$	47
14	Spectre UV de complexe de $ZnCl_2$	48
15	Spectre UV de complexe de $CoCl_2$	48
16	Spectre UV de complexe $Ni(NO_3)_2$	49

Liste des schémas

Chapitre 01		
N°	Titre	Page
01	Structure du tétrathiafulvalèneTTF	2
02	Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF	3
03	Formule développée de BEDT-TTF	5
04	TTF fonctionnalisé par vinylènepyridine	6
05	complexe monodentate	8
06	Structure de O-Phénantroline.	8
07	Structure de la terpyridine	8
08	Structure de la porphyrine	9
09	Structure de18-couronne-6	9
10	Structure du 4-(2-tétrathiafulvalènyl- éthényl)pyridine	9
11	Structure du2-iminopyrazine tétrathiafulvalène	10
12	Structure du4,5-bispropylthio-tétrathiofulvalène- N,N'-phénylène-amino salicylidèneimine	10
13	Structure du4,5-bispropylthio- tétrathiofulvalène-N,N'-phénylène bis-salicylidèneimine	10
14	TTF-pyridines à lien direct.	11
15	TTF-pyridines à lien conjugué.	12
16	Exemples de ligands TTF-bipyridines	12
17	TTF-pyridine à lien flexible	13
18	bi-TTF à lien pyridinique	13

Chapitre02

01	formule développée de composés 8 et 9	17
02	Rétro synthèse de composé 8	18
03	Rétro synthèse de composé 9	19
04	Synthèse de TTP à partir de dithiapendione	20
05	Synthèse de TTP selon Misaki	21
06	Synthèse de TTP selon M.Aragaki	21
07	Synthèse de complexe de zinc	23
08	Synthèse des thiones 2 et 3	24
09	Synthèse de composé 4	24
10	Synthèse de composé 5	26
11	Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF	28
12	Synthèse de composé 7	29
13	Synthèse de composé 8	30
14	Synthèse de composé 9	31

Chapitre03

01	Deux vagues d'oxydation d'un bi-TTF	37
02	quatre vagues d'oxydation d'un bi-TTF	37
03	Trois vagues d'oxydation d'un bi-TTF	38
04	Quatre vagues monoélectroniques d'un TTP	38

Liste des tableaux

Chapitre 02		
N°	Titre	Page
01	Rendement de A et B	22
02	Rendement A_1 et B_1	22
03	Caractéristiques des composés <u>2</u> , <u>3</u> et <u>4</u>	25
04	Caractéristique de composé <u>5</u>	27
05	caractéristique de composé <u>6</u>	28
06	Caractéristique de composé <u>7</u>	29
07	les caractéristiques physiques et rendement de composé <u>8</u>	30
08	les caractéristiques physiques et rendement de composé <u>9</u>	32
Chapitre 03		
01	Potentiel d'oxydation de TTF-pyridine .	40
02	Potentiel d'oxydation de TTP-Pyridine	41
03	Résultats de complexation pour TTP-pyridine	42
04	Résultats de complexation pour TTF-pyridine	42

05	les valeurs de longueur d'onde des complexes de TTF-pyridine	45
06	les valeurs de longueur d'onde des complexes de TTP-pyridine	50

Table de matière

Introduction général.....	01
Chapitre I : Aperçu bibliographique.....	02
I- 1-Le Tétrathiafulvalène (TTF).....	02
I-1-1- Présentation de motif TTF.....	02
I-1-2- Propriétés.....	02
I-1-3- Le TTF à l'origine de matériaux conducteurs et supraconducteurs.....	04
I-2- Les matériaux moléculaires multifonctionnels.....	05
I-2-1- Définition.....	05
I-2-2- Méthode de préparation.....	05
I-3- Complexes de coordination.....	06
I-3-1- Définition.....	06
I-3-2-Types de complexes.....	06
I-3-3- Les ligands.....	07
a) Ligand monodenté.....	07
b) Ligand bidenté.....	08
c) Ligand tridenté.....	08
d) Ligand Tétradenté.....	08
e) Ligands multidentés.....	09
I-4- Exemple de TTF-pyridines.....	11
Chapitre II: synthèse des hétérocycles dérivés de TTF.....	17
Introduction et objectifs.....	17
II-1- Différentes Stratégies de synthèse de l'unité TTP.....	19
a) Synthèse à partir de 1,3,4,6 tétrathiapentalène-2,5-dione.....	19
b) Synthèse à partir d'unité TTF porteur des groupes protecteurs.....	20
II-2- synthèse de complexe de zinc : composé 1.....	22
II -3- Synthèse de composés 2 et 3.....	23
II -4-Synthèse de composé 4.....	24
II -5- Préparation de composé 5.....	25
II -6- Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF : composé 6.....	27
II-7- Synthèse de composé 7.....	29
II-8- Synthèse de composé 8.....	29
II-9- Synthèse de composé 9.....	31

Table de matière

Chapitre III : Etude électrochimique et préparation des complexes de coordination.....	35
III-1- Étude électrochimique.....	35
III-1-1-Généralités sur la méthode.....	35
III-1-2-Étude du comportement électrochimique des bi-TTF.....	38
III-1-3- Comportement électrochimique des TTP.....	38
III-1-4- Étude du comportement électrochimique de TTF obtenus.....	39
III-1-5-Résultat et discussion.....	39
III-2-Préparation des complexes des coordinations avec des métaux de transition.....	41
III-2-1- Étude spectroscopique par UV-visible.....	43
Conclusion générale.....	55
Partie expérimentale.....	57

Introduction Générale

Introduction générale

Le tétrathiafulvalène (TTF) est l'une des molécules hétérocycliques les plus étudiées en chimie des matériaux organique en raison de ses propriétés électroniques remarquables. En tant que donneur d'électrons, il a ainsi été associé à des molécules acceptrices d'électrons pour former des complexes de transfert de charge. Ces dernières années ont vu l'apparition des dérivés de TTF dans la construction des matériaux moléculaires polyfonctionnels visant à obtenir la synergie entre deux propriétés physiques dans le même composé tel que la conductivité électrique et le magnétisme.

Ce mémoire de master présente des travaux axés sur la chimie des matériaux moléculaires et plus particulièrement dans le domaine de la chimie du tétrathiafulvalène.

Le premier chapitre de nature bibliographique, est une introduction consacrée au motif TTF avec une brève présentation de ces principales caractéristiques et de ces applications, aussi les matériaux moléculaires en rappelant, notamment, quelques notions concernant les complexes de coordination.

Après présentation de travail, le deuxième chapitre décrit la synthèse des composés sélectionnés ainsi que les précurseurs nécessaire, enfin, à partir des donneur- π synthétisés, le troisième chapitre est consacré à l'étude électrochimique et l'élaboration des matériaux de type complexes de métaux de transition.

Ce manuscrit est complété par une annexe qui contient une description des techniques expérimentales utilisées et de la synthèse des molécules.

Chapitre I:

Aperçu bibliographique

Chapitre I:Aperçu bibliographique

Ce chapitre, de nature bibliographique est consacré aux matériaux moléculaires multifonctionnels dérivés de tétrathiafulvalène. Nous présentons tout d'abord une brève présentation du motif TTF et de ces applications, aussi les matériaux moléculaires en rappelant, notamment, quelques notions concernant les complexes de coordination. Nous terminons ce chapitre par présentation de travail.

I-1-Le Tétrathiafulvalène (TTF) :

I-1-1- Présentation de motif TTF :

Le tétrathiafulvalène généralement abrégé en **TTF**, est un composé constitué de deux hétérocycles 1,3- dithiols. Son intérêt principal réside dans sa faculté à céder un ou deux électrons et ce, de manière parfaitement réversible¹. Le tétrathiafulvalène (**Schéma I.1**) riche en électrons est étudié intensivement en électronique moléculaire comme donneur d'électrons notamment dans le cadre des complexes à transfert de charge qu'il forme avec le TCNQ.

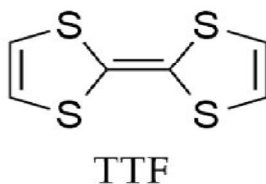


Schéma I.1 : Structure du tétrathiafulvalène **TTF**

I-1-2- Propriétés

Les molécules TTF suscitent un intérêt particulier dans le domaine des matériaux organiques et en synthèse organique. Selon Martin Bryce², les raisons qui font de tétrathiafulvalène un composant attractif et versatile dans la recherche de nouveaux matériaux peuvent être résumées en sept points :

- Le TTF est un excellent donneur d'électrons qui s'oxyde réversiblement en monocation radical et en dication à des potentiels accessibles.
- Les espèces oxydées sont très stable grâce à l'aromaticité du cation 1,3- ditholium (**schéma I.2**)

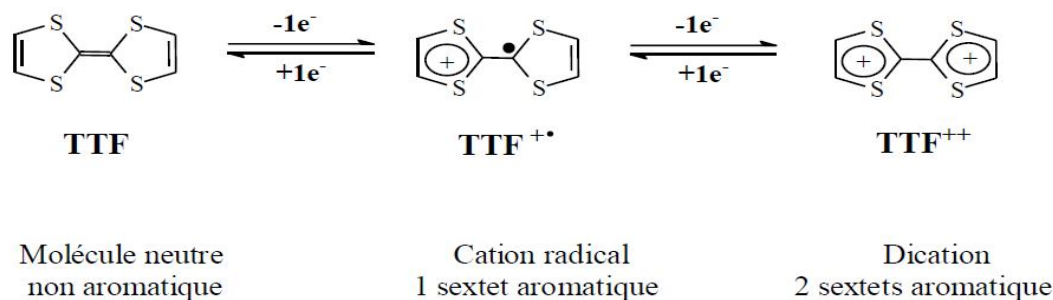


Schéma I.2 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

- Les Voltammogrammes réalisés sur les dérivés du TTF illustrent cette stabilité avec l'observation de deux vagues en oxydation que l'on retrouve inchangées lors du balayage retour (**Figure I.1**).

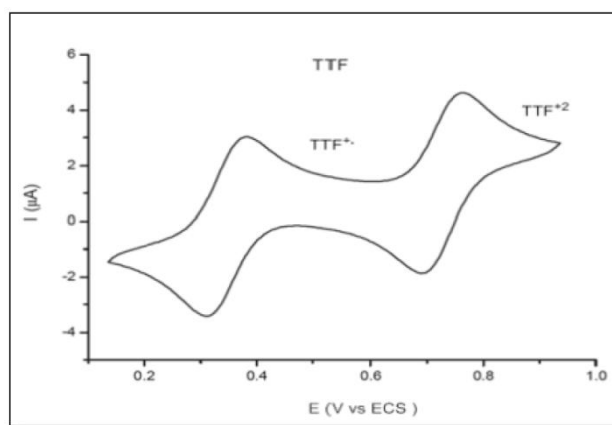


Figure I.1 : Voltammogramme du TTF ($10^{-3}M$ dans CH_3CN , $TBAPF_6$ ($10^{-1}M$)).

- Les potentiels d'oxydation peuvent être modulés par substitution des hydrogènes éthyléniques par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs.
- Le mono et le dication sont des molécules parfaitement planes, tandis que le TTF est légèrement courbé dans une forme de bateau.
- Les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions $\pi - \pi$ staking et soufre-soufre intermoléculaires.
- Le TTF est stable dans de nombreuses conditions expérimentales, il est maintenant possible de synthétiser cette molécule à l'échelle de plusieurs grammes et au cours des années une riche chimie du TTF a été développée.

Chapitre I:Aperçu bibliographique

I-1-3- Le TTF à l'origine de matériaux conducteurs et supraconducteurs

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un composé organique remarquable de par la simplicité de sa structure et la diversité de ses applications. Depuis près d'une quarantaine d'années, cet excellent donneur d'électrons- π a stimulé la recherche autour de matériaux moléculaires conducteurs voire supraconducteurs et matériaux hybrides organiques/inorganiques à propriétés physiques variées. Ce composé a également trouvé sa place dans d'autres domaines tels que l'électronique, l'optique, et la biologie^{3,4,5}.

L'intérêt porté au TTF a été engendré d'abord par l'observation de la conductivité et du caractère semi-conducteur du sel TTFCl¹ mais particulièrement par la découverte du complexe à transfert de charge tétrathiafulvalène/tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ)⁶, considéré comme étant le premier métal organique avec une conductivité électrique $\sigma = 500 \text{ S. cm}^{-1}$ à température ambiante, cette conductivité augmente jusqu'à $\sigma_{\text{max}} > 10^6 \text{ S. cm}^{-1}$ lorsque la température diminue à 58 K.

La structure cristalline de TTF-TCNQ est formée par des piles séparées de donneurs et d'accepteurs (**Figure I.2**). Dans chaque pile, le recouvrement orbitalaire des molécules donne naissance à des bandes d'énergie. Un transfert d'électrons prend place lors de l'oxydation chimique de TTF par TCNQ mais, dans ce sel à valence mixte, ce transfert ne dépeuple que partiellement. Ainsi, chaque pile, qu'elle soit composée de TTF ou de TCNQ, possède une bande partiellement remplie qui donne naissance à une conductivité de type métallique mais cela seulement dans la direction de l'empilement.

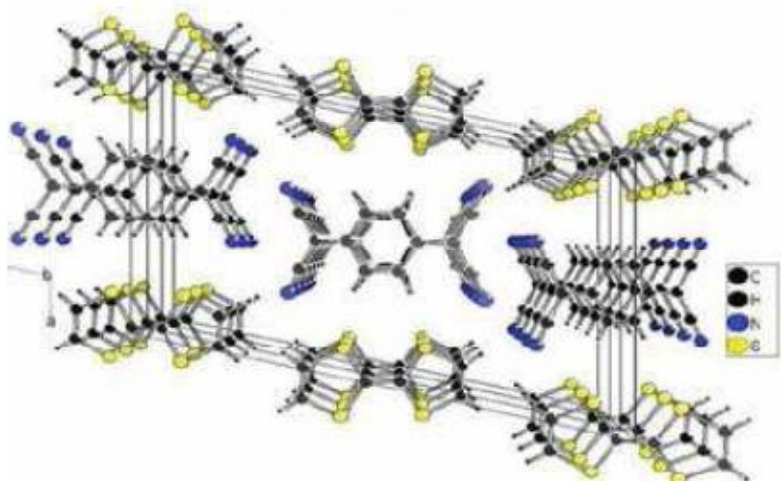


Figure I.2 : *Structure cristalline de TTF-TCNQ*

Chapitre I:Aperçu bibliographique

Puis en 1980, Jérôme et collaborateurs⁷ découvrirent le premier supraconducteur organique (TMTSF)₂ PF₆ (ditétraméthyltétrasefénafulvalènehexafluorophosphate) à $T_c = 0.9$ K et sous pression de 12 KBar. Ce composé sera appelé sel de Bachgaard, du nom du chimiste danois qu'il l'a synthétisé. Cette découverte fondamentale a été à l'origine du développement de plusieurs centaines de conducteurs organiques.

Dans la course à l'obtention des nouveaux conducteurs voire supraconducteurs organiques, un nouveau composé a très vite donné un nombre important de matériaux conducteurs. Il s'agit du bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) représenté dans le schéma I.3

Les sels à base de BEDT-TTF cristallisent sous différentes formes : α , β , κ ..., chaque type correspond à un arrangement structural différent.

Un grand nombre de ces composés présente une transition supraconductrice à basse température, le record mondial est toujours détenu par des composés à base de la molécule de BEDT-TTF et une température critique de l'ordre de 12 Kelvin⁸.

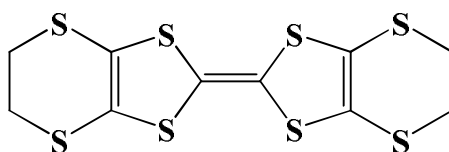


Schéma I.3 : Formule développée de BEDT-TTF

I-2- Les matériaux moléculaires multifonctionnels :

I-2-1- Définition :

Une nouvelle voie dans le domaine des matériaux moléculaires consiste à concevoir des matériaux hybrides combinant deux ou plusieurs propriétés physiques dans un même composé. Il s'agit d'associer des propriétés telles que la conductivité et le magnétisme, ou la conductivité électrique et l'activité optique^{9,10,11}.

Ces « matériaux multifonctionnels » sont intéressants de point de vue fondamental ainsi que pour des applications, puisqu'on peut obtenir « à volonté » des matériaux ayant des propriétés qui sont rarement co-existantes dans la nature.

I-2-2- Méthode de préparation

Parmi les stratégies suivies pour obtenir ces matériaux multifonctionnels : l'approche bimoléculaire qui consiste à associer dans un même composé deux briques distinctes, ayant chacune une propriété physique spécifique.

Chapitre I: Aperçu bibliographique

Dans ce type de matériaux on peut :

- Soit observer simplement une coexistence entre les deux propriétés apportées par chaque brique moléculaire : les briques organiques sont à l'origine de la conductivité, due à un transfert de charge, les propriétés magnétiques sont apportées par l'autre brique.
- Soit dans les meilleures situations, on s'attend à trouver des interactions mutuelles ou une synergie entre la propriété de chaque composant, ce qui peut produire de nouvelles fonctions ¹².

Les matériaux multifonctionnels peuvent être obtenus par cette méthode, en associant des ligands organiques à des métaux de transition.

Pour rendre ces interactions plus fortes, de nombreuses recherches ont été consacrées à la synthèse de composés organiques présentant un squelette TTF et incorporant des substituants permettant la synthèse de complexes de métaux de transition, la fonctionnalisation du TTF par des groupements pyridines a été utilisée pour l'élaboration de tels complexes. A titre d'exemple, Ouahab et ses collaborateurs ont synthétisé les premiers complexes paramagnétiques trinuécléaires associés à un tétrathiafulvalène fonctionnalisé par un groupement vinylène-pyridine ¹³ (**schéma I.4**).

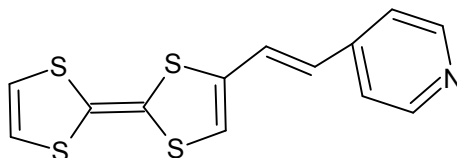


Schéma I.4 : TTF fonctionnalisé par vinylène-pyridine

La chimie de coordination est une filière qui associe des espèces organiques et inorganiques dans un seul édifice, elle est un moyen efficace pour élaborer des matériaux polyfonctionnels. Nous présentons dans ce qui suit quelques notions sur les complexes de coordination.

I-3- Complexes de coordination :

I-3-1- Définition :

Un complexe dit composé de coordination est un édifice poly-atomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands (coordinats) qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

Chapitre I:Aperçu bibliographique

I-3-2-Types de complexes :

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent.

Si les ligands sont organisés autour d'un seul ion central on parle de complexes monométalliques ou mononucléaires (**Figure I.3**).

Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (**Figure I.4**), tri-métallique (**Figure I.5**),...

En cas général si l'entité complexe de coordination comporte plus qu'un seul centre métallique on parle de complexes polymétalliques.

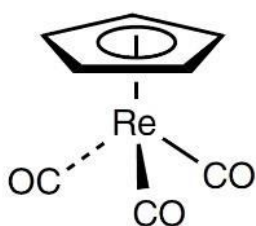


Figure I.3 : Complexe mononucléaires

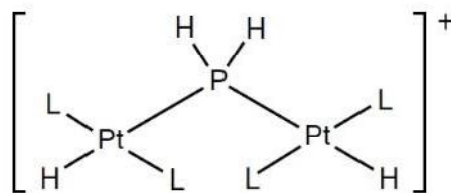


Figure I.4 : Complexe binucléaires

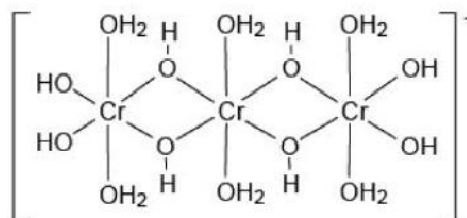


Figure I.5 : Complexe trinucléaires

I-3-3- Les ligands :

Généralement les ligands ou coordinats sont des molécules neutres ou chargés qui entourent un centre métallique dans un système chimique. Ces ligands sont attachés à l'atome central par des liaisons datives, également connues sous le nom de liaisons de coordination, dans lesquelles les deux électrons dans la liaison sont fournis par le ligand.

On peut classer ou distinguer les ligands par un principal moyen qui est le nombre de points dans lequel sera l'attachement au centre métallique¹⁴.

Chapitre I: Aperçu bibliographique

a) Ligand monodenté :

C'est un ligand qui possède un seul site de coordination, généralement des anions ou des molécules avec un doublet libre qu'ils fournissent à l'atome central ¹⁵.

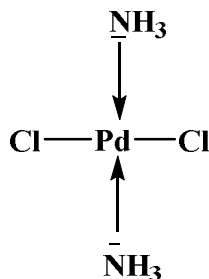


Schéma I.5 : *complexe monodentate.*

b) Ligand bidenté :

Ligand qui possède 2 points d'attachement au centre métallique ¹⁶.

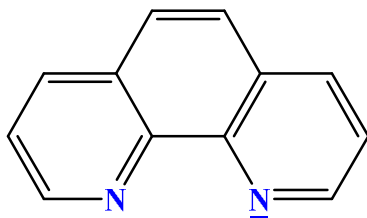


Schéma I.6 : *Structure de O-Phénanthroline.*

c) Ligand tridenté :

Le ligand tridenté se lie au centre métallique par 3 points de coordinations ¹⁷. Par exemple la ter pyridine qui présente un site trischélatant.

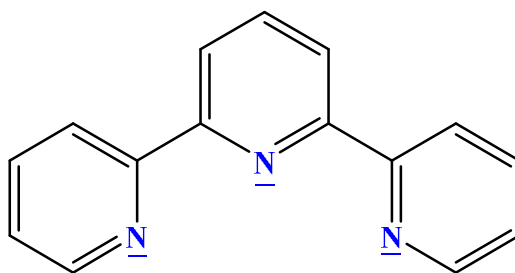


Schéma I.7 : *Structure de la ter pyridine*

d) Ligand Tétradenté :

Le ligand se lie au centre métallique par 4 atomes. Ce type de ligand forme des molécules extrêmement stables ¹⁸.

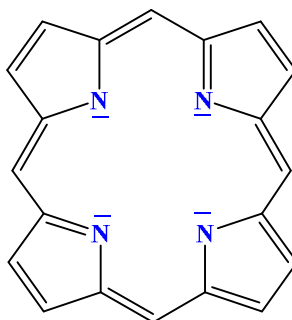


Schéma I.8 : Structure de la porphyrine

e) **Ligands multidentés:**

Dans le cas d'un ligand polydenté c'est le nombre de liaisons entre le ligand et le centre métallique. L'hapticité peut être inférieure ou égale à la denticité¹⁹.

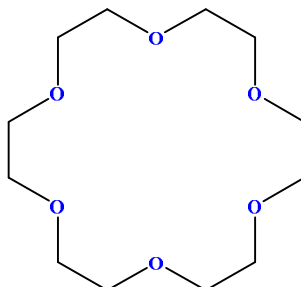


Schéma I.9 : Structure de la 18-couronne-6

Dans la littérature, il existe une classe très riche de ligands fonctionnalisés basés sur le tétrathiafulvalène²⁰.

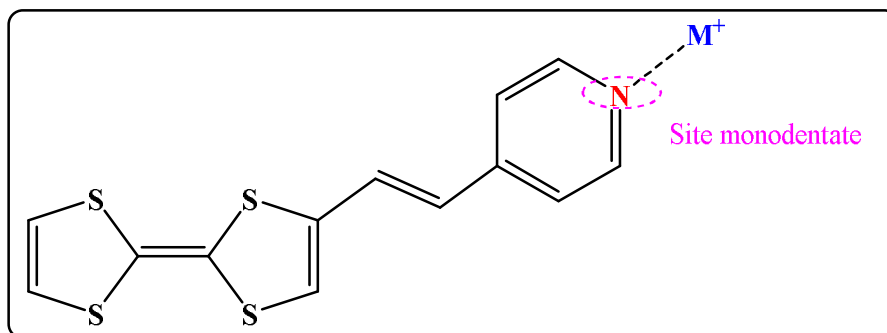


Schéma I.10 : Structure du 4-(2-tétrathiafulvalényl-éthényl) pyridine.

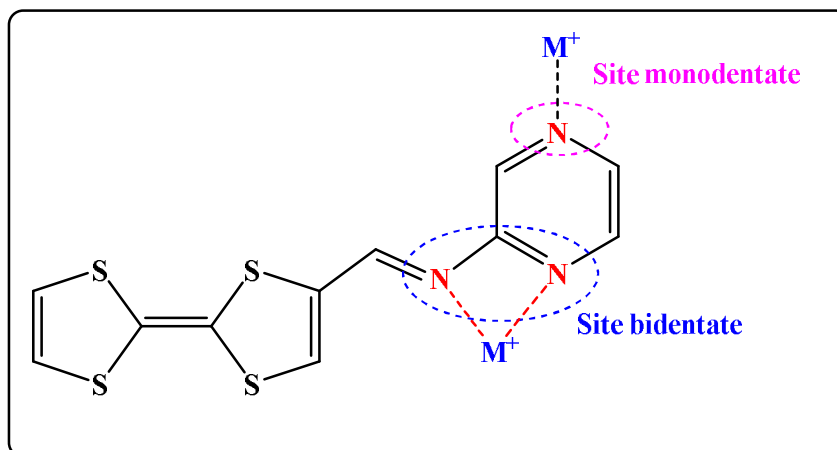


Schéma I.11 : Structure du 2-iminopyrazine tétrathiafulvalène.

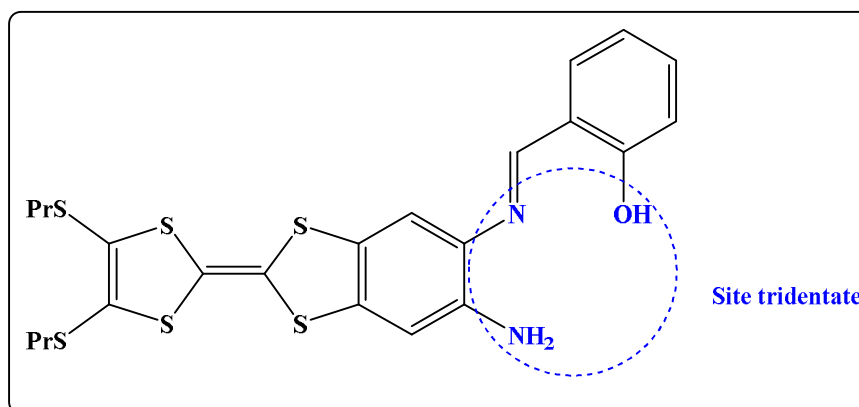


Schéma I.12 : Structure du 4,5-bispropylthio-tétrathiofulvalène- N,N' -phénylène-amino salicylidèneimine

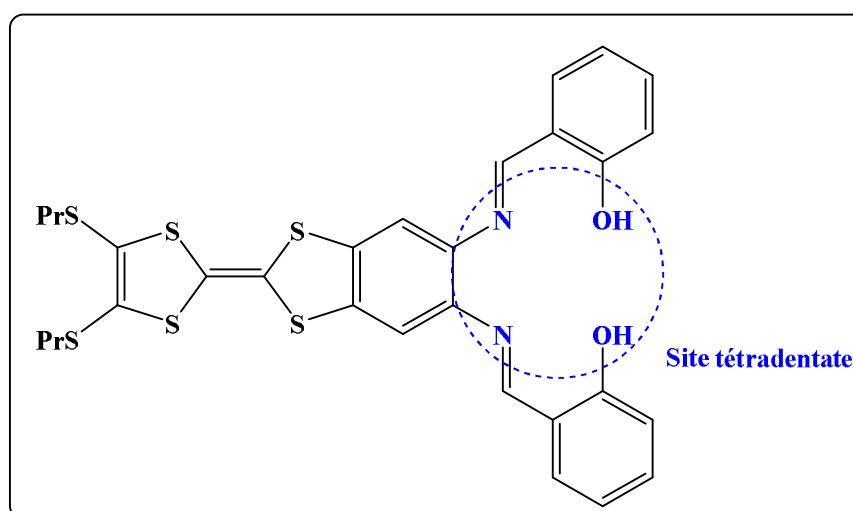


Schéma I.13 : Structure du 4,5-bispropylthio-tétrathiofulvalène- N,N' -phénylène bis-salicylidèneimine

I-4- Exemple de TTF-pyridines :

Les premiers exemples de ligands TTF-pyridines (**Schéma I.14**) ont été rapportés par Okamoto et al ²⁰. en 1984 qui ont synthétisé **A** par réaction à haute pression du bis-(2-pyridyl) acétylène avec du CS₂. Et en 1992, Iyoda et al ²¹. Ont synthétisé le TTF-pyridine **B** par une réaction de couplage de Stille entre un trialkylstannyl-TTF et la 2-bromopyridine. Cette méthode, utilisant un couplage carbone-carbone catalysé au palladium, a été très utilisée et permis de conduire à une grande variété de ligands TTF-pyridines.

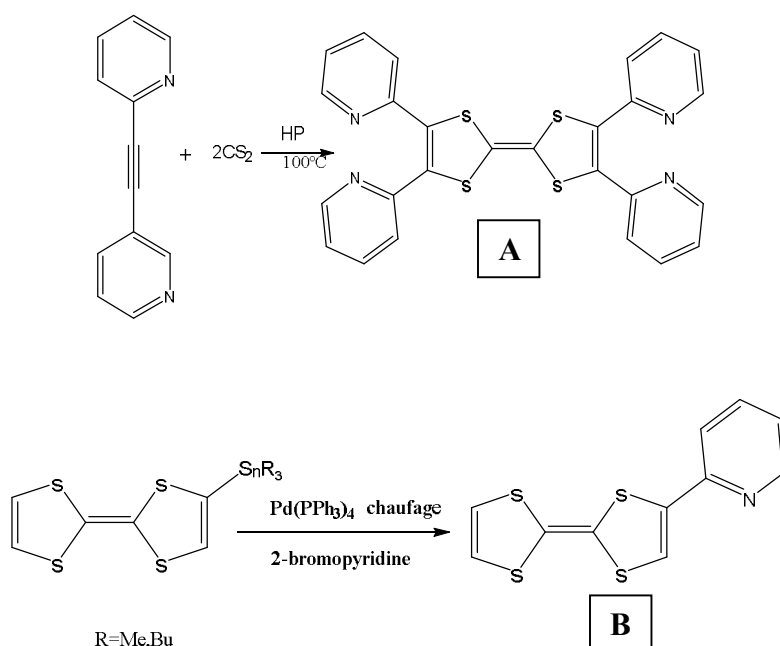


Schéma I.14 : TTF-pyridines à lien direct.

Ensuite, de nombreuses autres méthodes ont été développées et permis d'obtenir une grande variété de ligands où l'unité pyridine est conjuguée à l'unité TTF : les dérivés imino-pyridines **C** ²², obtenus par condensation d'une amino-pyridine avec le TTF-aldéhyde, les TTF-pyridines **D** séparés par un pont éthylène ²³ obtenus par réaction de Wittig et dont la coordination au plomb Pb²⁺ a été étudiée, (**Schéma I.15**).

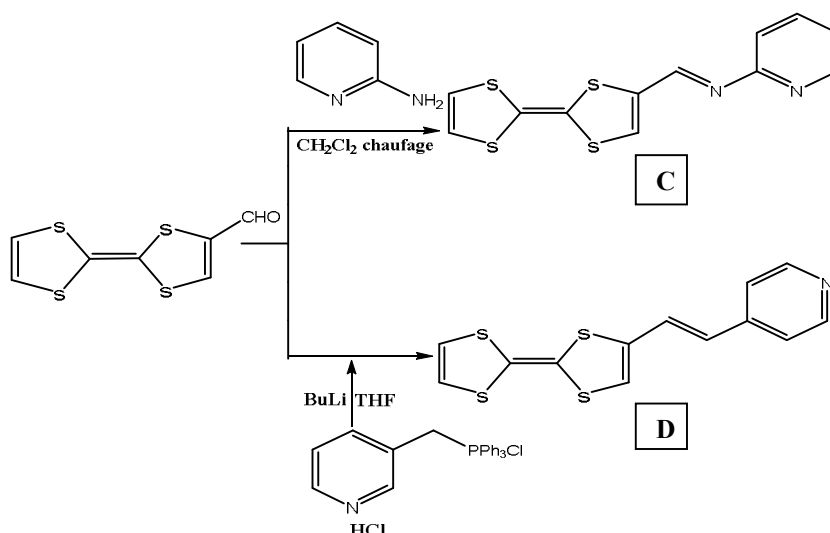


Schéma I.15 : *TTF-pyridines à lien conjugué.*

La réaction de Wittig a été, par la suite, très utilisée pour préparer un grand nombre de dérivés TTF-pyridines ou TTF-Phenantroline^{24, 25}

Des ligands électroactifs multifonctionnels TTF-triazine-dipyridylamines **E** et **F** ont été aussi développés (**Schéma I.16**), synthétisés par couplage de Stille entre le TTF-SnMe₃ et la dichlorotriazine-monodipyridylamine (Cl₂-tz-dpa) ou la chlorotriazine-bis (dipyridylamine) dont les complexes de zinc (II) ont montré d'intéressantes interactions de type anions- π entre le cycle triazine et les anions (chlorure ou perchlorate)²⁶.

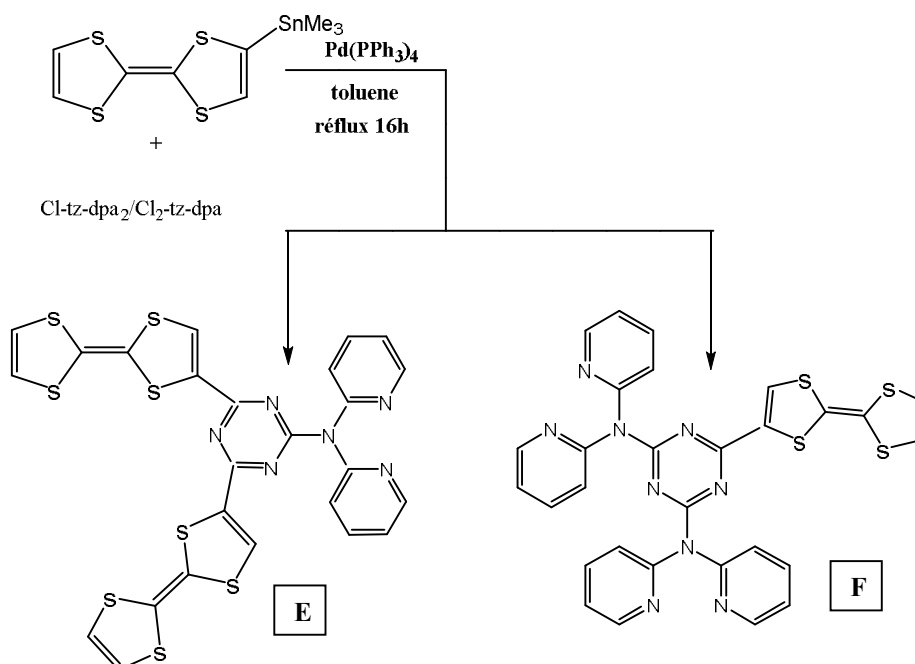


Schéma I.16 : *Exemples de ligands TTF-bipyridines*

Chapitre I:Aperçu bibliographique

La pyridine a été aussi introduite sur le tétrathiafulvalène via un enchaînement saturé flexible $-X-CH_2-$ ($X= S$ ou Se), en utilisant la stratégie de déprotection-alkylation des fonctions thiolate^{27, 28} (**Schéma I.17**)

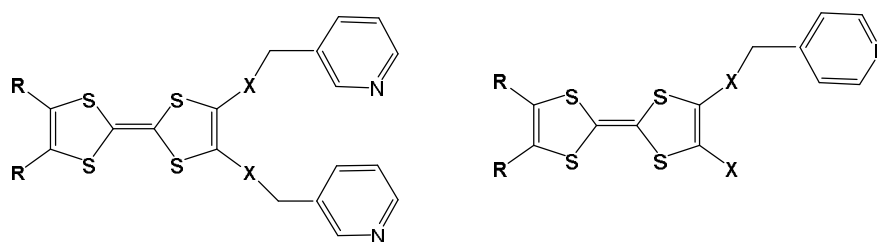


Schéma I.17 : *TTF-pyridine à lien flexible*

La flexibilité des deux extrémités hétérocycles azotés leur permet de s'orienter pour former des complexes avec des métaux de transition paramagnétiques.

Enfin, la réaction de Wittig et la réaction de déprotection-alkylation, ont été utilisés pour synthétiser des bi-TTF à lien pyridinique²⁹ (**Schéma I.18**)

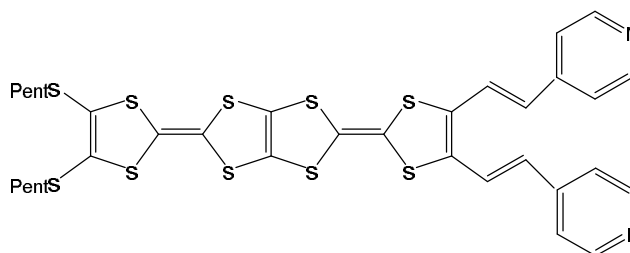


Schéma I.18 : *bi-TTF à lien pyridinique*

Chapitre I:Aperçu bibliographique

Référence de chapitre 1

- 1- F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1453.
- 2- M.R.Bryce, *Adv.Mater*, **1999**, 11,11.
- 3- M.Otero, M.A.Herranz, C.Seoane, N.Martin, J.Garin, J.Orduna, R.Alcala, B.Villacampa. *Tetrahedron*.**2002**, 58,7463-7475.
- 4- H. Kim,W.A.Goddard, S.S.Jang, W.R.Dichtel, J.R.Heath,J.F.Stoddart. *J. Phys.Chem. A* **2009**, 113, 2136–2143.
- 5- T.Abbaz, A.Bendjeddou, A.Gouasmia, D.Bouchouk, C.Boualleg, N.Kaouachi, N.Inguibert, D.Villemin. *Letters in OrganicChemistry*, **2014**, 11, 59-63.
- 6- a) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka Jr and J. H. Perlstein, *J. AmChem. 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.
- 7- D. Jerome, A. Mazand, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, 41, L95.
- 8- A.M.Kini, U.Geiser, K.D.Carlson, J.M.Williams, W.K.Kwok, K.G.Vandervoort, J.E.Thompson, D.L.Stupka, D.Jung, M.H.Whangbo, *Inorg.Chem*, **1990**, 29, 2555.
- 9- E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, A. Murcia-Martínez, E.Canadell, *InorgChem*. **2004**, 43, 8072-8077.
- 10- M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41, 586-589.
- 11- E. Chelebaeva, J. Larionova, Y. Guari, R. A. Sa Ferreira, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, A. Trifonov, C. Guerin, *Inorg.Chem*. **2008**, 47, 775-777.
- 12- . J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400-2403.
- 13- L.Ouahab, F.Iwahori, S.Golhen, R.Carlier, J.P.Sutter, *Synth.Met.* **2003**, 133-134, 505-507.
- 14- Yves Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes: cours et exercices Corrigés*, Editions Ecole Polytechnique, **2003**.
- 15- Neil D. Jespersen, *Chemistry, Barron's Educational Series*, **1997**.
- 16- J. Mendham **Analyse chimique quantitative de Vogel De Boeck Supérieur**, **2005**.
- 17- Philipp Gülich, Harold A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, Springer Science & Business Media, **2004**.

Chapitre I:Aperçu bibliographique

- 18- Alaa S. Abd-El-Aziz, Charles E. Carraher, Charles U. Pittman, Martel Zeldin, *Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements, Metal-Coordination Polymers*, John Wiley & Sons, **2005**.
- 19- D. Max Roundhill, *Extraction of Metals from Soils and Waters*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- 20- BOUGUESSA.Ishrak, memoir de master de l'université de tebessa ,**2018**
- 21- Nagawa, Y. Zama, Y. Okamoto, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, **1984**,57, 2035
- 22- M.Iyoda, Y.Kuwatani, N.Ueno, M.Oda, *J.Chem.Soc.Chem.Commun*, **1992**,158.
- 23- J-Y.Balandier, A.Belyasmine, M.Salle, *Eur.J.Org.Chem*, **2008**,269
- 24- R.Andreu, I.Malfant, P.G.Lacroix, P.Cassoux, *Eur.J.Org.Chem.*, **2000**,3 ,737.
- 25- A.Zitouni, A.Hamel. S.Bouguessa, A.Gousmia, A.El-Ghayoury, P.Frère, M.Sallé,synthetic metals,**2015**,204,84-89
- 26- E.Belhaj, A.El-Ghayoury ,T.Cauchy, M.Allain, M.Mazari, M.Sallé, *Eur. J. Inorg. Chem.***2014**, 3912-3919.
- 27- D. G. Branzea, A. Fihey, T. Cauchy, A. El-Ghayoury, N. Avarvari, *Inorg. Chem*, **2012**, 51,8545.
- 28- N.Benbellat, Y.Gala, S.Golhen, A.Gouasmia, L.Ouahab, *syntheticMetals*, 162, **2012**,1789-1797.
- 29- H.Douib, thèse de doctorat de l'université de Tébessa, **2018**
- 30- M.Boumedjout, thèse de doctorat de l'université de Tébessa, **2018**

Chapitre II :
Synthèse des hétérocycles
dérivés de TTF

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Introduction et objectifs

Un grand intérêt est actuellement porté aux recherches sur les matériaux moléculaires pour améliorer leurs propriétés physiques, mais aussi dans le but d'obtenir des matériaux combinant plusieurs de ces propriétés de façon synergique. Ceci est possible grâce à la flexibilité de la chimie de coordination et à la pluridisciplinarité de ce domaine de recherche. Pour obtenir ces matériaux multifonctionnels, l'approche bi-moléculaire a été généralement suivie, cette approche consiste à associer dans un même composé deux briques moléculaire organique et inorganique ayant chacune une propriété physique spécifique, les briques organiques sont à l'origine de la conductivité, les propriétés magnétiques sont apportées par l'autre brique

Comme nous avons déjà montré dans le chapitre 1, le tétrathiafulvalène (TTF) constitue une unité clé dans la construction des matériaux moléculaires multifonctionnels, ces dernières années ont vu l'apparition de dérivés qui associent le motif TTF à ligands de type hétérocycles azotés capables de former des complexes de coordination avec des métaux de transition.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'introduire le groupe pyridine sur le TTF et le tétrathiapentalène TTP (bis-TTF fusionné) via le groupe éthylène-dithio (EDT), (**schéma II.1**).

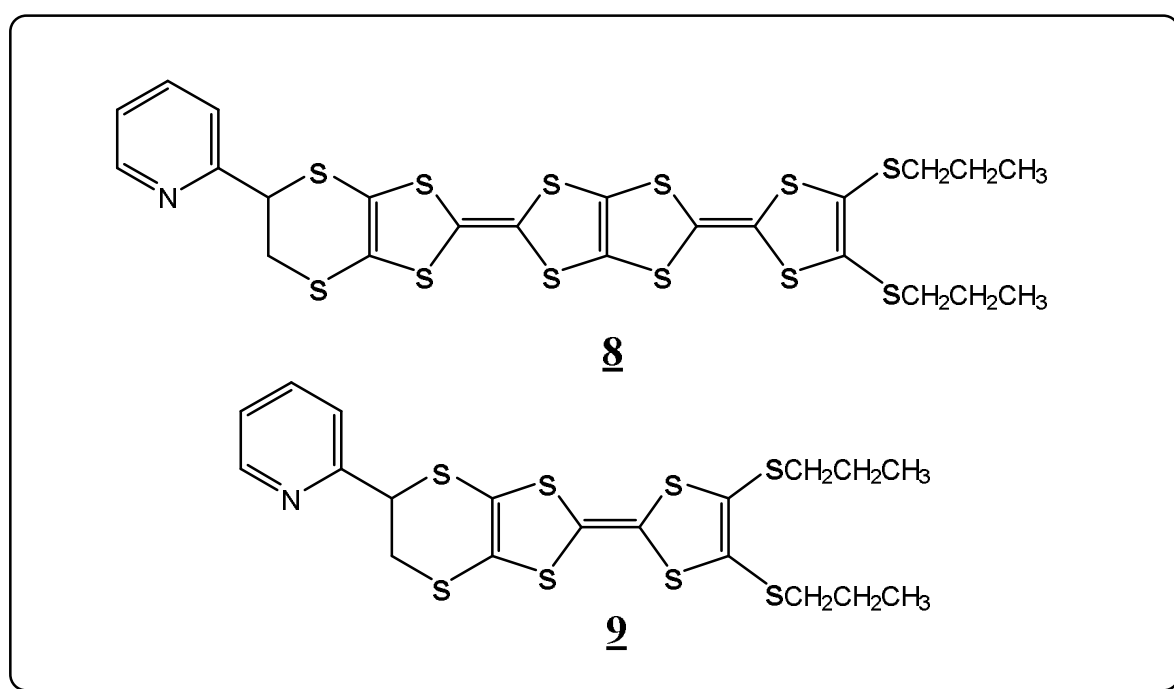


Schéma II.1 : formule développée des composés **8** et **9**

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

La structure de ces molécules a été conçue pour les raisons suivantes :

- La multiplication du nombre d'atomes de soufre, est bien connue pour favoriser des contacts de type S.....S à l'état solide.
- Le groupe pyridine est très connu en chimie de coordination pour son aptitude à complexer des cations de métaux de transition ce qui permet d'introduire les propriétés magnétique et optique dans les solides obtenus.
- L'introduction de groupe thiopropyle, pourrait améliorer la solubilité de ces composés.
- On note aussi que la fonctionnalisation du TTF et TTP par le groupe éthylène-dithio a permis l'introduction de la chiralité sur les donneurs.

Donc on peut dire que les précurseurs choisis sont des bons candidats pour l'obtention des matériaux moléculaires multifonctionnels qui présentent une synergie entre les propriétés de conductivité, magnétisme, optique et chiralité.

La rétro synthèse envisagée pour la synthèse des composés choisis s'appuient sur le schéma rétro synthétiques suivants.

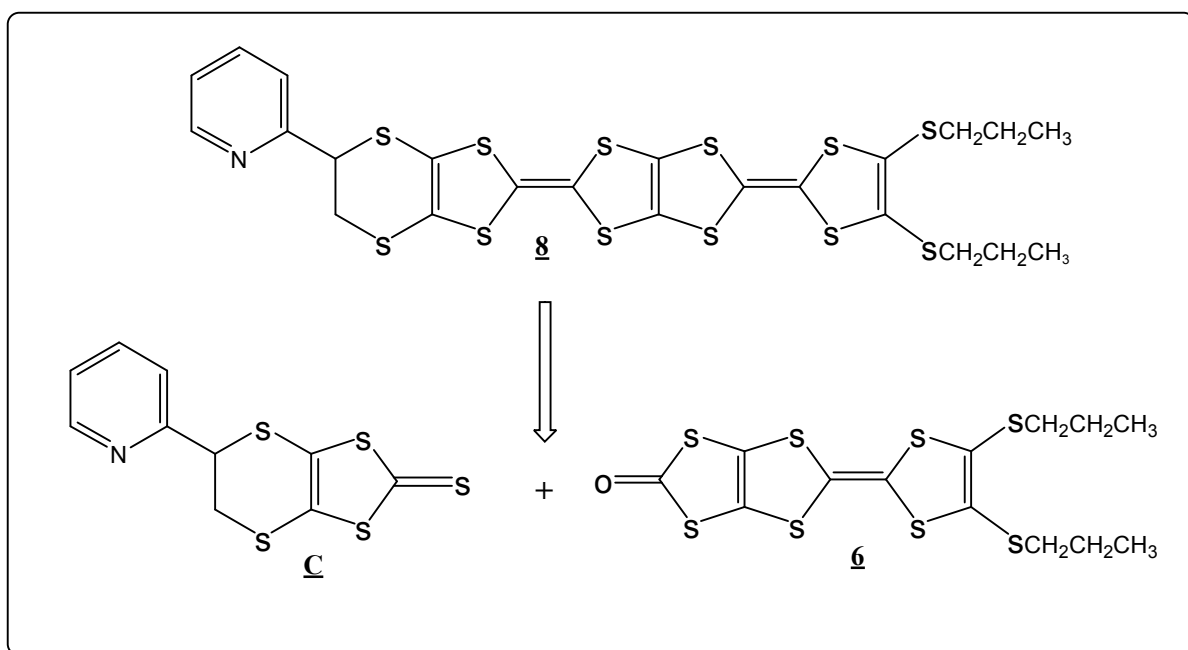


Schéma II.2 : Rétro synthèse de composé **8**

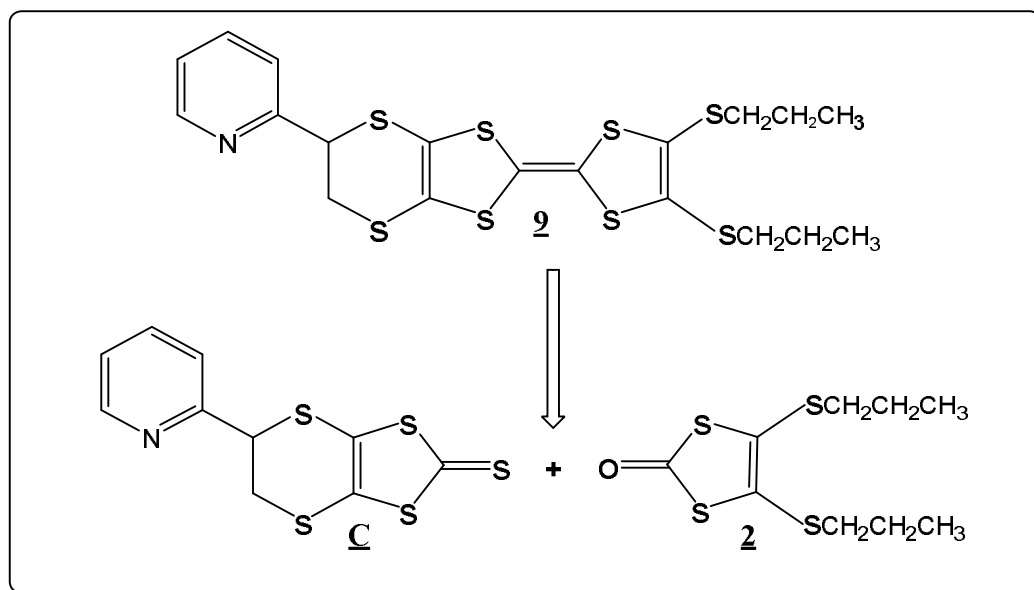


Schéma II.3 : Rétro synthèse de composé **9**

La préparation des intermédiaires **2**, **6** et **C** est préalablement nécessaire et permettra l'obtention des composés **8** et **9**, on note ici que le composé **C** 4,5-(2-pyridylethylène)-1,3-dithiole-2-thione nous a été fourni par madame Zitouni Amel que nous remercions très fort.

Nous présentons dans ce qui suit la synthèse des molécules choisies ainsi que les précurseurs nécessaires en rappelant tout d'abord la méthode principale de synthèse de l'unité TTP

II-1- Différentes Stratégies de synthèse de l'unité TTP

a) Synthèse à partir de 1, 3, 4, 6 tétrathiapentalène-2,5-dione

La première synthèse de l'unité TTP, a été décrite par le groupe de Schumaker¹ en utilisant comme produit de départ le 1,3,4,6 tétrathiapentalène-2,5-dione, ce dernier est engagé dans une réaction de couplage croisé avec de différents 1,3-dithiol-2-thione porteurs des groupements fortement électro-attracteurs tels que le groupe cyano, méthoxycarbone ou trifluorométhyle, ceci est illustré dans le **schéma II.4**.

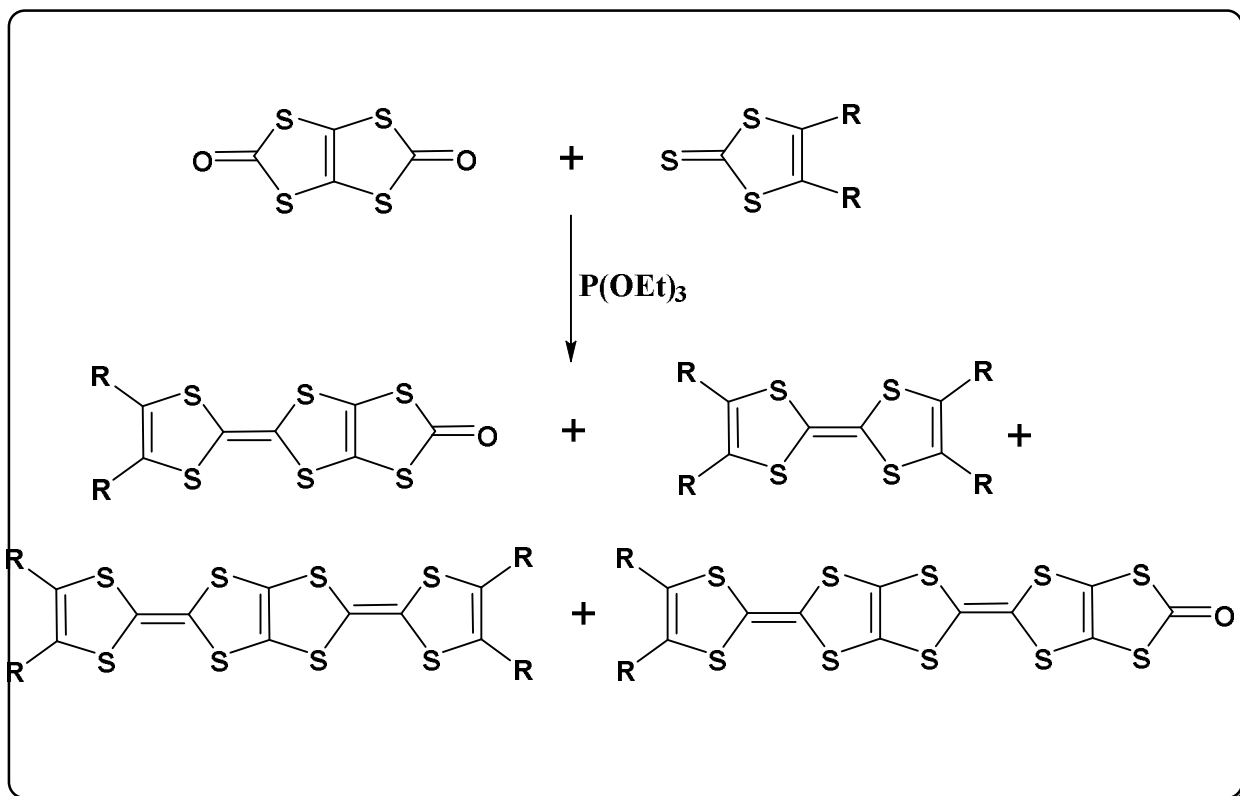


Schéma II.4 : Synthèse de TTP à partir de dithiapendione

Cependant, cette méthodologie n'est pas très appliquée pour la synthèse des autres dérivés BDT-TTP, probablement à cause des difficultés rencontrées pour l'optimisation des conditions réactionnelles, aux faibles rendements observés, aux difficultés de purification de la dithiapendione et au caractère irritant de thiapendione.

b) Synthèse à partir d'unité TTF porteur des groupes protecteurs

La synthèse de l'unité TTP a été développée par la suite, par Misaki et col², en utilisant une réaction de déprotection / alkylation à partir d'un TTF porteur le groupe acétoxybenzyle comme groupe protecteur (schémaII.5).

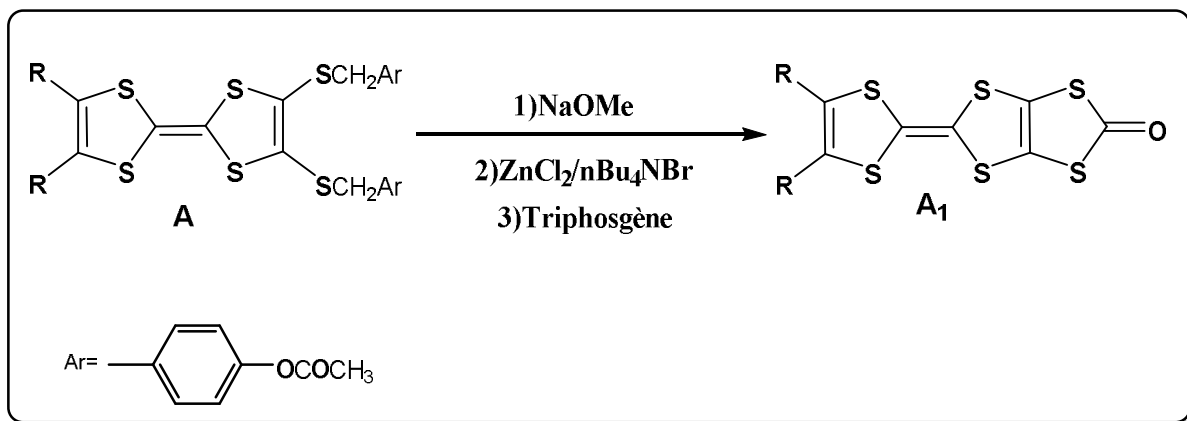


Schéma II.5 : Synthèse de TTP selon Misaki

Dans ce cas, le TTF A est traité par un excès de méthanolate de sodium dans un mélange dichlorométhane/ méthanol à température ambiante, suivi d'un traitement avec du chlorure de zinc et du bromure de tétra-n-butylammonium, puis avec un excès de triphosgène dans du THF à -78°C pour fournir le 1,3-dithiol-2-one.

Ensuite cette méthode a été améliorée par M.Aragaki et al³ en utilisant le groupe protecteur cyanoéthyle au lieu d'acétoxybenzyle (**schéma II.6**)

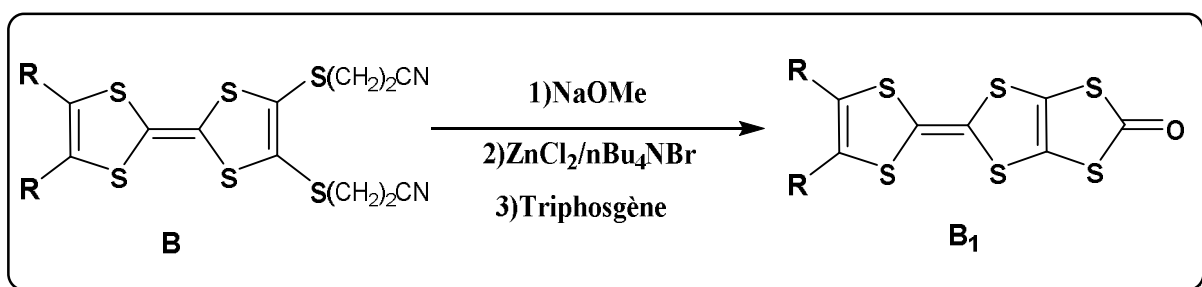


Schéma II.6 : Synthèse de TTP selon M.Aragaki

La réaction de couplage croisé avec le composé cyanoéthyle a donné des rendements supérieurs à ceux avec le composé acétoxybenzyle correspondant, en outre, en raison de la plus grande polarité des groupes cyanoéthyle par rapport aux groupes acétoxybenzylique, une bonne séparation chromatographique du mélange réactionnel a été obtenue. Cela est illustré dans le **tableau II.1**.

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Tableau II.1 : Rendement de **A** et **B**

Groupe protecteur	R	Rendement %
$-\text{CH}_2\text{-Ar}$	$-\text{S-CH}_3$	62%
$-\text{CH}_2\text{-Ar}$	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S-}$	44%
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	$-\text{S-CH}_3$	85%
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S-}$	80%

Les groupes cyanoéthyles ont été déprotégés avec des rendements élevés comme le montre le tableau II.2.

Tableau II.2 : Rendement **A₁** et **B₁**

Groupe protecteur	R	Rendement %
$-\text{CH}_2\text{-Ar}$	$-\text{S-CH}_3$	40%
$-\text{CH}_2\text{-Ar}$	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S-}$	41%
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	$-\text{S-CH}_3$	80%
$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	$-\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S-}$	80%

A ce jour, plus de 80 types de dérivés BDT-TTP et leurs analogues sélénie ont été synthétisés par cette méthode, nous l'avons donc utilisé pour préparer le composé 9, qui nécessite la préparation préalable de plusieurs précurseurs.

II-2- Synthèse de complexe de zinc : composé 1

C'est en 1975 que Steimecke et col⁴ reportent la première synthèse efficace et aisée du complexe de zinc, elle consiste en la réduction du disulfure de carbone par le sodium métal dans le diméthylformamide (DMF) puis, complexation par le dichlorure de zinc et le bromure de tétrabutylammonium pour mener enfin à la précipitation du composé zincique(**SchémaII.7**)

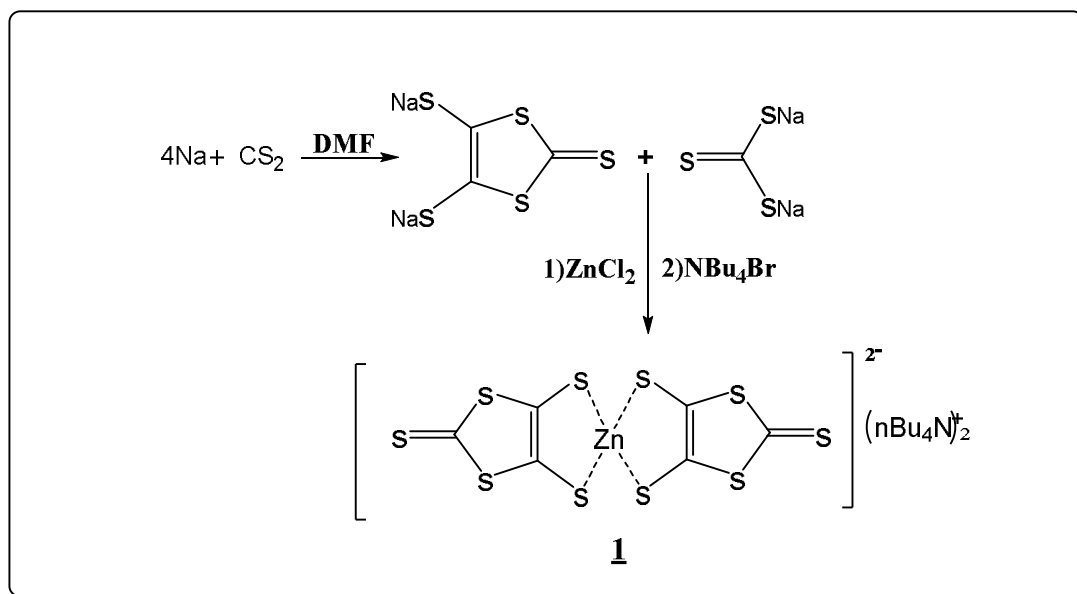


Schéma II.7 : Synthèse de complexe de zinc

Le complexe de zinc peut être obtenu à l'échelle de dizaines de grammes. Ce composé est un réactif très versatile, qui réagit avec des iodure ou bromures d'alkyle primaire pour donner les 1,3-dithiol-2-thione correspondants.

II -3- Synthèse de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-thione et 4,5-bis (2cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione : composés **2** et **3**

L'alkylation de complexe zincique par un dérivé halogéné adéquat : le n-bromopropane et le 3-bromopropionitrile dans l'acétonitrile permet d'isoler respectivement les thiones **2** et **3** avec des bons rendements⁵(schéma II.8).

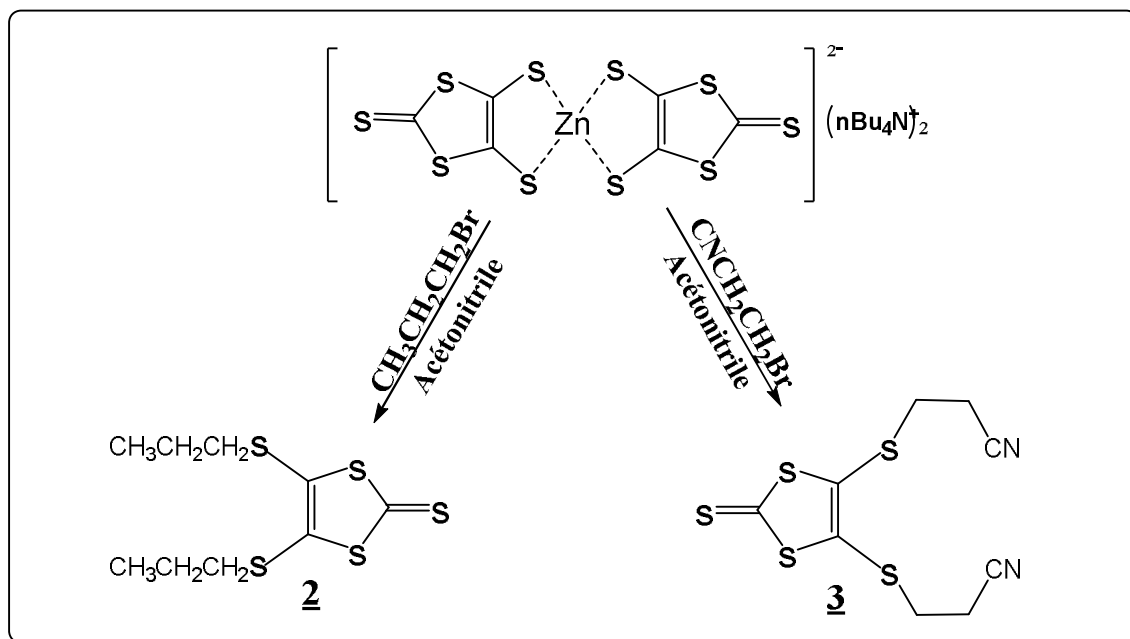


Schéma II.8 : Synthèse des thiones 2 et 3

II -4- Synthèse de 4,5-bis (cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-one : composé 4

La conversion du composé 3 en 1,3-dithiole-2-one 4 (schéma II.9) est réalisée en présence d'acétate mercurique dans un mélange (3 : 1) de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante ⁶, le composé 4 est obtenu avec un rendement de 95%. Cette étape de transchalcogénéation est nécessaire et permettra la formation majoritaire du TTF dissymétrique 5 lors de l'étape suivante.

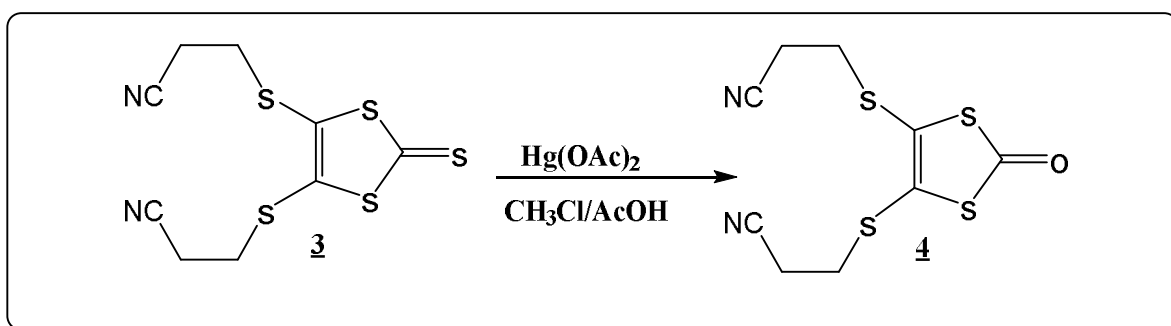
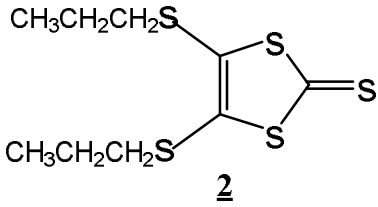
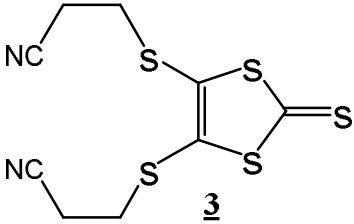
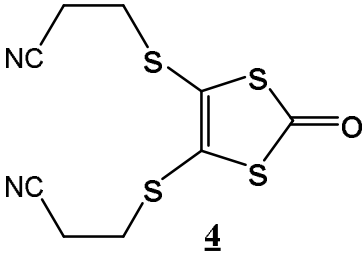


Schéma II.9 : Synthèse de composé 4

Les caractéristiques physiques et rendements des différents chalcogénones synthétisés sont rassemblés dans le tableau II.3.

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Tableau II.3 : Caractéristiques des composés 2, 3 et 4 :

	Rdt(%)	Aspect	T _f (C°)
 <u>2</u>	78	Huile	/
 <u>3</u>	90	Cristaux Jaune	83
 <u>4</u>	95	Cristaux Beige	85

II -5- Préparation de 2,3-bis (2-cyanoethylthio) -6,7 di(propylthio) tetrathiafulvalene 5 :

Le composé 5 est obtenu lors d'une réaction de couplage croisé des espèces 2 et 4 dans le triéthylphosphite, en suivant les conditions réactionnelles utilisées par Becher et col⁵, avec quelques modifications, à savoir :

- Un couplage réalisé sans azote dans le phosphite de triéthyle.
- Usage de quantités équimolaires des chalcogénones mise en réaction.
- Un chauffage entre 80 et 90°C du milieu réactionnel pendant 60 minutes.

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Les indications de cette séquence réactionnelle sont reportées dans le schéma II.10 ci-dessous.

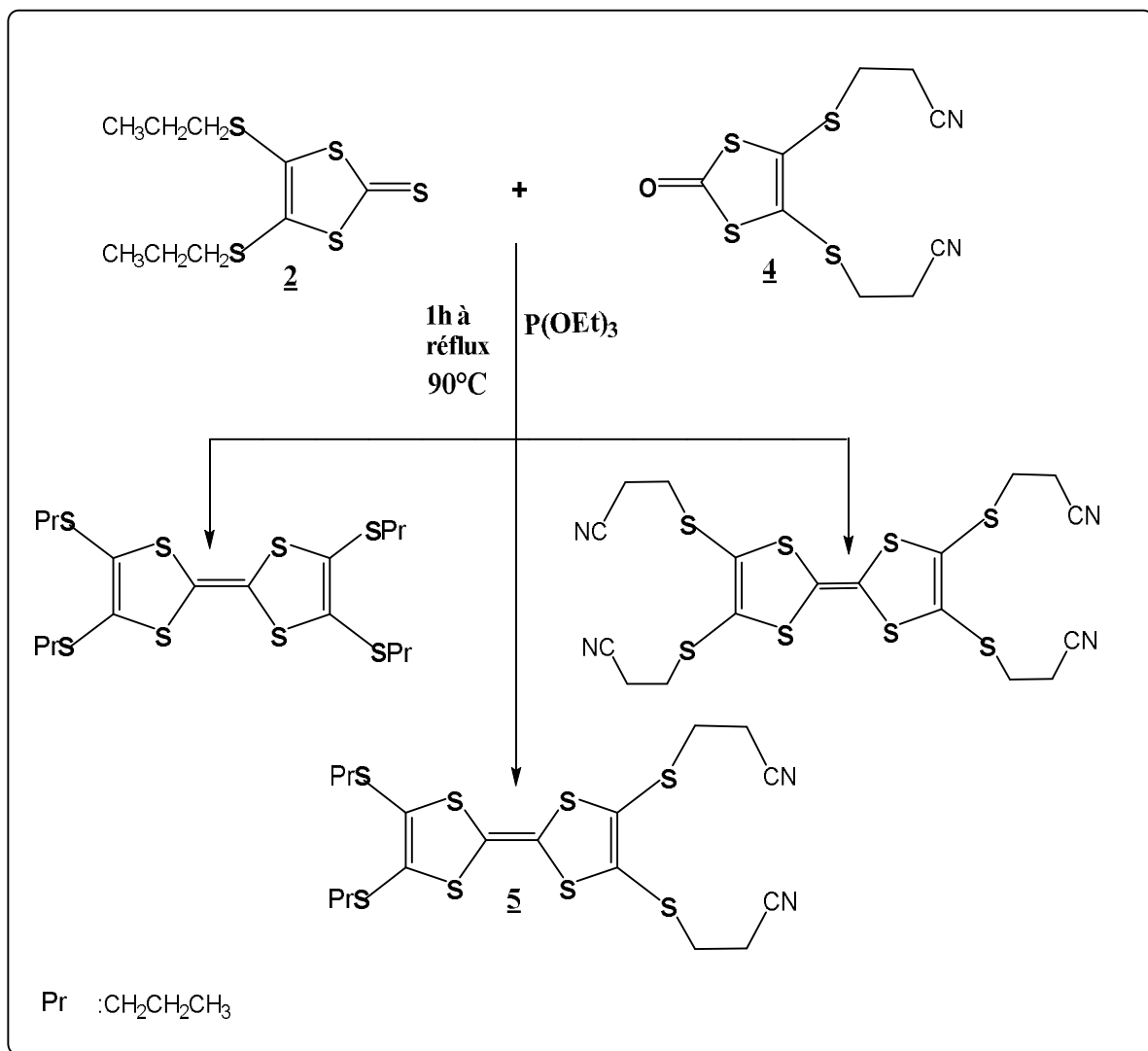
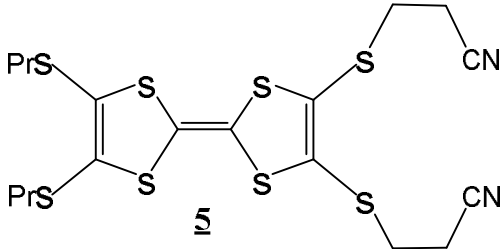


Schéma II.10 : Synthèse de composé 5

Le refroidissement du milieu réactionnel à 0°C en fin de réaction provoque la précipitation complète des trois espèces symétriques et dissymétriques. Le précipité obtenu est alors filtré et lavé avec du méthanol. Le composé 5, est isolé des produits d'homocouplage (espèces symétriques) par chromatographie sur gel de silice en éluant au dichlorométhane. Cette séparation de TTF dissymétrique et les deux espèces symétriques a pu être réalisée aisément grâce à la polarité introduite par le substituant cyanoéthyle en nombre différent sur les trois TTF formés. Les caractéristiques physiques et rendement de ce composé sont regroupés dans le tableau II.4

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Tableau II.4 : Caractéristique de composé 5

	Aspect	Rdt(%)	T _f (C°)
	Poudre Orangé	52	99

II -6- Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF : composé 6

La synthèse de l'unité TTP est réalisée suivant la méthode de groupe de M.Aragaki³ dont les indications sont reportées dans le **SchémaII.11**.

Le TTF dicyanné 5 est traité par méthalonate de sodium dans un mélange CH₂Cl₂/MeOH, ce qui conduit après une complexation par le dichlorure de zinc et bromure de tétrabutylammonium au complexe zincique. Une fois que le mélange réactionnel est séché sous vide, le résidu est mis en suspension dans du THF, puis traité avec un excès de triphosgène à -78 °C. Après une nuit d'agitation le solvant est évaporé, l'ajout d'une quantité importante de MeOH refroidit à 0°C permet d'isolé le composé désiré, le TTF-one avec un rendement de **85 %**.

Les caractéristiques physiques et rendement de composé 6 sont rassemblés dans le tableau II.5.

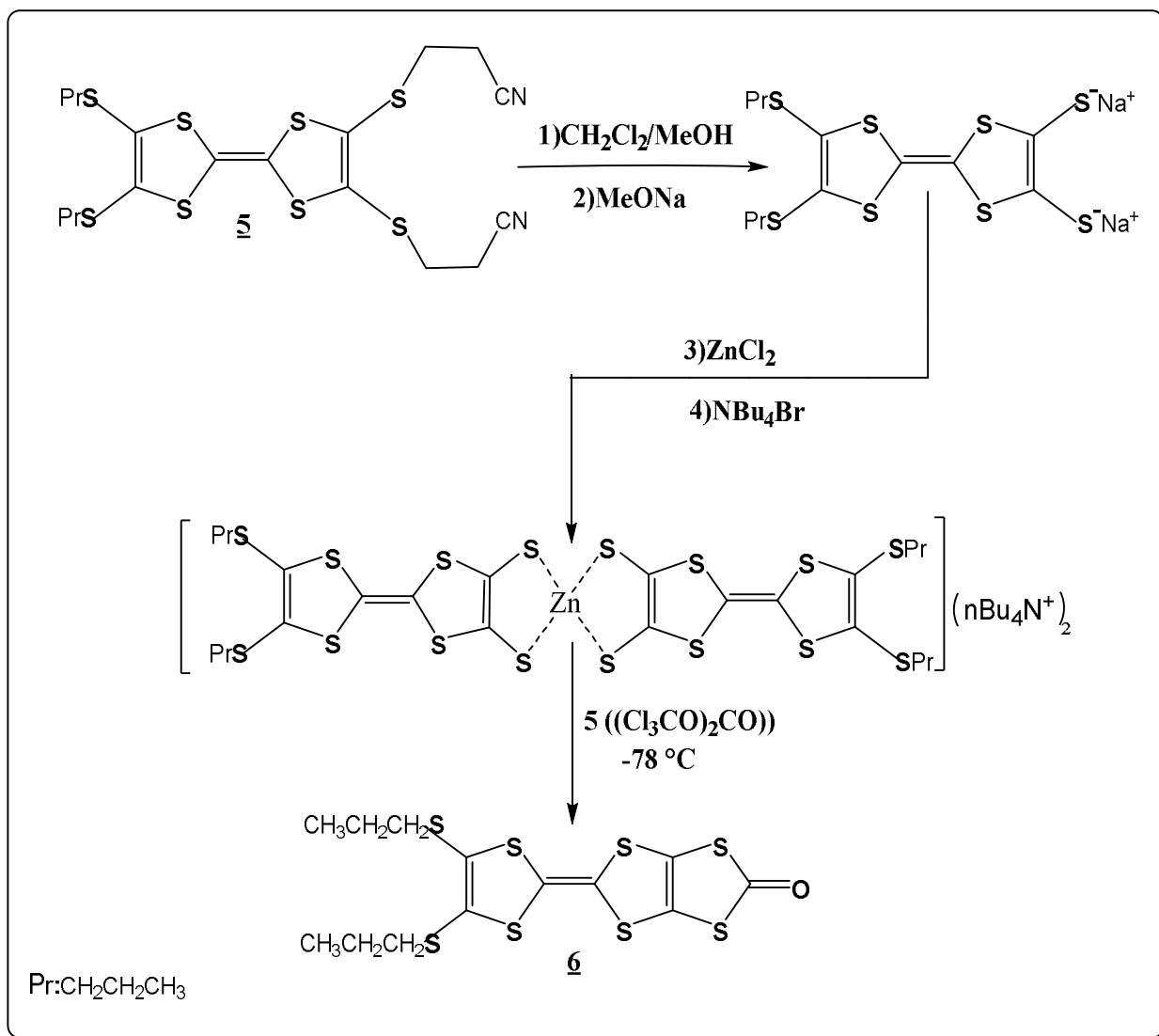


Schéma II.11 : Synthèse de 1,3-dithiole-2-one-TTF

Tableau II.5 : caractéristique de composé **6**

	Aspect	Rdt(%)	T _f (C°)
	Poudre rouge Cristalline	85	122

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

II-7- Synthèse de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-one : composé 7

L'accès au dithiolone 7 se fait aisément par transformation du groupe thiocarbonyle en carbonyle par action de l'acétate mercurique dans le chloroforme à température ambiante

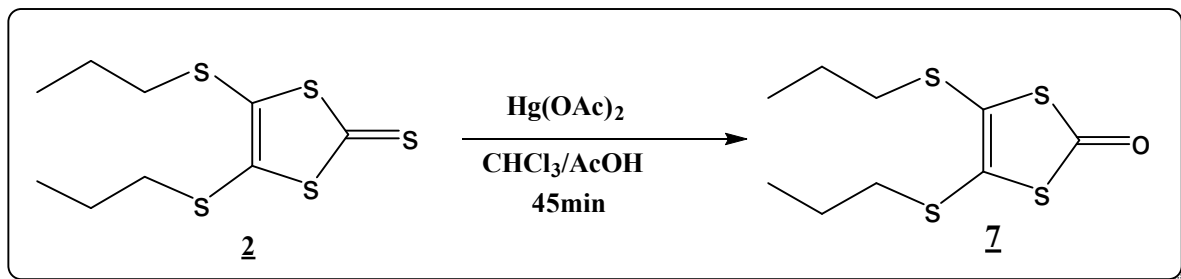


Schéma II.12 : Synthèse de composé 7

Le tableau II.6 regroupe les caractéristiques de composé 7

Tableau II. 6: Caractéristique de composé 7

	Aspect	Rdt(%)
<p><u>7</u></p>	Huile Marron	47 %

II-8- Synthèse de composé 8

Le couplage dissymétrique, est réalisé dans le phosphite de triéthyle à chaud d'après les indications de schéma II.13.

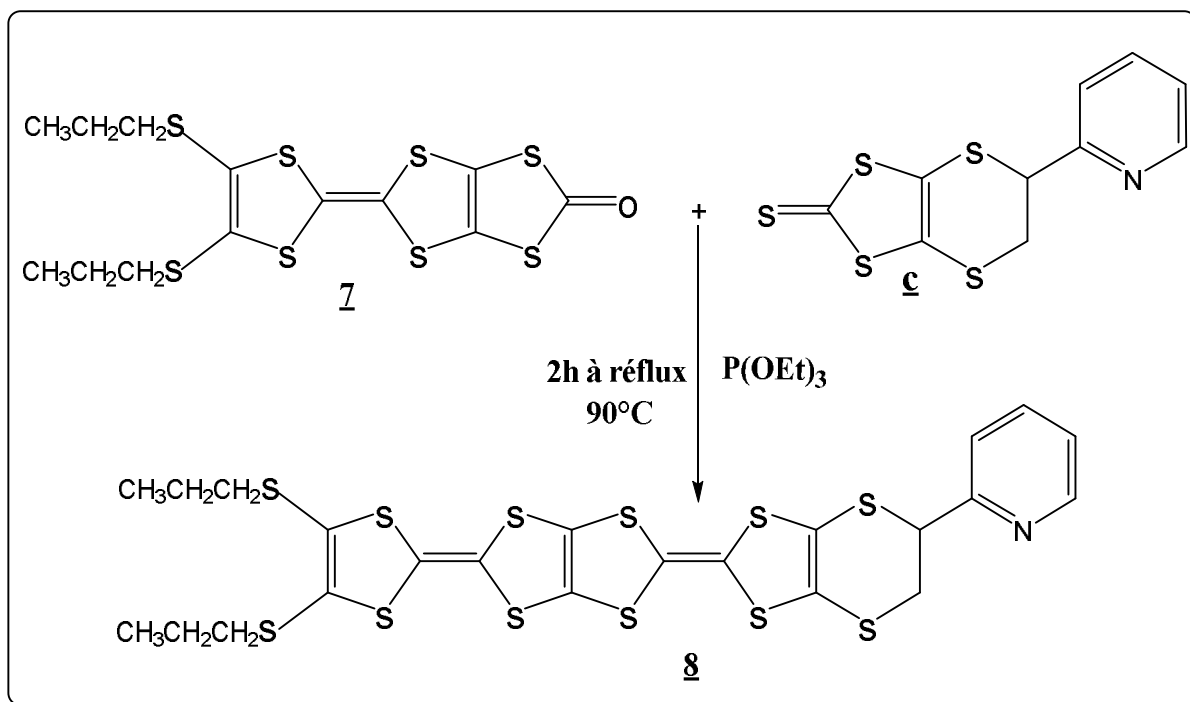


Schéma II.13 : Synthèse de composé **8**

Cette réaction a conduit aux trois produits de couplage dont celui d'hétérocouplage qui nous intéresse, le composé **8**, ce dernier est obtenu après une séparation par chromatographie sur gel de silice en éluant au dichlorométhane avec un rendement de 40%. Ce rendement est raisonnable pour couplage dissymétrique si l'on considère qu'il est en compétition avec les couplages symétrique des réactifs de départ sur eux-mêmes. Le **tableau II.7** regroupe les caractéristiques physiques et rendement de composé **8**.

Le **tableau II.7** : les caractéristiques physiques et rendement de composé **8**

Aspect	Rdt(%)	T _f	R _f
Poudre orangé Cristalline	40	145	0.57

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Le composé 8, TTP-pyridine est déjà synthétisé par l'équipe 3, de laboratoire des matériaux organiques et hétérochimie. Nous avons donc confirmé la formation de ce dernier en comparant les caractéristiques physiques (Aspect, T_f et R_f) avec celles évoquées dans le mémoire de master de Saker Salima⁷

II-9- Synthèse de composé 9

La synthèse de composé 9 TTF-pyridine, est réalisé en suivant le même mode d'opérateur que le composé 8 à partir des chalcogénonnes nécessaires, selon les indications de schéma II.14.

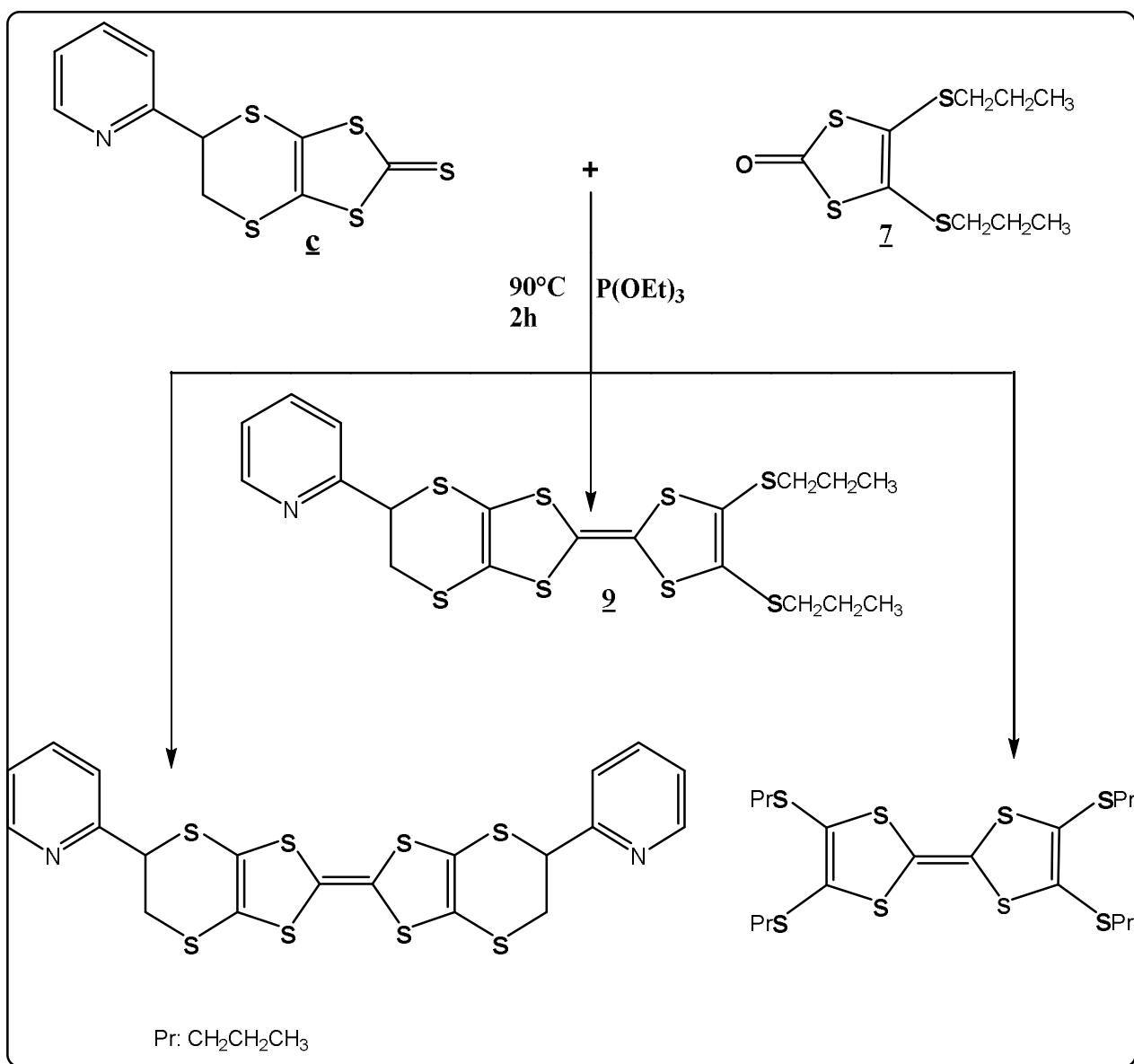


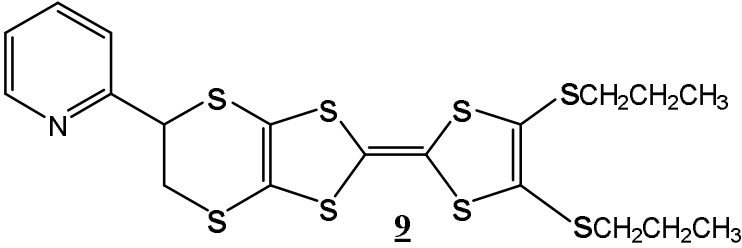
Schéma II.14 : Synthèse de composé 9

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Le produit désiré est obtenu après une séparation sur colonne, sous forme d'une huile rouge avec un rendement de **27%**.

Les caractéristiques physiques et rendement de composé **9** sont regroupées dans le tableau II.8

Le tableau II.8 : les caractéristiques physiques et rendement de composé **9**

	Aspect	Rdt (%)	Rf
	Huile rouge	27	0.40

La quantité limitée obtenue ne nous a pas permis de réaliser l'identification de composé TTF-pyridine par spectroscopie RMN H, et nous nous sommes contentés de mener uniquement une étude électrochimique et spectroscopie par UV-visible.

Les résultats obtenus sont évoqués dans le chapitre 3 de ce mémoire de master.

Chapitre II : Synthèse des hétérocycles dérivés de TTF

Références

- 1 : R.R. Schumaker and E.M. Engler *J.Am.Chem.Soc*, **1980**, 102, 6652.
- 2 : Y. Misaki, H. Nisikawa, K. Kawakami, S. Koyanagi, T. Yamabe, and M. Shiro, *Chem.Lett.*, 1992, 2321.
- 3: M. Aragaki, T. Mori, Y. Misaki, K. Tanaka and T. Yamabe, *Synthetic Metals*, **1999**, 102, 1601-1602.
- 4 : G. Steimecke, R. Kirmse, E. Hoyer, *Z. Chem.*, **1975**, 15, 28.
- 5 : a) N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809.
b) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup, *J.Chem. Soc. Chem. Commun*, **1994**, 2715.
- 6 : F. Challenger, E.A. Mason, E.C. Holdsworth, R. Emmot, , **1953**, 292.
- 7: Saker Salima, memoir de master de l'université de tebessa , **2018** .

Chapitre III:
Étude électrochimique et
préparation des complexes
de coordination

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Dans ce chapitre consacré aux matériaux solides, nous présentons tout d'abord une étude électrochimique par voltamétrie cyclique des composés synthétisés, ensuite nous exposons les différents résultats acquis dans les réactions de complexation à partir des précurseurs que nous avons évoqués dans le chapitre précédent en utilisant plusieurs sels des métaux de transition. Enfin nous présentons les différents spectres réalisés par spectroscopie UV-Visible sur les solides obtenus.

III-1- Étude électrochimique :

Afin de vérifier que le nouveau donneur préparé est susceptible de s'oxyder aisément pour pouvoir donner des matériaux conducteurs, l'étude de son pouvoir réducteur en solution a été réalisée par voltammétrie cyclique. Cette méthode électrochimique permet de contrôler la stabilité des états d'oxydation atteint.

III-1-1- Généralité sur la méthode:

La Voltammétrie cyclique consiste à enregistrer les courbes $i = f(E)$ donnant l'intensité du courant en fonction d'un potentiel appliqué (E) sur une électrode fixe. Pour les mesures, on utilise une cellule électrochimique à trois électrodes **figure III.1** :

- Une électrode de travail (en platine) sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.
- Une électrode de référence, en général au calomel saturé (ECS) par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (en platine) qui permet de fermer le circuit d'électrolyse.

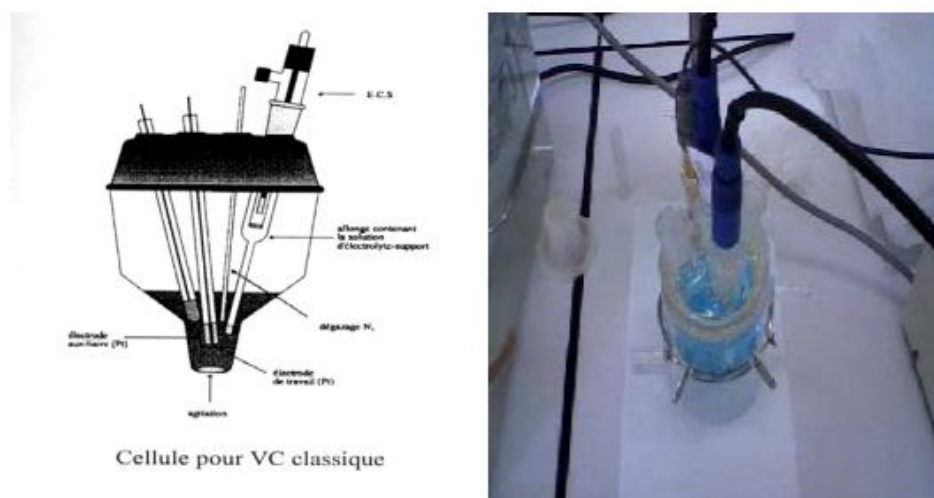


Figure III.1: Cellule utilisée pour les mesures électrochimique.

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié (CH_2Cl_2 , CH_3CN , THF,...) contenant un large excès d'électrolyte. Cet électrolyte permet d'assurer la conductibilité de la solution. Il s'agit, en général, d'un sel d'ammonium quaternaire tel que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ [avec $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$ etc....]. Le solvant utilisé doit à la fois dissoudre l'électrolyte support et le composé étudié.

La technique de Voltammétrie cyclique consiste à balayer linéairement, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTFs) dans l'intervalle de potentiels où le produit s'oxyde et se réduit. On observe alors des pics dus aux différents processus d'oxydoréduction.

Ainsi dans le cas des TTF¹, on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation ($E_{1\text{ ox}}, E_{2\text{ ox}}$) et de réduction ($E_{1\text{ red}}, E_{2\text{ red}}$).

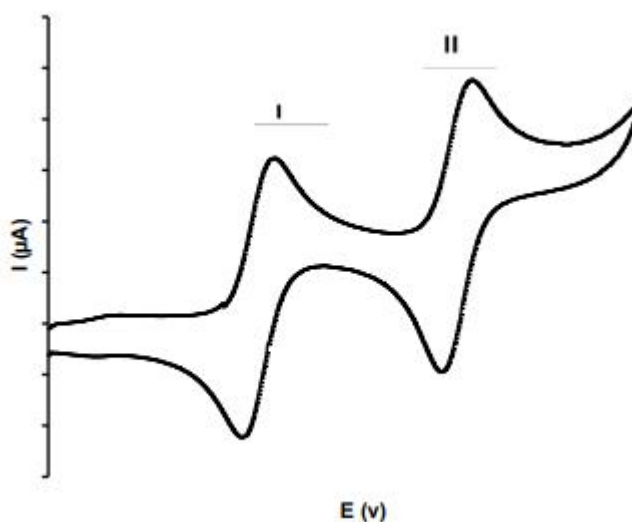


Figure III.2 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF

Les deux vagues I et II (Figure III.2) correspondent au passage de l'espèce neutre de type TTF au cation radical TTF^+ . (Vague n° I) puis au dication TTF^{++} (vague n° II) pour le balayage aller (oxydation), et aux passages inverses pour le balayage retour (réduction).

A noter que plus le noyau TTF sera substitué par des groupements donneurs d'électrons, plus ces potentiels seront faibles et le donneur TTF facilement oxydable.

A noter aussi que les mesures des potentiels dépendent des conditions opératoires telles que, la nature du solvant, celle de l'électrolyte support² et la nature des électrodes. C'est pourquoi, pour être comparables, toutes les mesures sont réalisées dans des conditions identiques.

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

III-1-2- Étude du comportement électrochimique des bi-TTF :

Dans le cas des bi-TTF, en plus de la détermination de l'aptitude à s'oxyder de la molécule, l'étude électrochimique permet de détecter l'existence éventuelle d'interactions entre les deux unités rédox du bi-TTF. Ceci notamment en fonction du nombre des vagues observées.

➤ 1er cas

S'il n'existe aucune interaction entre les deux unités tétrathiafulvalène de la molécule du fait par exemple de leur éloignement, alors elles s'oxyderont toutes deux aux mêmes potentiels, et deux vagues (à 2 électrons) seront observées comme l'illustre le **schéma III.1** ci-après

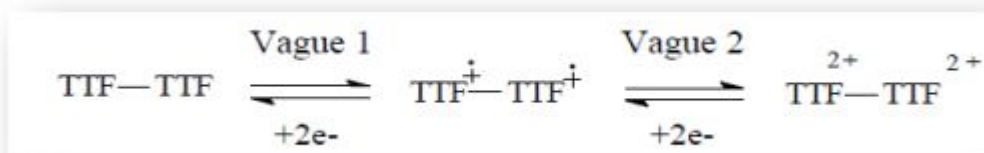


Schéma III.1 : Deux vagues d'oxydation d'un bi-TTF

➤ 2ème cas

Si au contraire, le départ d'un électron du premier centre rédox influence le départ du second électron sur l'autre centre rédox, on observera quatre vagues monoélectroniques sur les voltammogrammes **schéma III.2**³.

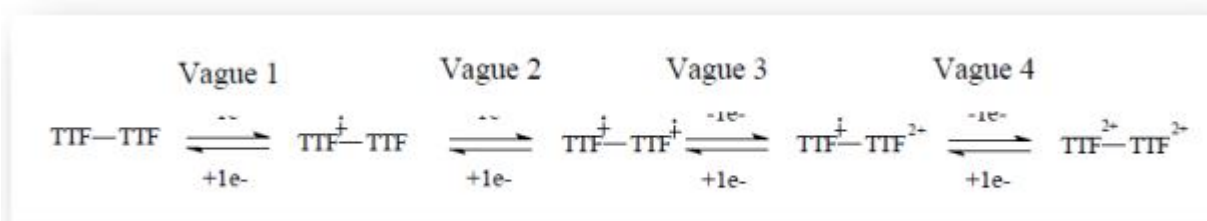


Schéma III.2 : quatre vagues d'oxydation d'un bi-TTF

➤ 3ème cas

Il correspond à un profil d'oxydation à trois vagues. La première vague est par exemple une oxydation mono électronique d'une des unités TTF, la deuxième est due à celle de la seconde unité TTF. La troisième est attribuable au passage du bis cation radical TTF⁺-TTF⁺ à l'état de bis dication par perte simultanée de deux électrons **schéma III.3**.

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

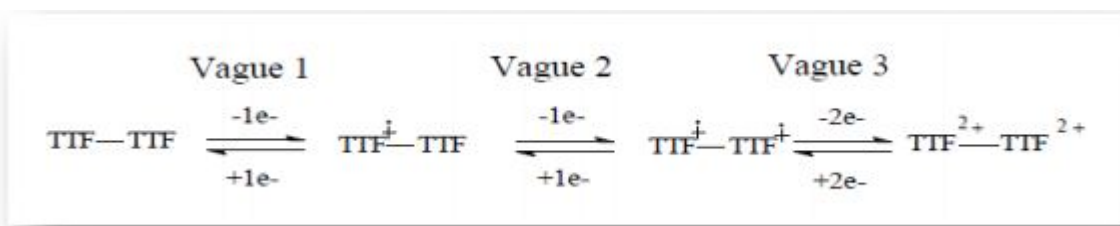


Schéma III.3 :Trois vagues d'oxydation d'un bi-TTF

III-I-3- Comportement électrochimique des TTP :

Le tétrathiapentalène résulte de la condensation directe de deux unités TTF, en conséquence, le départ d'un électron du premier centre redox influence le départ du second électron sur l'autre centre redox, on observera quatre vagues monoélectroniques sur les voltamogrammes (schéma III.4), (figure III.3) ⁴

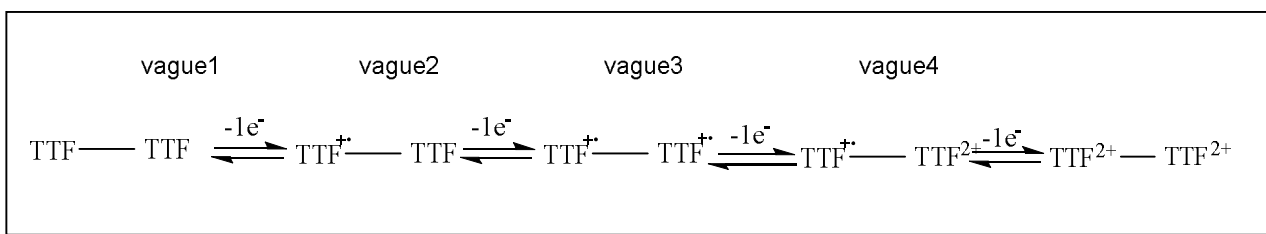


Schéma III.4 :Quatres vagues monoélectroniques d'un TTP.

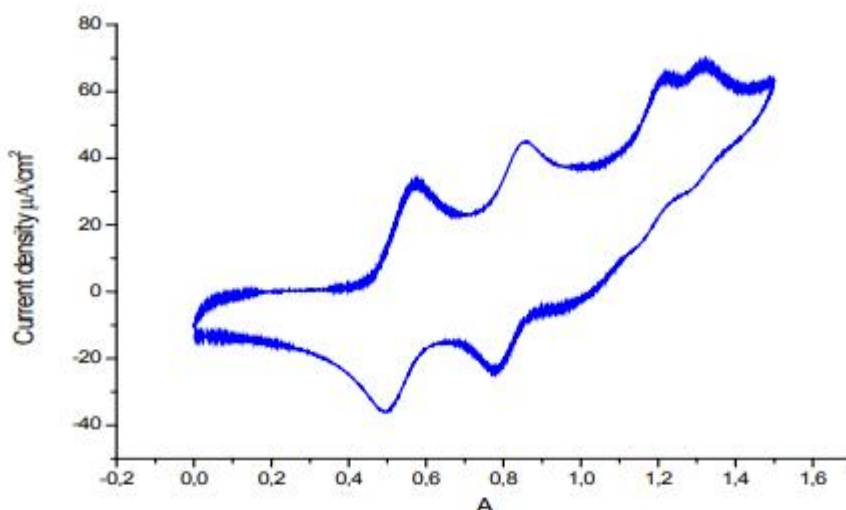


Figure III.3 : voltamogramme générale de TTP

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

III-1-4- Étude du comportement électrochimique de TTF obtenus :

Pour enregistrer le voltammogramme de nouveau TTF synthétisé, par voltammétrie cyclique, nous avons utilisé les conditions suivantes :

- ✓ Solvant : CH_2Cl_2
- ✓ Électrolyte support : $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ (0.1 M)
- ✓ Électrode de travail en platine
- ✓ Électrode auxiliaire : Pt.
- ✓ Électrode de référence : ECS.
- ✓ Vitesse de balayage : 100 mVs^{-1}

Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissout dans un solvant approprié, dans notre cas le CH_2Cl_2 , contenant un excès d'électrolyte support : TBA BF_4 (10^{-1} M).

III-1-5- Résultat et discussion :

Cette étude électrochimique a permis d'enregistrer le voltammogramme représenté dans la **figure III. 4** ci-dessous :

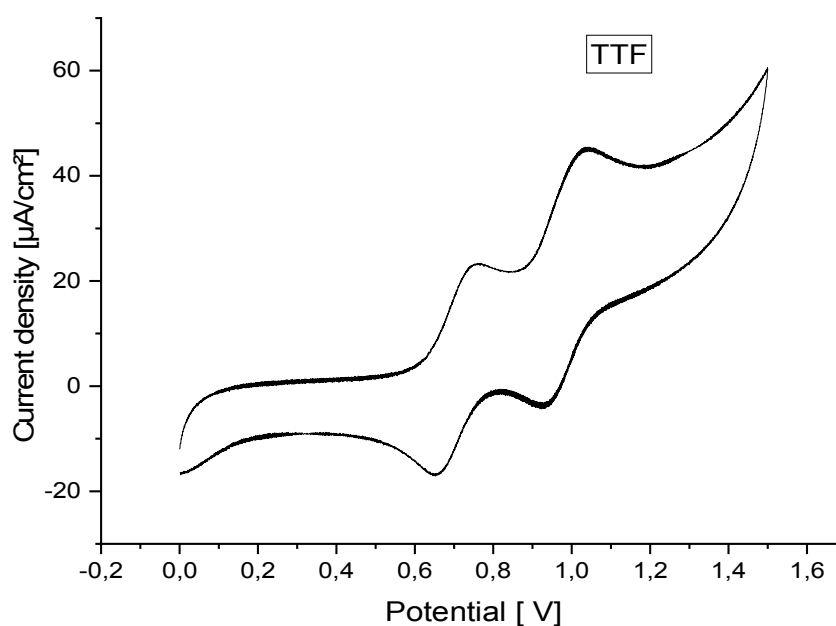


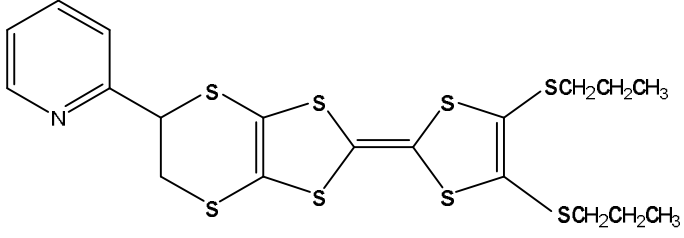
Figure III.4 : Voltammogramme de TTF-pyridine

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Comme prévu, le profil d'oxydation de ce composé, observé par voltammétrie cyclique, montre deux vagues d'oxydation réversibles à un électron de chacune. Ce type de voltammogramme est caractéristique du groupement TTF.

Les valeurs des potentiels d'oxydation E_{ox}^1 , E_{ox}^2 obtenus par cette étude électrochimique sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.1: Potentiel d'oxydation de TTF-Pyridine

TTF-Pyridine	$E_{1\text{OX}}(\text{V})$	$E_{2\text{OX}}(\text{V})$
	0,750	1,050

Le donneur s'oxyde à des potentiels classiques pour des dérivés TTF. L'état radical cation est tout à fait accessible en potentiel. Le voltammogramme a été réalisé à une vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹ et a montré une parfaite réversibilité des deux vagues d'oxydation. La stabilité des espèces oxydées est donc confirmée.

Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différents substituants introduits sur l'unité TTF (SPr et SCH₂CH₂S).

Quant au second composé TTP-Pyridine, nous n'avons pas enregistré le voltammogramme en raison de sa quantité limitée, et nous ne présenterons que les résultats obtenus précédemment⁵

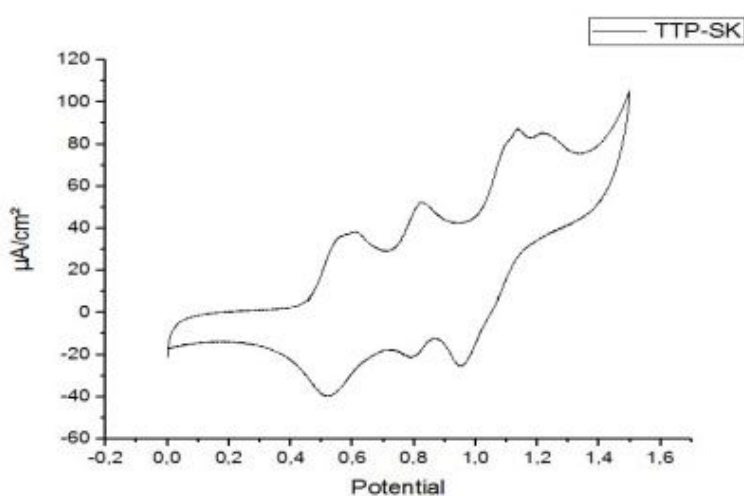
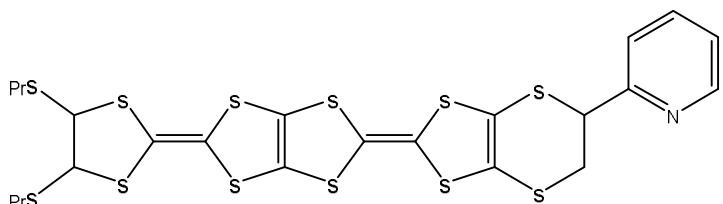


Figure III.5 : Voltammogramme de TTP-pyridine

Chapitre III: étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Les valeurs des potentiels d'oxydation $E_{1\text{ OX}}$, $E_{2\text{ OX}}$, $E_{3\text{ OX}}$ et $E_{4\text{ OX}}$ obtenus par voltammétrie cyclique sont regroupés dans le **tableau III.2**.

Tableau III.2: Potentiel d'oxydation de TTP-Pyridine.

TTP-Pyridine	$E_{1\text{ OX}}$ (V)	$E_{2\text{ OX}}$ (V)	$E_{3\text{ OX}}$ (V)	$E_{4\text{ OX}}$ (V)
	0,573	0,820	1,127	1,226

Le profil d'oxydation de TTP-Pyridine, observé par voltammétrie cyclique, montre quatre vagues d'oxydation réversibles à un électron de chacune. Ce qui est caractéristique du groupement TTP.

III-2-Préparation des complexes des coordinations avec des métaux de transition :

En raison de faible quantité obtenu des composés TTP-Pyridine et TTF-Pyridine, nous avons engagé ces dernier dans seulement quelques tentatives de complexation avec des métaux de transition. Pour cela, nous avons utilisé comme des sels ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), (FeCl_3), (CoCl_2), (ZnCl_2) disponibles dans notre laboratoire en plus ces sels avaient été employés dans la littérature dans des réactions d'oxydations et de complexation.

Pour préparer les complexes à partir des donneurs choisis, nous avons utilisé la méthode de synthèse directe de complexation en solution. Les constituants (TTP, TTF) et les sels sont dissous séparément dans une solution à ébullition (TTF et TTP dans le CH_2Cl_2) et (les sels dans l'acétonitrile), puis les deux solutions chaudes sont mélangées.

Dans certains cas, un changement immédiat de la couleur de la solution est observé, avec l'apparition d'un précipité, dans d'autres cas, le précipité apparaît après avoir laissé la solution pendant une nuit à une température ambiante.

Les tableaux **III.3** et **III.4** regroupent les différents résultats obtenus

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Tableau III.3 : Résultats de complexation pour TTP-pyridine

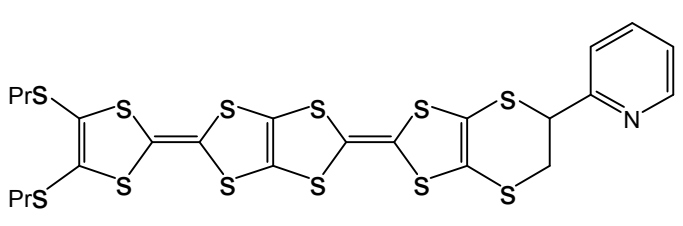
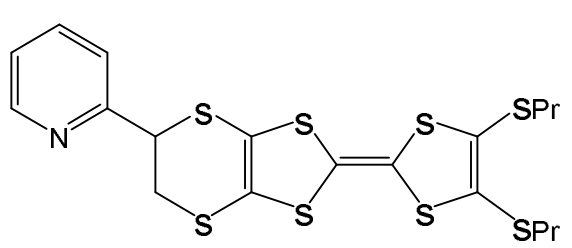
TTP-pyridine	Sel	Solvant	Résultat
	CuCl ₂ .2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ / ACN	solide noir
	FeCl ₃	CH ₂ Cl ₂ / ACN	Précipité marron
	ZnCl ₂	CH ₂ Cl ₂ / ACN	Précipité noir
	CoCl ₃	CH ₂ Cl ₂ / ACN	Précipité Vert
	Ni(NO ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂ / ACN	Précipité marron

Tableau III.4 Résultats de complexation pour TTF-pyridine

TTF	Sel	Solvant	Résultat
	CuCl ₂ .2H ₂ O	CH ₂ Cl ₂ /ACN	Précipité Noir
	FeCl ₃	CH ₂ Cl ₂ /ACN	Précipité violet
	ZnCl ₂	CH ₂ Cl ₂ /ACN	Aucun changement
	CoCl ₃	CH ₂ Cl ₂ /ACN	Précipité Marron
	Ni(NO ₃) ₂	CH ₂ Cl ₂ /ACN	Précipité Vert

III-2-1- Étude spectroscopique par UV-visible :

Les propriétés spectroscopiques des donneurs (TTP-pyridine, TTF-pyridine) et les complexes des métaux de transitions ont été évaluées par spectroscopie UV-visible dans le

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

dichlorométhane, les spectres enregistrés de TTF et le complexe de cuivre sont représentés dans les figures suivant :

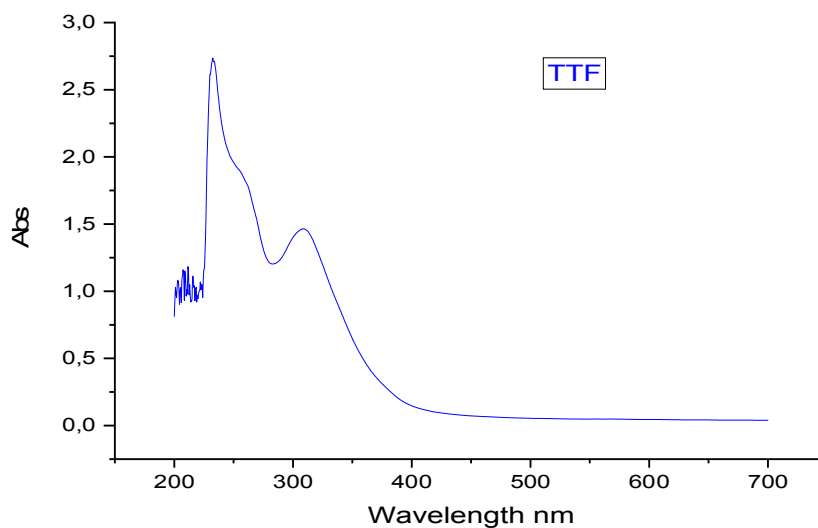


Figure III.6 : *Spectre UV de TTF-pyridine*

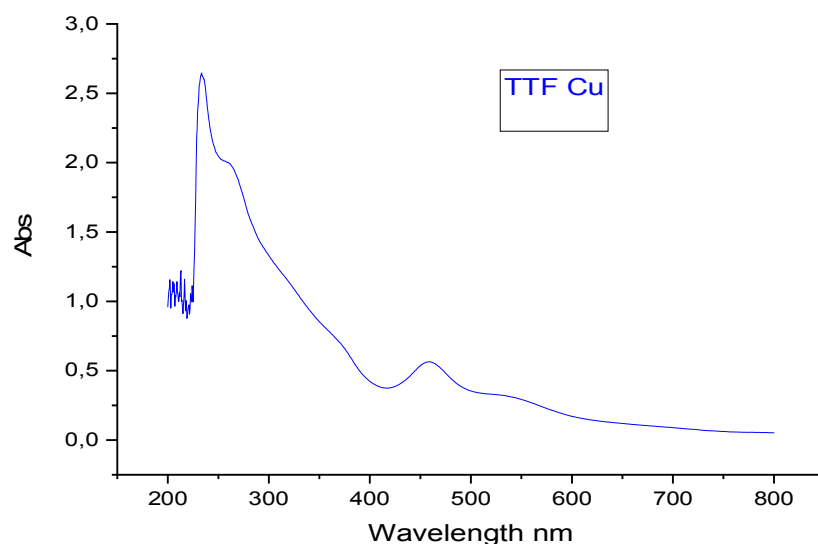


Figure III.7 : *Spectre UV de complexe de cuivre*

Le donneur TTF-pyridine présente trois bandes d'absorption électronique dans l'ultraviolet à 250, 275, et 340 nm. La première bande due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la deuxième signale la

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

transition $n \rightarrow \pi^*$ et la dernière peut être attribuée à un déplacement électronique de fragment pyridine.

Le complexe de cuivre présente deux bandes dans la région de visible à 460 et 550 nm qui peuvent être attribuées à un transfert de charge entre l'unité TTF et le métal de transition, le cuivre.

Les spectres des autres complexes à base de TTF-pyridine sont représentés dans les figures ci-dessous :

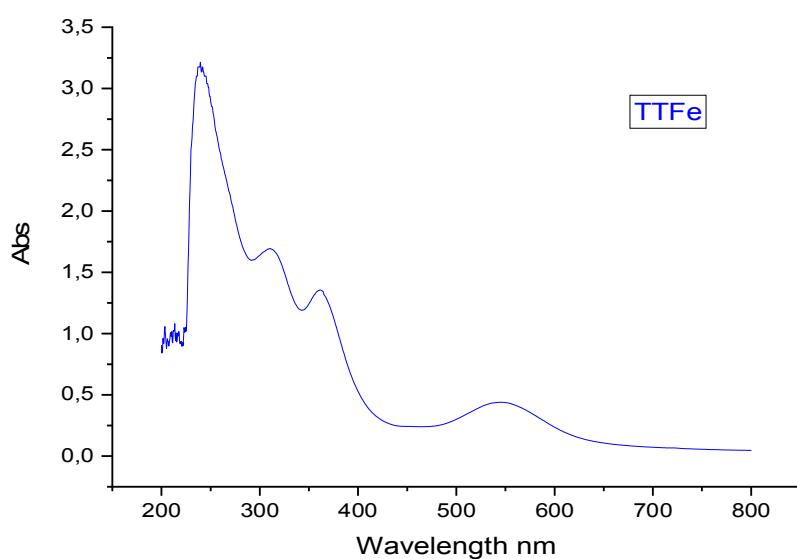


Figure III.8 : *Spectre UV de complexe de Fer*

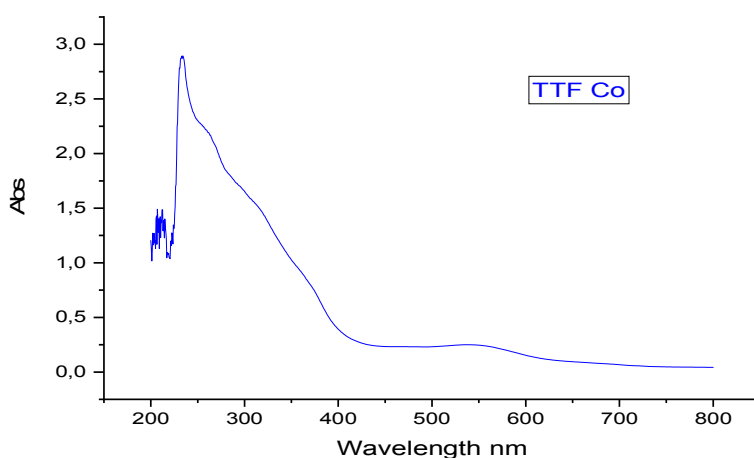


Figure III.9 : *Spectre UV de complexe de $CoCl_2$*

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

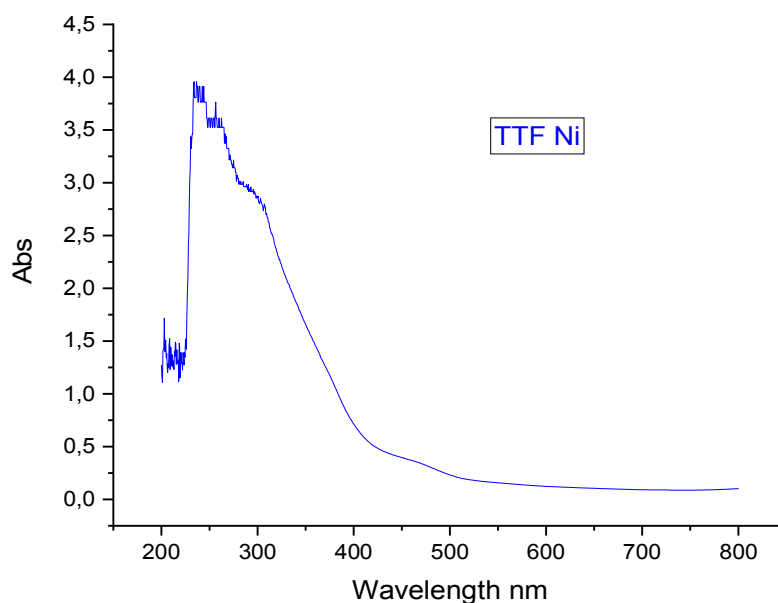


Figure III.10 : Spectre UV de complexe de $Ni(NO_3)_2$

Le spectre d'absorption électronique du complexe de fer présente une large bande dans le visible autour de 550 nm peut être assignée à des transitions de transfert de charge.

Les complexes à base de cobalt et de nickel présentent chacun une bande localisée à 560 nm et 460 nm respectivement, sous forme d'épaulement correspondre aux transitions de transfert de charge.

Les résultats des spectres d'absorption électroniques sont regroupés dans le tableau III.5

Tableau III. 5 : les valeurs de longueur d'onde des complexes de TTF-pyridine

Composé	Longueur d'onde λ (nm)	Transitions électroniques
TTF	250	$\pi \rightarrow \pi^*$
	275	$n \rightarrow \pi^*$
	340	déplacement électronique
complexe de $CuCl_2$	235	$\pi \rightarrow \pi^*$
	275	$n \rightarrow \pi^*$
	460	transfert de charge

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

	550	transfert de charge
complexe de FeCl ₃	235	$\pi \rightarrow \pi^*$
	310	$n \rightarrow \pi^*$
	360	déplacement électronique
	545	transfert de charge
complexe de CoCl ₃	230	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	$n \rightarrow \pi^*$
	550	transfert de charge
complexe de Ni(NO ₃) ₂	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	260	$n \rightarrow \pi^*$
	340	déplacement électronique
	460	transfert de charge

Pour les complexes a base de donneur TTP-Pyridine nous avons enregistré les spectres représentés dans les figures suivants :

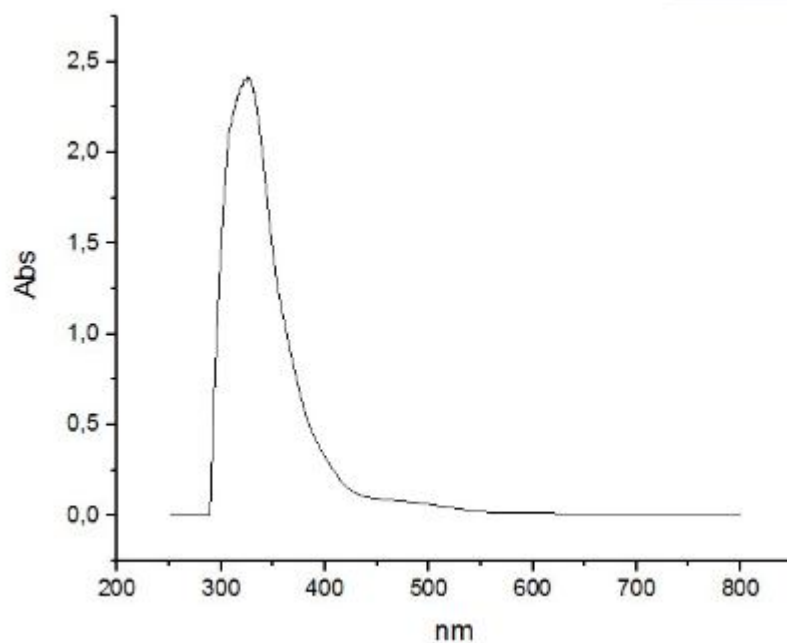


Figure III.11 : Spectre UV de TTP-Pyridine

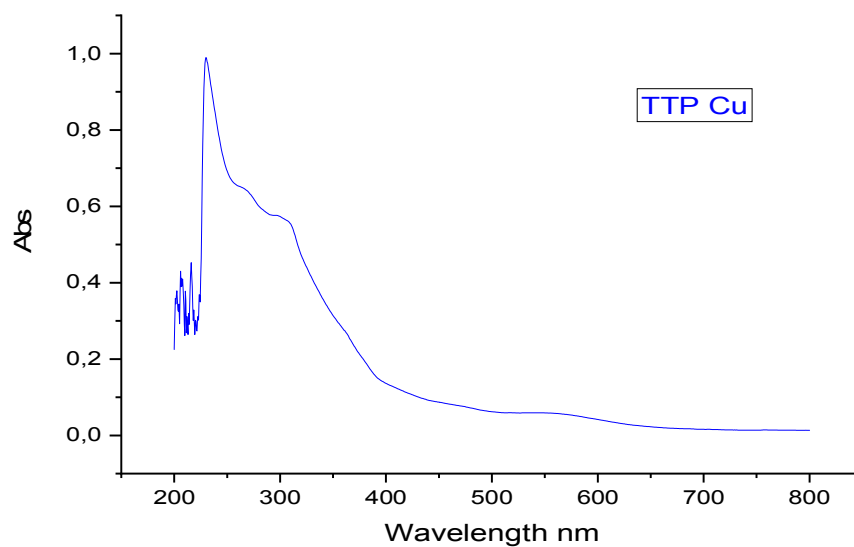


Figure III.12 : *Spectre UV de complexe de CuCl_2*

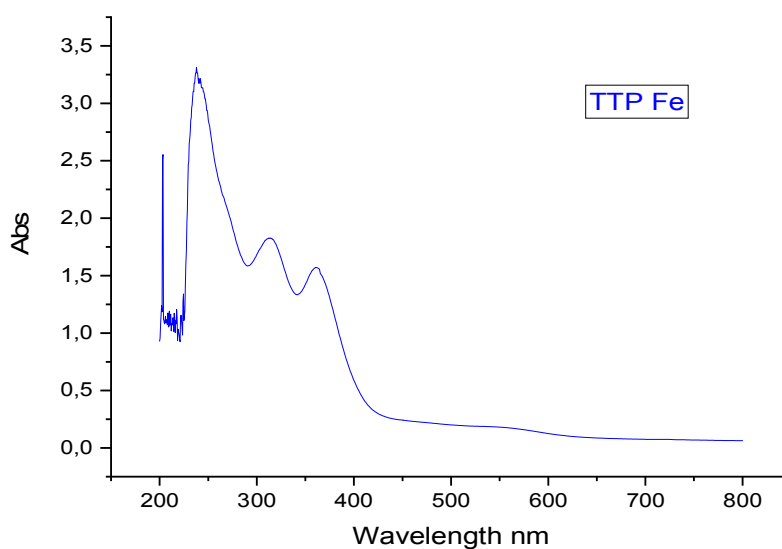


Figure III.13 : *Spectre UV de complexe de FeCl_3*

Chapitre III: étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

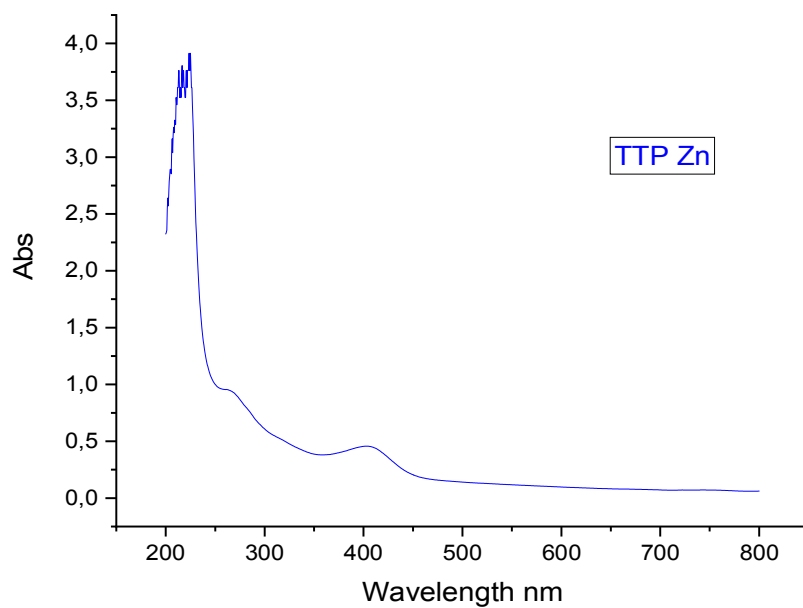


Figure III.14 : *Spectre UV de complexe de $ZnCl_2$*

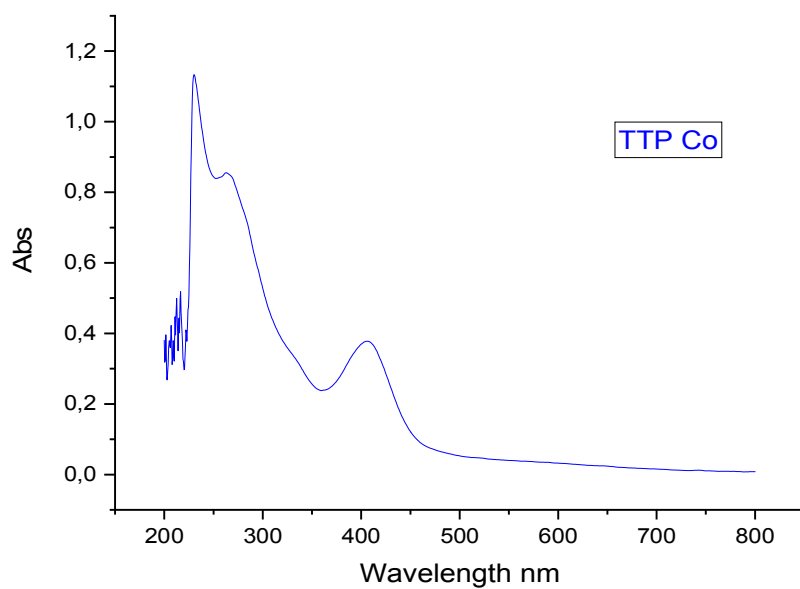


Figure III.15 : *Spectre UV de complexe de $CoCl_2$*

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

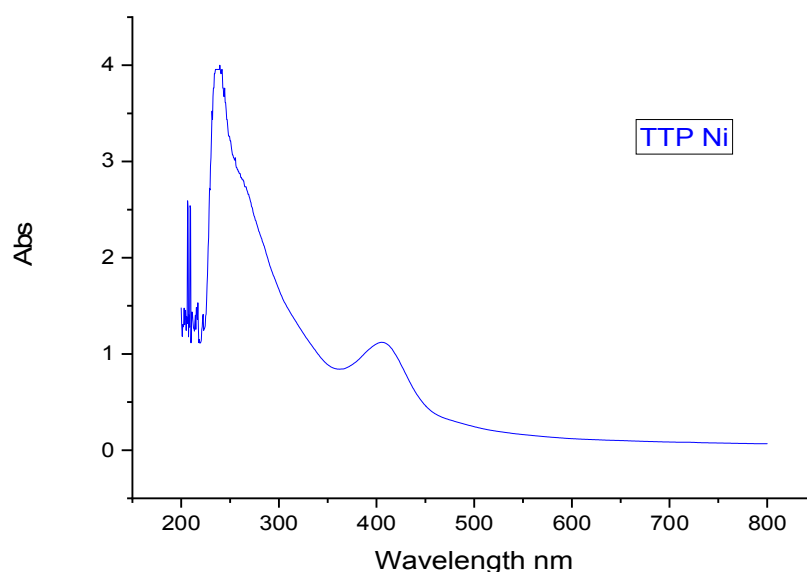


Figure III.16 : Spectre UV de complexe $Ni(NO_3)_2$

Le spectre de donneur TTP-pyridine présente une bande intense à 326 nm correspond à la transition $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ et une bande de faible intensité à 475,5 nm sous forme d'épaule correspond au déplacement électronique de fragment pyridine.

Les complexes à base de cuivre et de fer présente chacun une bande dans la région de visible à 575 et 550 nm respectivement sous forme d'épaule de faible intensité qui peut être attribuée à un transfert de charge entre l'unité TTF et le métal de transition.

Les spectres d'absorption électronique des complexes à base de zinc, cobalt et de nickel montrent dans le domaine de visible une bande d'absorption à 415 nm qui peut être attribuée à un transfert de charge.

Les résultats des spectres d'absorption électroniques de donneur TTP-pyridine et les complexes sont regroupés dans le tableau III.6

Chapitre III: étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Tableau III.6: les valeurs de longueur d'onde des complexes de TTP-pyridine

Composé	Longueur d'onde λ (nm)	Transitions électroniques
TTP	360	$\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$
	500	déplacement électronique
complexe de CuCl_2	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	270	$n \rightarrow \pi^*$
	300	déplacement électronique
	575	transfer de charge
complexe de FeCl_3	245	$\pi \rightarrow \pi^*$
	320	$n \rightarrow \pi^*$
	362	déplacement électronique
	550	transfer de charge
complexe de ZnCl_2	230	$\pi \rightarrow \pi^*$
	278	$n \rightarrow \pi^*$
	410	transfer de charge
complexe de CoCl_3	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	260	$n \rightarrow \pi^*$
	415	transfer de charge
complexe de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	240	$\pi \rightarrow \pi^*$
	400	transfer de charge

Chapitre III:étude électrochimique et préparation des complexes de coordination

Référence :

1 : Récapitulatif des potentiels d'oxydation du TTF et de ses dérivés : V. Khodorkovsky, O. Neilands, *J. Mol. Electron.*, **1989**, 5, 33.

2:D. L. Lichtenberg, R. J. Johnston, K. Hinkelmann, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**,112, 3302.

3:J. Y. Becher, J. Bernstein, A. Allern, H. Gershtenman, H. Khodorkovsky, *J. Mater. Chem.*, **1955**, 5,1957.

4 : M.Boumedjout, thèse de doctorat de l'université de Tébessa, **2018**

5 : S.Salima, mémoire de master de l'université de Tébessa **2018**

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de mémoire de master s'est développé sur la thématique de l'équipe 3 de laboratoire des matériaux organique et hétérochimie et qui porte essentiellement sur la préparation des complexes de coordination à base des ligands pyridine dérivés de tetrathiafulvalène.

L'objectif principal de ce travail résidait d'une part dans la synthèse des molécules dérivées de tetrathiafulvalène (TTF) et tetrathiapentalène (TTP) fonctionnalisées, précurseurs des matériaux moléculaires, et d'autre part dans la conception de nouveaux matériaux à base des donneurs synthétisés.

Pour tenter d'atteindre ces objectifs, nous avons sélectionné puis synthétisé deux molécules, dont les caractéristiques semblaient pouvoir permettre l'accès aux propriétés physiques visées dans les solides résultants.

Pour cela, nous avons choisis d'introduire le groupe pyridine sur un dérivé de tetrathiapentalène (TTP) et un dérivé de TTF selon les schémas suivants.

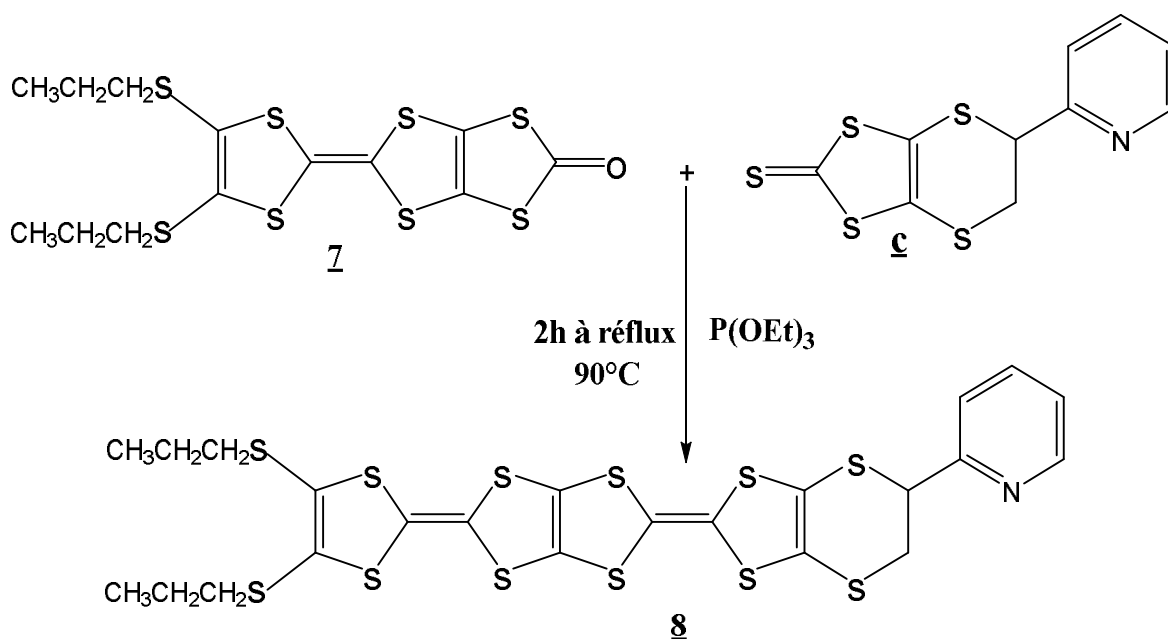


Schéma1 : Synthèse de composé 8

Conclusion générale

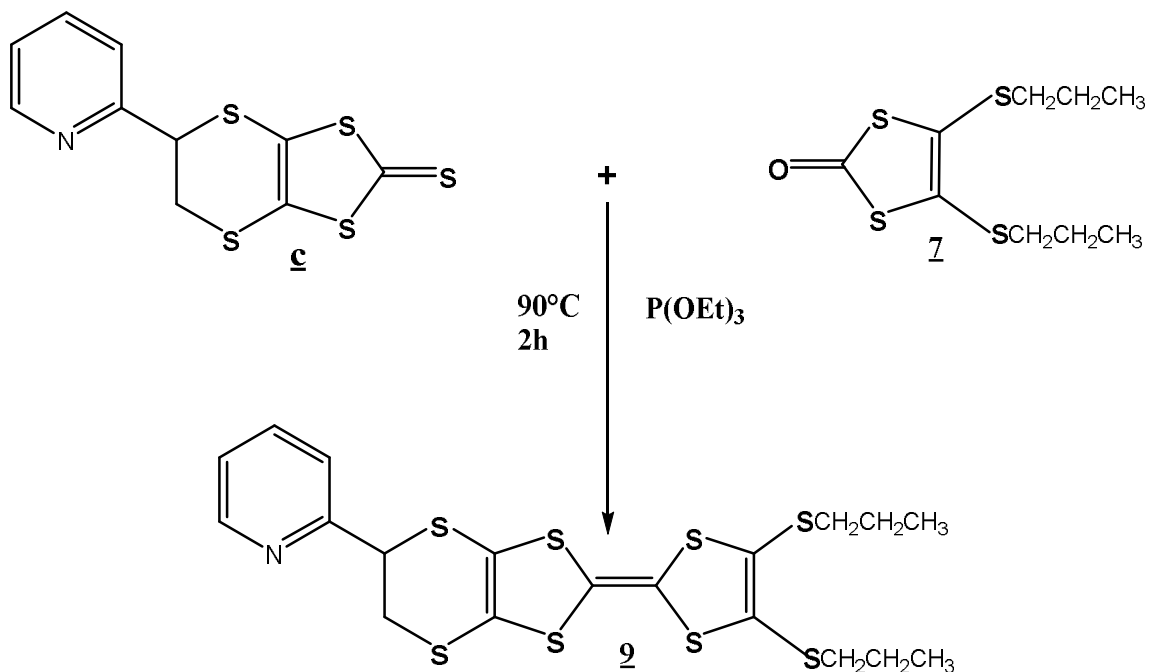


Schéma2 : Synthèse de composé **9**

Nous avons décrit dans le chapitre II, la synthèse des précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèses choisies en utilisant plusieurs stratégies de synthèse notant par exemple les réactions de couplage croisé et déprotection alkylation des fonctions thiolate. Les molécules sélectionnées sont obtenus après une réaction de couplage croisé avec des rendements entre 27% et 40%.

Le chapitre III, présente tout d'abord, une étude détaillée du caractère donneur de TTF –pyridine. Cette étude nous a indiqué que le nouveau composé synthétisé est bien un dérivé de tétrathiafulvalène par la présence de deux vagues d'oxydation réversibles typique de groupement TTF. Les valeurs de potentiels d'oxydation sont en relation avec la nature électro attractrice des différents substituant introduits sur l'unité TTF (SPr et SCH₂CH₂S).

Enfin des réactions de complexation avec plusieurs métaux de transition ont été menées afin d'allier les propriétés électroniques du motif TTF aux propriétés paramagnétiques des métaux de transition, ces réactions ont permis l'acquisition de plusieurs solides, sous forme de poudre à colorie différente, identifiés par spectroscopies UV.

Evidemment, les résultats présentés dans ce mémoire ne constituent qu'un début dans l'étude de cette famille de composés, qui continue au sein de laboratoire des matériaux organique et hétérochimie.

Partie expérimentale

Indications Générales

Spectrométrie UV-visible :

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

Chromatographies :

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

Voltammétrie cyclique :

Les Voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiel PGZ MODEL 301.

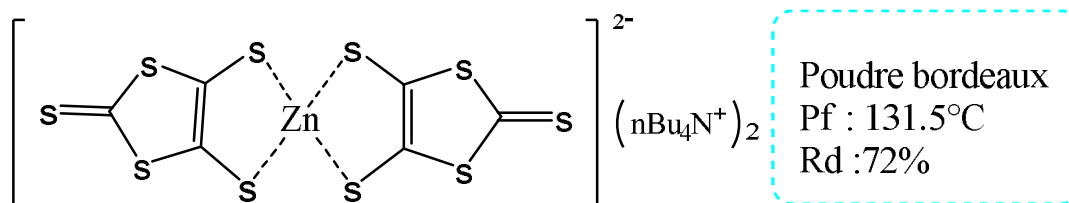
Température de fusion :

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

Les températures sont données en degré Celsius ($^{\circ}$ C).

Partie expérimentale

Bis (tétrabutylammonium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) de zinc

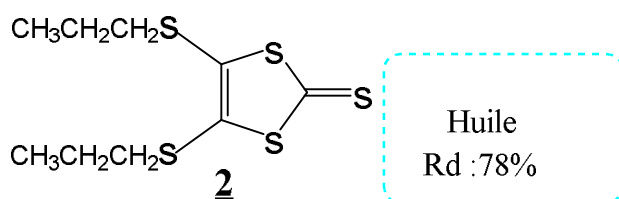


-1-

A 200 ml de CS₂ sont ajoutés 23 g (1mole) de sodium coupé en petits morceaux. On ajoute alors 200 ml de DMF, goutte à goutte en 2h.

- ❖ Le mélange est agité pendant 16 h à température ambiante puis à 40-50°C pendant 6h. On refroidit ensuite par un bain de glace et l'on ajoute prudemment 600 ml méthanol puis 300 ml d'eau.
- ❖ Ensuite, 26 g de ZnCl₂ dans 500 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque (28%) et 450 ml de méthanol sont successivement ajoutés au mélange.
- ❖ Enfin, l'addition d'une solution de 53 g de nBu₄NBr dans 250 ml d'eau, selon un goutte à goutte assez rapide, conduit, après une nuit d'agitation, à la précipitation du complexe de zinc.
- ❖ Après filtration sur fritté et lavage du précipité par l'eau, l'isopropanol puis par Et₂O, on obtient 84,84 g de produit sous forme de poudre pourpre.

4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione

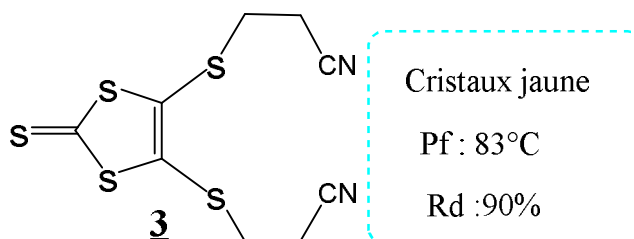


- ❖ A une solution de complexe de zinc 9,44 g dans 150 ml d'acétonitrile est ajouté 10 ml de bromopropane.
- ❖ Le mélange est porté à reflux dans un bain d'huile pendant 4 heures puis laissé revenir à température ambiante et filtré sur fritté.
- ❖ Le filtrat vert, extrait avec le dichlorométhane.

Partie expérimentale

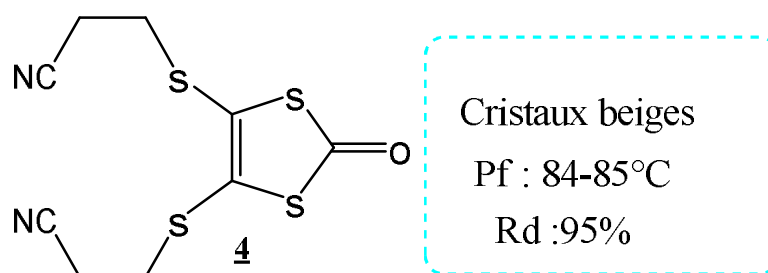
- ❖ Après évaporation du solvant sous vide et chromatographie sur colonne de silice avec (CH_2Cl_2 / Hexane) (1 /1) comme éluant

4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-thione



- ❖ A une solution de 28,41g (30,15 mmol) de complexe zincique dans 362ml d'acétonitrile puis on ajoute 10 ml (12mmol) de 3-bromopropionitrile.
- ❖ Le mélange est porté au reflux pendant 1 heure, après le retour à température ambiante, filtré sur fritté.
- ❖ Le filtrat brun jaune est concentré sous vide puis repris dans le CH_2Cl_2 , lavé à l'eau plusieurs fois. Après séchage sur MgSO_4 ,

4,5-bis (2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one

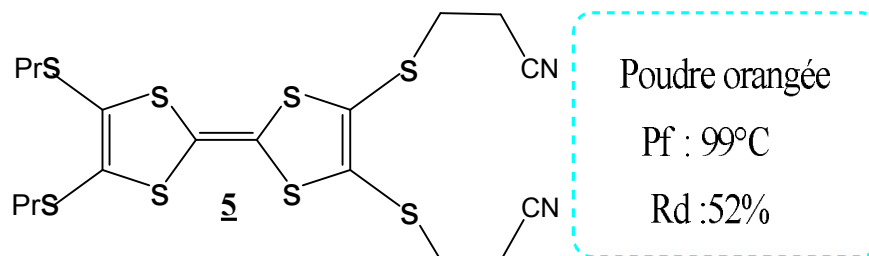


- ❖ Un mélange de 16,5 g (54,20mmole) de thionet de 44,83 g (140,7 mmole) d'acétate mercurique dans CHCl_3 /AcOH (3/1 ; 440 ml) est agité sous atmosphère d'azote à température ambiante pendant 16 heures.
- ❖ Le précipité blanc est ensuite filtré sur cilice et lavé abondamment avec CHCl_3 .
- ❖ Le filtrat est alors lavé plusieurs fois à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 et de nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO_4 .

Partie expérimentale

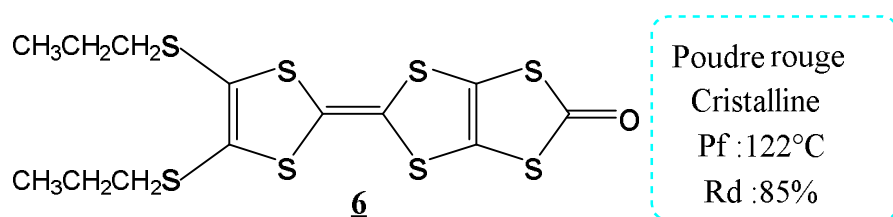
- ❖ Après concentration sous vide, on obtient la thiolone sous forme de cristaux beiges.

2,3-bis(2-cyanoéthylthio)-6,7-di(propylthio) tétrathiafulvalène



- ❖ Une solution de 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione 1g (4,05mmole) et de 4,5-bis(2-cyanoéthylthio)-1,3-dithiole-2-one 1g (3,46mmol) dans 6 ml de triéthyle phosphite est agitée et chauffée à 85°C pendant 60 minutes .
- ❖ Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0 °C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide.
- ❖ Le brut obtenu est chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour conduire, après recristallisation dans un mélange (CH₂Cl₂/Hexane), au produit désiré qui est sous forme d'une poudre orangée.

4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiole-2-one tétrthiafulvalène

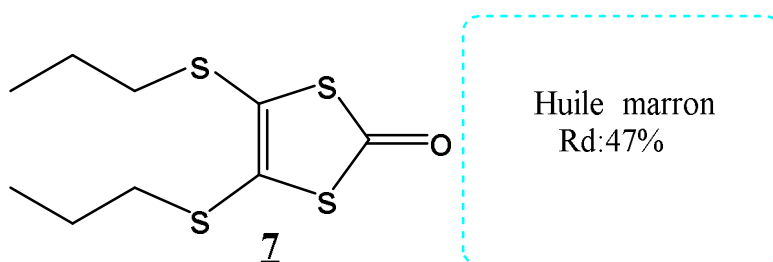


- ❖ A une solution de 0,73g (1,40mmole) de 5 dans 22,92 ml de (CH₂Cl₂/MeOH) (1 /3), on additionne sous atmosphère d'azote goutte à goutte 8éq de MeONa, après 2h on ajoute 0,46g (1,39mmol ; 1,02éq) de ZnCl₂.
- ❖ Après 20 min on ajoute 0,54g (1,67mmole ; 1,2éq) de nBu₄NBr, l'agitation est maintenue pendant une heure à température ambiante.

Partie expérimentale

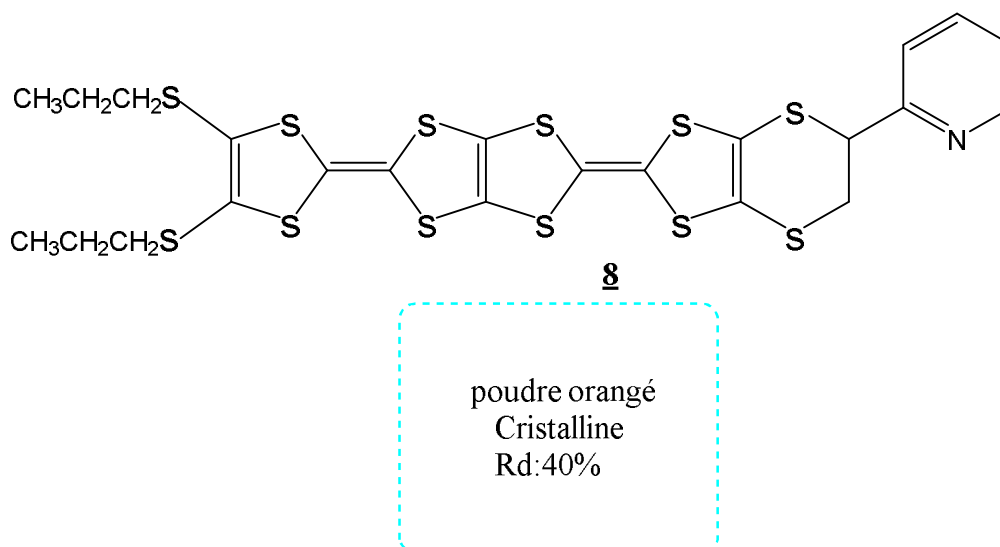
- ❖ Après l'évaporation de solvant, le résidu est repris dans 38 ml de THF anhydre, le mélange est porté à -78°C avant d'ajouter 1,12 g (2,7éq) de triphosgène.
- ❖ Le mélange est laissé revenir à température ambiante puis maintenu sous agitation pendant une nuit.
- ❖ Le solvant est concentré à $1/2$, ajouté une grande quantité de MeOH.
- ❖ Le précipité formé est filtré puis recristallisé dans ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$) pour donner une poudre rouge cristalline.

4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-one



- ❖ 0.6g de thion**2** est dilué dans 70 ml chloroforme avant l'ajoute de 2.85g d'acétate mercurique.
- ❖ Après 1h d'agitation la solution est filtrée rincée au CHCl_3
- ❖ Le filtrat est lavé avec 2 x 100 ml d'eau ,2 x 100 ml de NH_3 (2M) et 2x100ml d'eau.
- ❖ Enfin la solution est séchée avec sulfate de magnésium, filtré et évaporée pour donner un Huile marron.

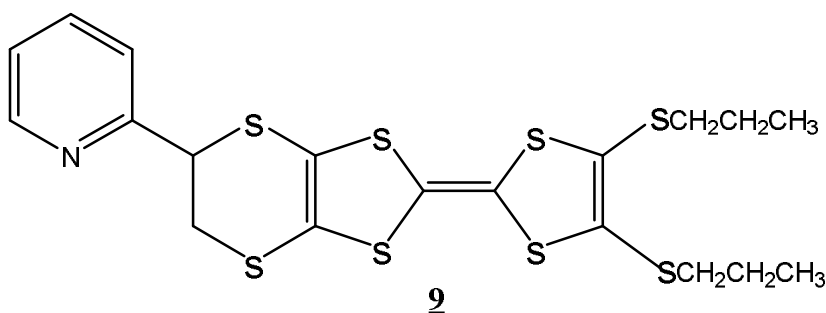
Synthèse de composé 8



Partie expérimentale

- ❖ Une suspension de 0,1 g de la thion pyridine et 0,1 g de composé **6** dans 3ml de phosphite de triéthyle est agitée et chauffée à 90°C pendant 2 heures sous atmosphère d'azote.
- ❖ Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, une grande quantité de MeOH froide est ajouté, le précipité formé est filtré et chromatographie sur colonne recristallisé dans THF / MeOH.
- ❖ Le composé dissymétrique est isolé sous forme de poudre orange cristalline avec un rendement de 40%.

Synthèse de composé **9**



Huile rouge

Rf : 0,4

Rd : 27 %

- ❖ Une solution de 4,5- (4-pyridylethylenedithio)-1,3-dithiole-2-thione 1g et 0,176g de 4,5-dipropylthio-1,3dithiole-2-on dans 1,5ml de triéthyle phosphite fraîchement distillé est agitée et chauffée à 85°C pendant 1 heure 30 minutes sous atmosphère d'azote.
- ❖ Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis refroidi à 0 °C et le précipité formé est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide.
- ❖ Le brut obtenu est chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour conduire, après recristallisation dans un mélange (CH₂Cl₂/Hexane), au produit désiré qui est sous forme d'une huile rouge avec rendement 27%.



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa –Tébessa
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



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



Nous soussignons

Nom, prénom: ABDELLJ ILHEM & Itim Nou elhouda

N° de carte d'étudiant: (1) M20153402027 (2) M201534030118

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: préparation des complexes à base d'un ligand pyridine dérivé de tetrathiofulvalène

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.



Fait à Tébessa, le: 11/10/2020

Signature des étudiants (es):

(1): ABDELLJ ILHEM (2): Itim Nou elhouda



Université Larbi Tébessi- Tébessa

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

Département *Science 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 : *ABDELT IJHEM*
Itim elhoua

Intitulé du Sujet : *Préparation des complexes à base de Pm^{III}
ligand pyridine dérivé de tétrathiaful
valène*

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : *HADJAR SAMAH*

Grade : *M.C.B*

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 *21/10/2020*

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

HADJAR SAMAH