Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédant, l'intérêt des recherches actuelles dans le domaine du tétrathiafulvalène, vise la stabilisation de l'état métallique du matériau résultant via l'augmentation de leur dimensionnalité.

Dans cette optique, nous avons orienté ce travail vers la synthèse d'une nouvelle série de molécules cible dérivé de TTF. Le choix de ces molécules repose sur plusieurs raisons :

- ✓ L'extension des systèmes π dans le donneur (TTF), pour augmenter la dimensionnalité, et diminuer les répulsions coulombiennes dans les matériaux obtenus.
- ✓ L'insertion d'un ligand aromatique azoté entre les deux hétérocycles 1,3-dithioles, ce qui peut favoriser la possibilité d'une interaction π-d dans les complexes de coordination résultants.
- ✓ L'introduction d'hétéroatomes (N, S) ayant un effet électronique par induction et/ou résonnance permettra de contrôler les niveaux électroniques de façon précise.
- ✓ La présence des groupements méthyls donneurs d'électrons pourra enrichir le système π, le rendant plus facilement oxydable, et les ligands aromatiques azoté phénanthroline et la bipyridine facilitent la réduction électrochimique du système.

Avant d'aborder la synthèse de nos molécules cibles, nous rappelons tout d'abord les différentes méthodes de synthèse des Ex-TTF décrite dans la littérature. Ensuite nous décrivons, la préparation des différents précurseurs nécessaires à la mise en œuvre de la stratégie de synthèse choisie.

## I. Les différentes voix de synthèse d'ex-TTF

Plusieurs voies de synthèse se sont révélées efficaces pour l'obtention des TTF à une grande extension spatiale. Parmi elles, on démarque trois grandes méthodes : la réaction de Wittig, le couplage croisé et la condensation de Horner-Wadsworth-Emmons.

### I.1. Condensation de Wittig

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée, elle permet l'insertion d'un groupement 1.3-dithiole-2-ylidène sur le noyau TTF, comme le montre le schéma :

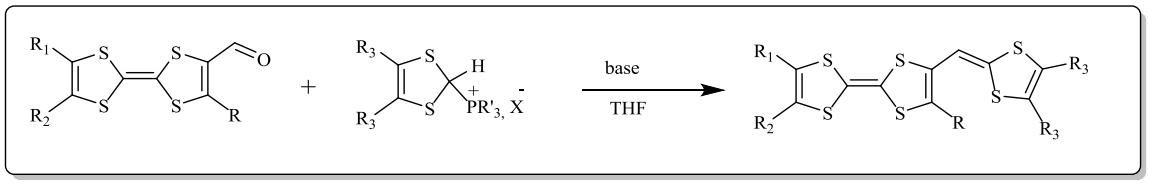



***Schéma (II-1)** : synthèse des TTF étendu par réaction de Wittig*

Les premiers exemples de synthèse de TTF à système π-étendu, qui sont publié en 1993 par l'équipe de P.Batail **[1]**

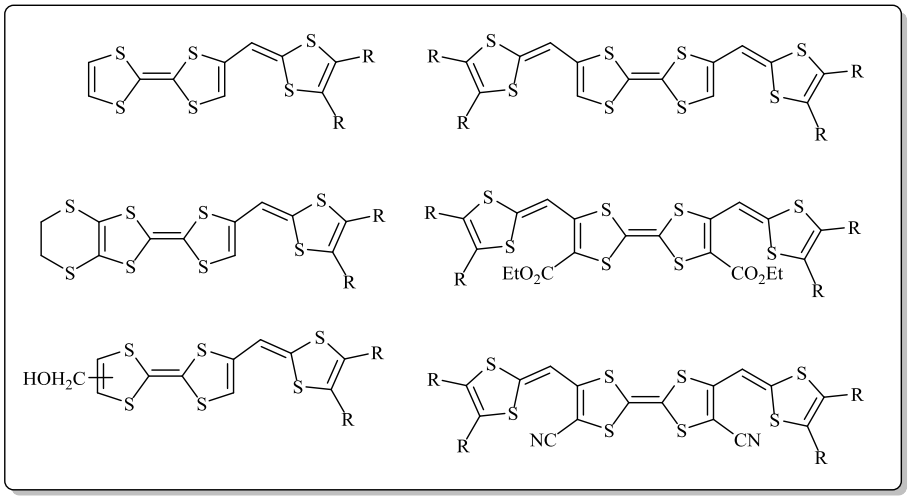


***Schéma (II-2)** : Exemple de TTF à système étendu*

Cette méthode a été également utilisée avec succès par R, Leary et *al* **[2]** Pour préparer une large gamme des ex-TTF.

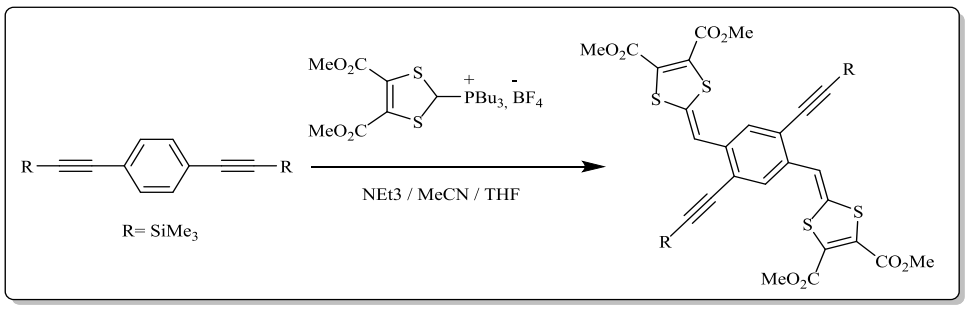



***Schéma (II-3)** : synthèse d'Ex-TTF par réaction de Wittig*

[1] (a) N. Terkia-Derdra, R. Andreu, M. Sallé, E. Levillain, J. Orduna, J. Garin, E. Oriti, R. Viruela, R. Pou-Amérigo, B. Sahraoui, *Chem. Eur*. J., **2000**, 6, 1199-1213. (b) M. Salle, A. M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, M. Fourmigue A, P. Batail, E. Canadell, *Chem. Mater*., **1993**, 5, 1196-1198. (c) M. Salle. A. A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, R. Carlier, *Bull. Soc. Chim. Fr*., **1996**, 133, 417-426.

[2] R. Leary, Z. Frisenda, K. S. Wei, E. Jennum, P. B. Glibstrup, M. Abrahamsen, M. A. Santella, E. A. Christensen, T. Della Pia, M. T. Li, X. Gonzalez, T. J. Jiang, G. Morsing, Rubio-Bollinger, B. W. Laursen, K. Norgaard, H. van der Zant, N. Agrait, M. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc*., **2014**, 136, 16497–16507.

## I.2 la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons

Cette méthode connue sous le nom de : réaction de Wittig-Horner **[3]** permet d'accéder aux Ex-TTF d'une façon sélective, en faisant réagir un phosphonate sur une fonction aldéhyde, en présence d'une base comme l'illustre le schéma ci-dessous :

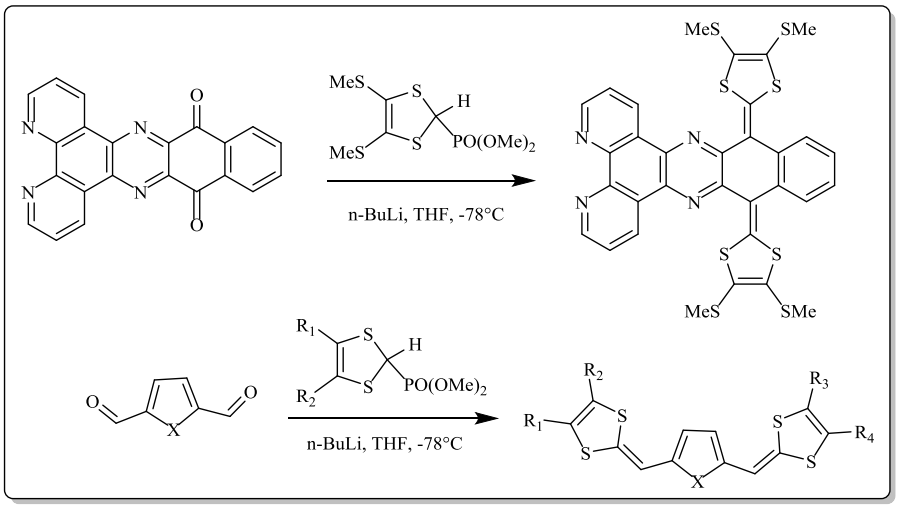



***Schéma (II-4)*** **:** *synthèse d'Ex-TTF par réaction de wittig-horner*

## I. 3 Couplage croisé

Cette stratégie consiste à condenser la 4,5-dialkylthio-2-thioxo-1,3-dithiole et un dérivé mono-, di-, et tri-aldéhydes en présence de triéthylphosphite en tant qu'agent de couplage **[4]**.

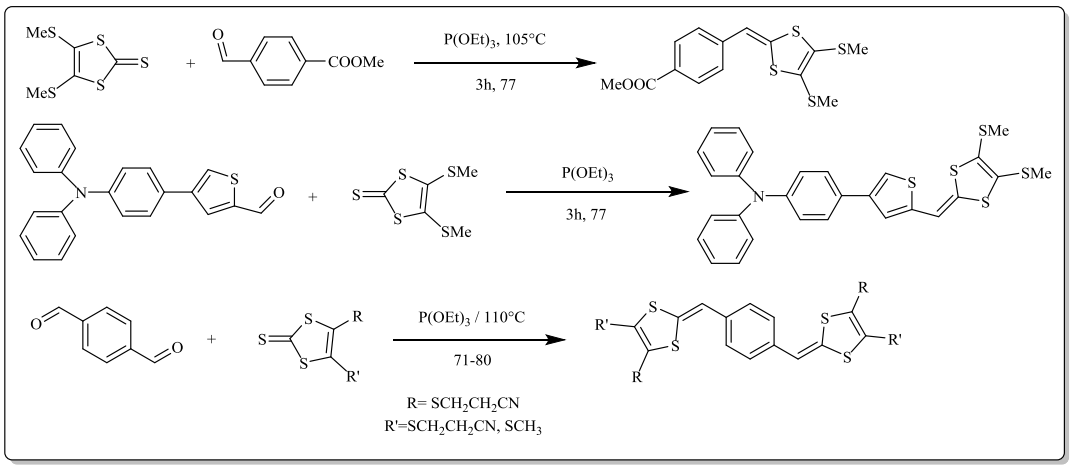



***Schéma (II-5)*** *: synthèse des Ex-TTF par couplage croisé*

[3] (a) A. A. O. Sarhan, O. F. Mohammed, T. Lzumi, Beilstein *J. Org. Chem*., **2009**, 5, 1-9. (b) A. A. O. Sarhan, *Tetrahedron*., **2005**, 61, 3889-3932.

[4] (a) P. Leriche, S. Roquet, N. Pillerel, G. Mabon, P. Frére, Tetrahedron Lett., **2003**, 44, 8, 1623-1626. (b) S. S. Schou, C. R. Parker, K. Lincke, K. Jennum, J. Vibenholt, A. Kadziola, M. B. Nielsen. Synlett., **2013**, 24, 231-235.

### ➢ L'objectif du travail

L'intérêt porté dans ce travail repose sur la conception des matériaux pluridimensionnels hautement conducteurs d'une part et des matériaux basés sur des complexes de coordination de métaux de transition d'autre part. Pour atteindre cet objectif, nous nous sommes focalisé sur l'extension du système-π dans le donneur par l'insertion d'un ligand aromatique dans la structure de la molécule. Pour cela une série de molécules de type Ex-TTF originales liées à des ligands aromatiques azotés bidentés a été envisagée.

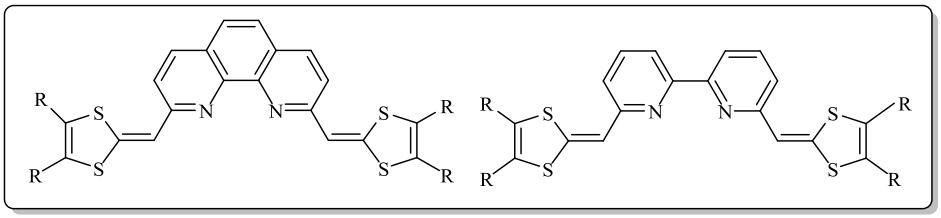



***Schéma (II-6)** : les structures des molécules cibles*

Nous avons choisi comme ligands la phénanthroline et la bipyridine, qui présentent une aptitude de former des complexes de coordination avec un grand nombre de métaux **[5]**.

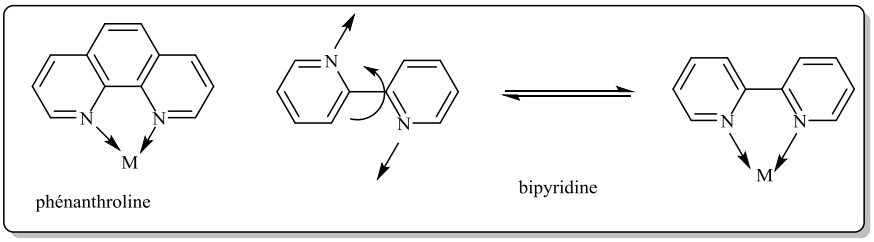



***Schéma (II-7)** : structure de la phénanthroline et la bipyridine*

### ➢ Analyse rétrosynthétique

La synthèse de nos molécules visée possédant un ligand aromatique azoté bidenté peut être envisagée selon l'approche rétrosynthétique suivante :

[5] (a)C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini, *Chem.Rev.*, **2000**, 100, 3553. (b) L.A. Summers, *Adv. Hetercycl. Chem*, **1984**, 35, 281.

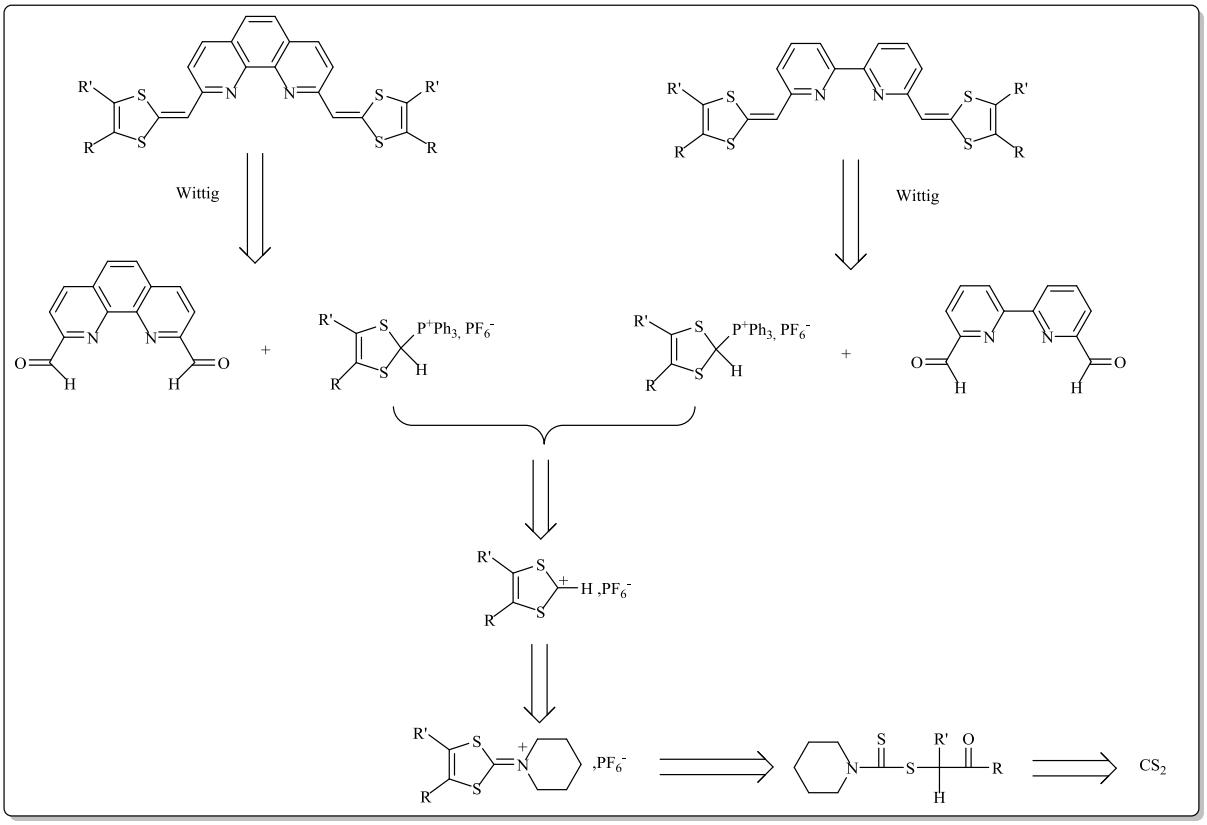



***Schéma (II-8)** : schéma rétrosynthétique des molécules cibles*

L'analyse rétrosynthétique de ce type de molécules, fait apparaître comme voie de synthèse possible une réaction classique de Wittig. Pour appliquer cette méthodologie de synthèse, il nous a fallu d'abord préparer les différents sels de phosphonium.

## II. Préparation des précurseurs

### 1) Synthèse d'hexafluorophosphate de 4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-dithioluim $A_4$ et $B_4$ :

Les sels de dithiolium **$A_4$ et $B_4$** ont été synthétisés en plusieurs étapes selon la séquence réactionnelle suivante :

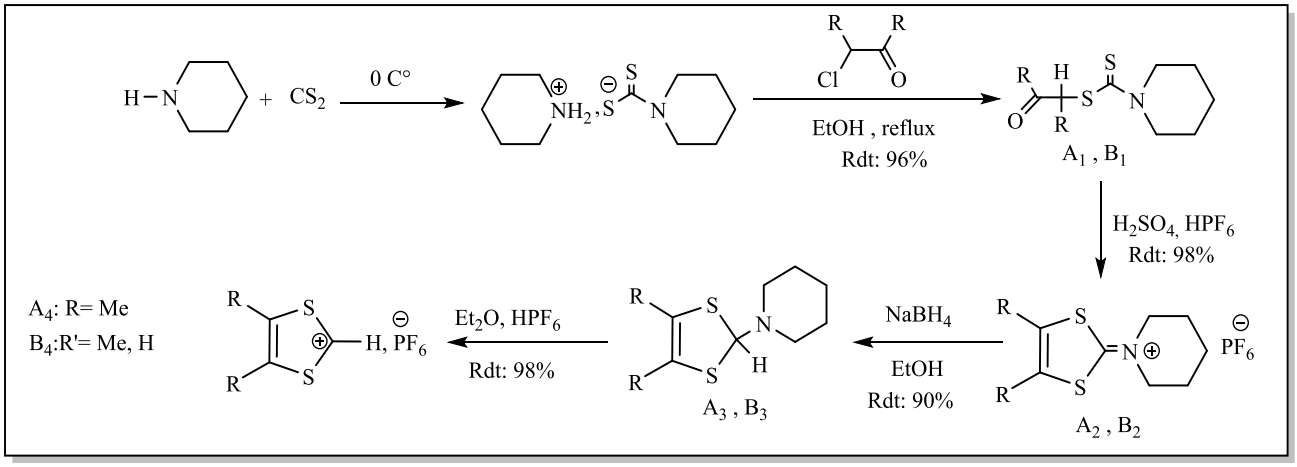
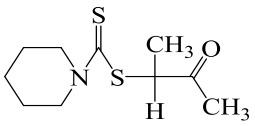



***Schéma (II-9)** : synthèse des sels de dithiolium **$A_4$** et **$B_4$***

La réaction du disulfure de carbone sur la pipéridine à 0°C conduit à la formation du pipéridinodithiocarbamate de pipéridinium qui réagit sur la chlorocétone approprié dans l'éthanol à reflux pour donner le pipéridinodithiocarbamate **$A_1$** et **$B_1$**. Ces derniers ont ensuite cyclisés par action de l'acide sulfurique concentré à 0°C et l'hydrogénosulfate ainsi obtenu est immédiatement transformé en hexafluorophosphate par addition goutte à goutte de l'acide hexaflurophosphorique. Les sels d'imminium **$A_2$** et **$B_2$ [6]** résultants sont d'abord réduit par le borohydrure de sodium en suspension dans l'éthanol à 0°C et les composés huileux **$A_3$** et **$B_3$** ainsi obtenu est désaminé par l'acide hexaflurophosphorique en solution à 0°C dans l'éther pour donner les sels de dithiolium **$A_4$** et **$B_4$ [7]** attendus sous forme d'une poudre avec des bons rendements (Rdt : 88-90%).

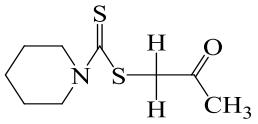
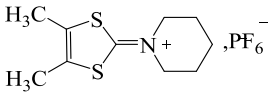
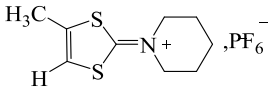
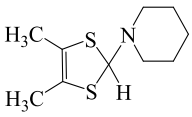
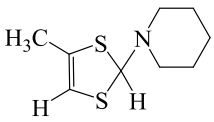
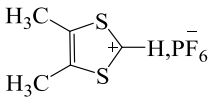
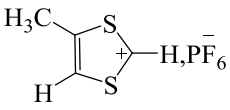
Les résultats obtenus au cours de ces synthèses sont résumé dans le tableau suivant.

***Tableau (II-1)** : caractéristique des précursseurs **$A_1$, $B_1$, $A_2$, $B_2$, $A_3$, $B_3$, $A_4$, $B_4$***

| Composé | Aspect | Rendement % |
|---|---|---|
| **$A_1$**  | Poudre beige | 90 |

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

[7] (a) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett*. **1976**, 41, 3695. (b) K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, Bull. *Chem. Soc. Jpn*. **1978**, 51, 2674.

| | | |
|---|---|---|
| **B1**  | Poudre beige | 85 |
| **A2**  | Poudre beige | 76 |
| **B2**  | Poudre beige | 67 |
| **A3**  | Huile jaune | 97 |
| **B3**  | Huile jaune | 96 |
| **A4**  | Poudre blanche | 88 |
| **B4**  | Poudre blanche | 90 |

2) **Hexafluorophosphate de 4,5diméthyl-1,3-dithiol-2-yl-triphénylphosphonium**

Le traitement des sels de dithiolium **A4** et **B4** par 1.01 équivalant de triphénylphosphine conduit respectivement, après 12 heures d'agitation, à la formation des sels de phosphonium **A5** et **B5** sous forme d'une poudre rose claire.

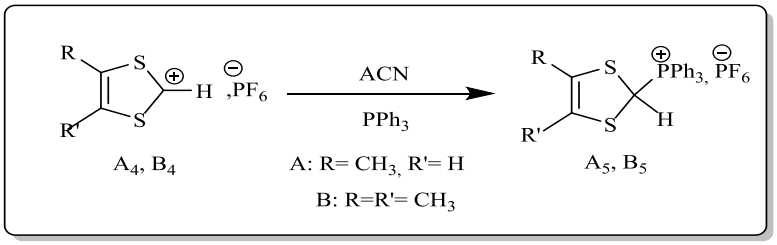
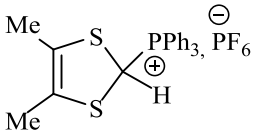
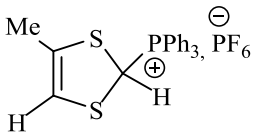



***Schéma (II-10)** : synthèse du sel de phosphonium*

Les résultats obtenus lors de cette synthèse sont regroupés dans le tableau suivant.

***Tableau (II-2)** : caractéristique des **$A_5$, $B_5$***

| composés | Aspect | Rendement % |
|---|---|---|
|  | **Poudre rose claire** | **50** |
|  | **Poudre rose claire** | **52** |

## III. Synthèse des molécules cible

Ayant désormais à notre disposition les sels de phosphonium et les différents précurseurs porteurs de deux fonctions aldéhyde, nous avons entrepris la synthèse des nouveaux ex-TTF cibles.

L'accès à nos molécules cibles consiste à former une double liaison (C=C), entre l'unité 1.3-dithiole et les deux fonctions aldéhydes par une réaction de Wittig. Pour cela, nous avons suivi, les conditions opératoires proposées dans la thèse de Zitouni **[8]**.

Comme le montre le schéma ci-dessous, nous avons réalisé une double condensation de Wittig entre les sels de triphénylphosphonium **$A_4$** et **$B_4$** et la 2,9-diformyle-1,10-phénanthroline, en présence de la triéthylamine comme base.

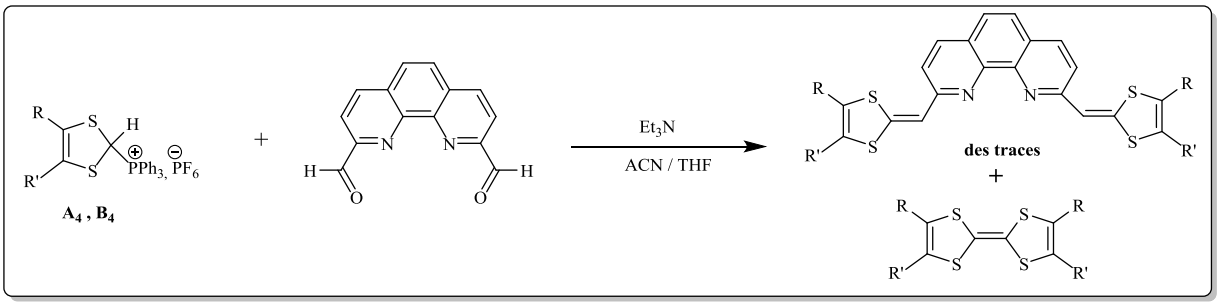



***Schéma (II-11)** : synthèse des Ex-TTF **$A_6$, $B_6$** (1ère méthode)*

Le sel de phosphonium **$A_4$** et **$B_4$** est dissout dans un mélange de THF/ ACN, puis traité par dix équivalent (10éq) de $Et_3N$ à température ambiante, ensuite un demi équivalent (0.5éq)

[8] Amel ZITOUNI thèse de doctorat de l'université des frères Mentouri Constantine I, **2018**

et la 2,9-diformyle-1,10-phénanthroline dans le THF est ajouté goutte à goutte dans une période d'une demi-heure.

La progression de la réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM), L'analyse du brut réactionnel indique la présence de deux taches dont l'une correspond au produit désiré et l'autre au DMTTF dans le cas du sel **$A_4$** et TMTTF dans le cas du sel **$B_4$**.

Afin de remédier à ce problème de réactivité, nous avons envisagé de changer les conditions opératoires. Pour cela la réaction a été réalisé à basse température (-50°C) et nous avons utilisé le *t*-BuOK comme base.

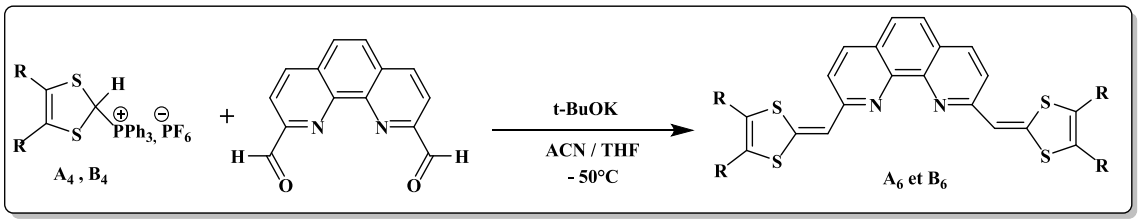



***Schéma (II-12)** : synthèse des Ex-TTF **$A_6$**, **$B_6$** (2ème méthode)*

La 2,9-diformyle-1,10-phénanthroline, en solution dans le THF, est additionné à l'ylure du sel de phosphonium généré *in situ* à -50°C par action d'une base forte comme le tertiobutylate de potassium (*t*-BuOK). La solution est agitée pendant que la température remonte progressivement à l'ambiante. La progression de la réaction est suivie chromatographie sur couche mince (CCM), et finie au bout d'une nuit.

Après traitement du brut de réaction, une recristallisation dans un mélange éther de pétrole/dichlorométhane donne les Ex-TTF attendus ***$A_6$***, ***$B_6$*** sous forme d'une poudre rouge avec un modeste rendement (30-40%).

Dans la même série des réactions, en utilisant les mêmes conditions opératoires que précédemment, on a pu synthétiser deux autres nouveaux Ex-TTF : Bis (4-méthyl)-2.2'-bipyridine ***$A_7$*** et Bis (4,5-diméthyl)-2.2'-bipyridine ***$B_7$***, à partir de 6.6'-diformyl-2.2'-bipyridine et les sels de phosphonium ***$A_4$***, ***$B_4$***.

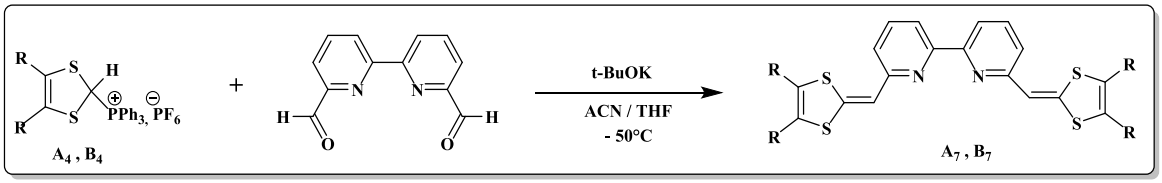
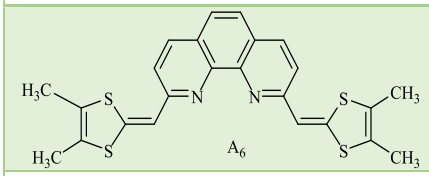
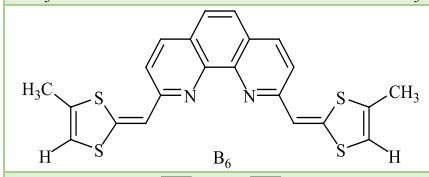
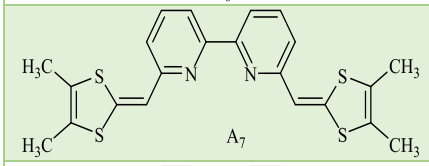
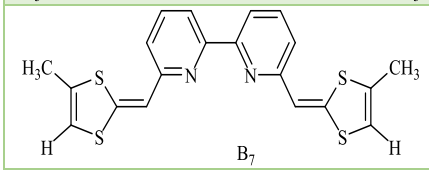



***Schéma (II-13)** : synthèse des Ex-TTF **$A_7$**, **$B_7$** (2ème méthode)*

Les composés désirés sont obtenus après recristallisation dans un mélange DCM/éther de pétrole, sous forme d'une poudre jaune avec de rendements de 23 à 30%.

Les résultats obtenus lors de ces synthèses sont consignés dans le tableau suivant (*Tableau II-3*).

***Tableau( II-3)**: Tableau récapitulant les molécules synthétisées*

| Composé | Aspect | Rendement % |
|---|---|---|
|  $A_6$ | Poudre rouge | 34 |
|  $B_6$ | Poudre rouge | 40 |
|  $A_7$ | Poudre jaune | 23 |
|  $B_7$ | Poudre jaune | 30 |

## IV. Étude par spectroscopie UV-Visible

Une méthode d'analyse de choix pour enregistrais les transitions électroniques d'un système conjugué est la spectroscopie d'absorption UV-Visible. Pour cela nous avons étudié les propriétés optiques de nos Ex-TTF par la spectroscopie UV-visible.

- *Ex-TTF avec la phénanthroline comme lien espaceur :*

Les spectres ont été mesurés à température ambiante dans le dichlorométhane avec une concentration de $2.10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ en composé. La Figure suivante montre la superposition des spectres d'absorption normalisés.

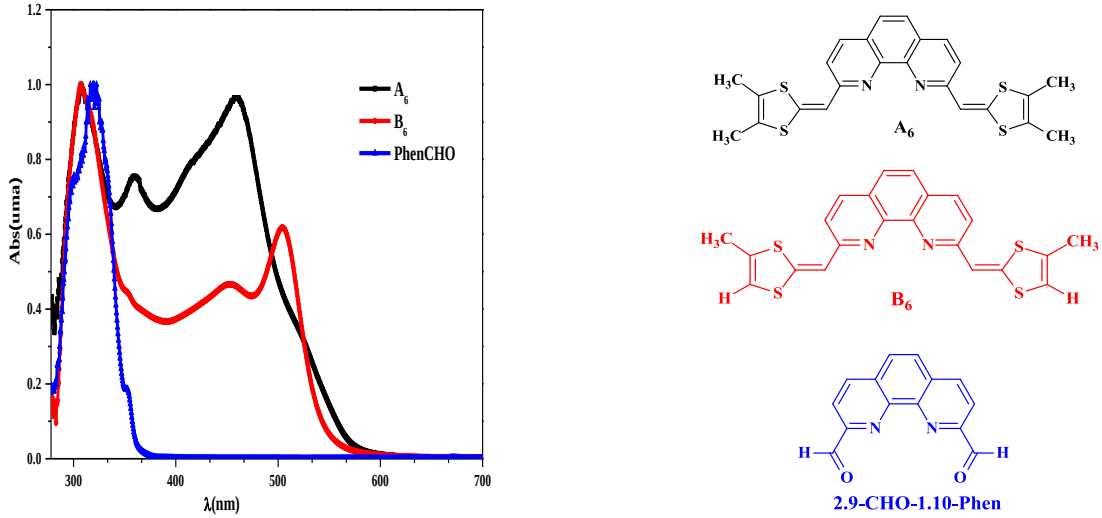



***Figure (II-1)*** *: spectre d'absorption UV-Visible des ex-TTF* ***A6, B6***

L'ajout de la phénanthroline entre les 1.3-dithiol peut fortement modifier les propriétés électroniques. Ce type de composés absorbent presque dans toute la région de l'ultraviolet et le visible (λ~300-600 nm). La comparaison du spectre des ex-TTF avec celui de la phénanthroline dialdéhyde indique clairement l'apparition de deux nouvelles bandes. Les spectres d'absorption UV-visible des deux ligands ***A6*** et ***B6*** sont comparables et présentent principalement une bande d'absorption caractéristique des dérivés ex-TTF au tour de λ= 359 nm. Une autre bande d'absorption attribuable à une transition électronique de type π-π* entre λ= 457 et λ= 507 nm.

- *Ex-TTF avec la bipyridine comme lien espaceur :*

Nous avons également effectué l'enregistrement du spectre d'absorption UV-Visible de deux Ex-TTF ***A7*** et ***B7*** (concentration $5*10^{-6}$ M) dans les mêmes conditions que précédemment et sont regroupés ci-dessous :

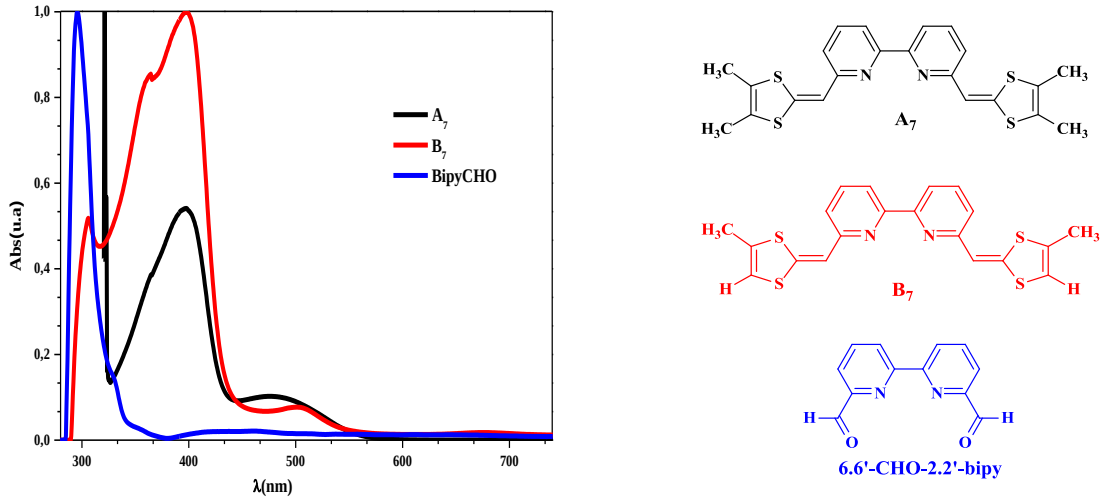


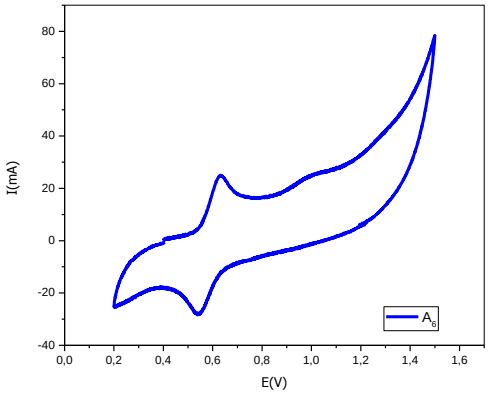

***Figure (II-2)*** *: spectre d'absorption UV-Visible des ex-TTF* ***A7, B7***

Cette étude révèle que les deux composés ***A7*** et ***B7*** présentent un maxima d'absorption à 391 nm pour le composé ***A7*** et à λ=396 nm et une faible bande d'absorption autour de λ= 491 nm observée pour les deux Ex-TTF

## V. Propriétés électrochimiques

Afin de contrôler les propriétés électrochimiques de nos Ex-TTF, des études de voltammètrie cyclique ont été effectuées, avec une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$, dans le dichlorométhane et en présence d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ($TBAPF_6$) ($10^{-1}$ M) comme électrolyte support. L'électrode de référence est en calomel saturé (ECS), l'électrode de travail et la contre-électrode sont en platine.

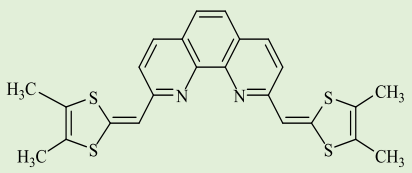
Comme attendu, une seule vague d'oxydation réversible à deux électrons est observée pour l'ensemble des Ex-TTF préparés (figure (II-4)).

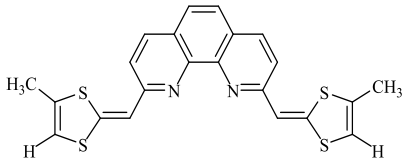
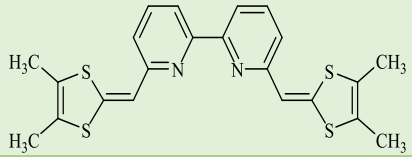
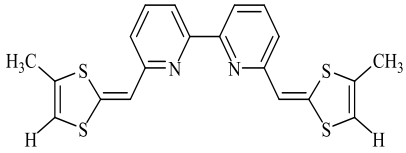
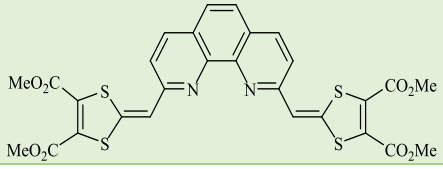
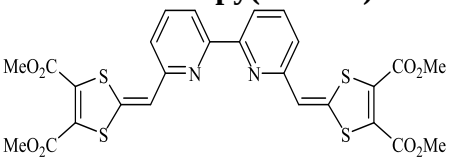
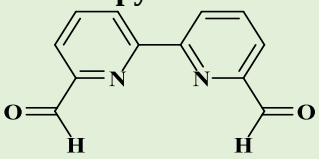
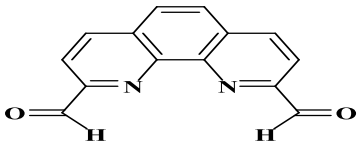



***Figure(II-3)** : Voltamogramme du composé **A6** (C = $10^{-3}$M $CH_2Cl_2$, 0,1M $NBu_4PF_6$, 100mV, Pt)*

Les valeurs des potentiels d'oxydation des ex-TTF **A6**, **B6**, **A7** et **B7** ainsi que les valeurs des Ex-TTF porteurs des groupements accepteurs (esters) mesuré dans les mêmes conditions sont reportées dans le tableau suivant :

***Tableau(II-4)** : Potentiels d'oxydation des nouveaux ex-TTF*

| Composé | $E_{ox}$ | $E_{red}$ |
|---|---|---|
| **A6**  | 643 | 534 |

| | | |
|---|---|---|
| **B6**  | 854 | 341 |
| **A7**  | 615 | 567 |
| **B7**  | 805 | 318 |
| **Ex-TTF-Phen(CO2Me)4**  | 1329 | 906 |
| **Ex-TTF-Bipy(CO2Me)4**  | 1168 | 717 |
| **Bipy-CHO**  | 638 | 384 |
| **Phen-CHO**  | 568 | 472 |

Les valeurs de potentiel d'oxydation $E_{ox}$ des composés **A6**, **B6**, **A7** et **B7** montrent une différence notable. Ces observations sont en accord avec les effets électroniques apportés par les substituants situés sur la partie 1.3-dithiol. L'Ex-TTF **A7** apparaît plus facilement oxydable que les composés substitués par des groupements ester électro-attracteurs ($E_{ox}$ **A7** = 615 mV, $E_{ox}$ de Ex-TTF-Bipy($CO_2Me$)$_4$ = 1168 mV) **[8]**. Tandis que, les valeurs des potentiels élevées, peut s'expliquer par la présence d'un transfert de charge entre la moitié TTF donneuse et le ligand azoté accepteur.

Par comparaison entre les ligands (phénanthroline et bipyridine), on constate que les potentiels d'oxydation des Ex-TTF porteurs de la phénanthroline comme lien espaceur (Phen) sont plus élevés que celui des composés porteurs de la bipyridine ce qui traduit par le fort caractère accepteur de la phénanthroline.

## VI. Étude préliminaire des propriétés de complexation des Ex-TTF

Afin d'étudier la complexation des ex-TTF synthétisés avec les cations métalliques, une étude préliminaire de complexation par spectroscopie UV-Visible a été effectuée. En examinant l'évolution des spectres par addition croissent de micro-volumes des solutions métalliques, nous avons réalisé les titrages des solutions dans le dichlorométhane, la concentration est d'ordre de ($5*10^{-5}$ M) avec des solutions métallique à ($2.5*10^{-3}$ M).

*a)* ***Ex-TTF* $A_6$** *(Phénanthroline)*

Le spectre UV-Vis de l'Ex-TTF **$A_6$** présente une bande intense située à λ = 459 nm, une bande à faible intensité à λ = 358 nm suivie d'une autre bande à intensité moyenne à λ = 307 nm.

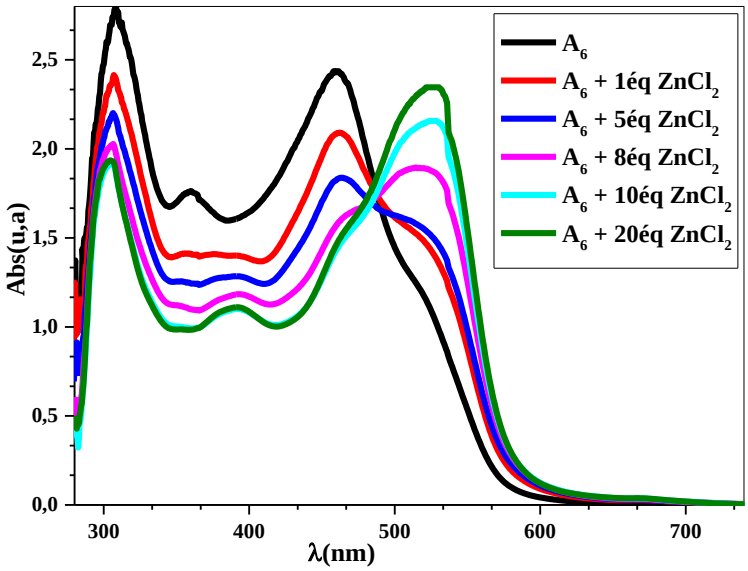



***Figure (II-4)** : Titrage UV-Vis de $A_6$ avec Zn(II)*

Le spectre est modifié dès l'ajout de 1 équivalent de cation $Zn^{2+}$ (*Figure II-4*), cela se traduit par l'apparition d'une bande d'absorption à λ = 528 nm avec par une diminution de l'absorbance des bandes caractéristiques du ligand libre situées dans la région λ ≈ 300-460 nm nous observons également l'apparition d'un point isobestique à λ = 484 nm. Sachant qu'un

point isobestique indique la présence de deux espèces (**$A_6$** et **$A_6.ZnCl_2$**) en équilibre, ce résultat démontre la formation de complexes lors de l'addition du métal.

La figure II-5 illustre l'évolution du spectre UV-Visible de **$A_6$** selon la quantité d'ions $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$ ajoutée (sous forme de chlorure $MCl_2$) et $Zn^{2+}$ sous forme acétate $Zn(OAc)_2$, le spectre du ligand a été ajouté à titre de comparaison.

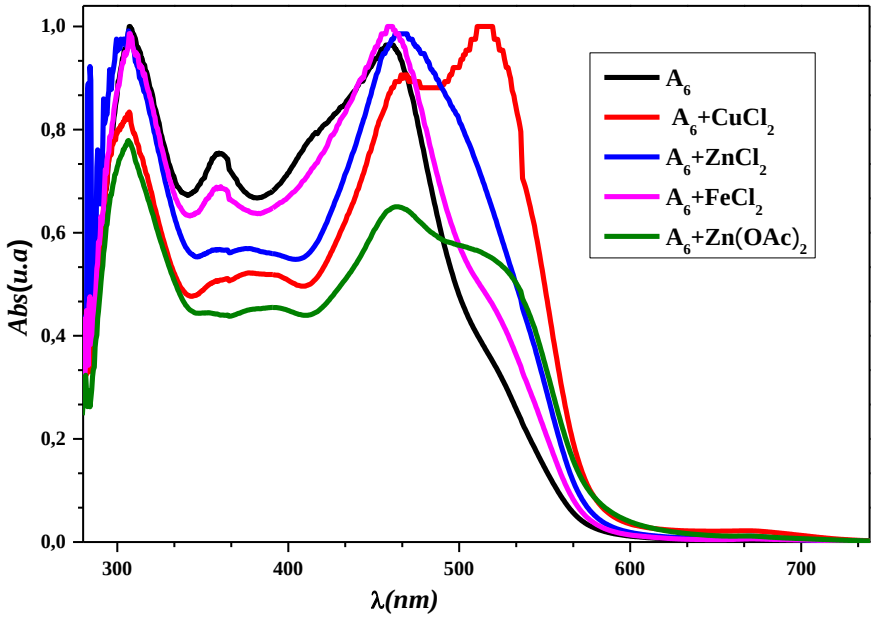



***Figure (II-5)** : spectre UV-Vis des complexes de **$A_6$** et les cations $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$*

Le spectre UV-Vis de l'Ex-TTF **$A_6$** présente une bande intense située à λ = 459 nm, une bande à faible intensité à λ = 358 nm suivie d'une autre bande à intensité moyenne à λ = 307 nm. L'addition d'une quantité du cation métallique sur le ligand **$A_6$** montre des changements variables. Dans le cas du $Fe^{2+}$, la première observation à noter est que le spectre est quasi-identique à celui du ligand libre, ce qui confirme bien que ce ligand ne forme pas de complexe avec le cation $Fe^{2+}$ l'absence du complexe. Pour le cation $Cu^{2+}$, les ajouts provoquent un changement du point de vue de la couleur de la solution du ligand (de l'orangé au jaune) qui est accompagné par l'apparition d'une large bande d'absorption à λ= 516 nm. Nous observons également une diminution de la bande d'absorption située à λ = 358 et un déplacement bathochromique de λ= 11 nm.

Concernant le cation $Zn^{2+}$, deux comportements ont été observés, dans le cas où la quantité du cation ajoutée vienne de forme chlorure le spectre montre une diminution de la bande λ = 358 avec un léger déplacement bathochromique λ=6 nm. Tandis que, la présence de

$Zn^{2+}$ sous la forme acétate dans le ligand provoque une disparition de la bande λ = 358 accompagné par une diminution de l'intensité d'absorption de la bande λ = 459 nm et l'apparition d'un épaulement vers λ = 519 nm. Cela est probablement dû à la différence de coordination dans les deux complexes.

*b)* ***Ex-TTF* B$_7$** *(Bipyridine)*

Préalablement à l'étude de la complexation des Ex-TTF nous avons examiné les propriétés spectroscopiques en ajoutant des quantités croissantes d'un cation métallique à une solution de ***l'Ex-TTF* B$_7$**, comporte dans leur structure la bipyridine, dans le dichlorométhane.

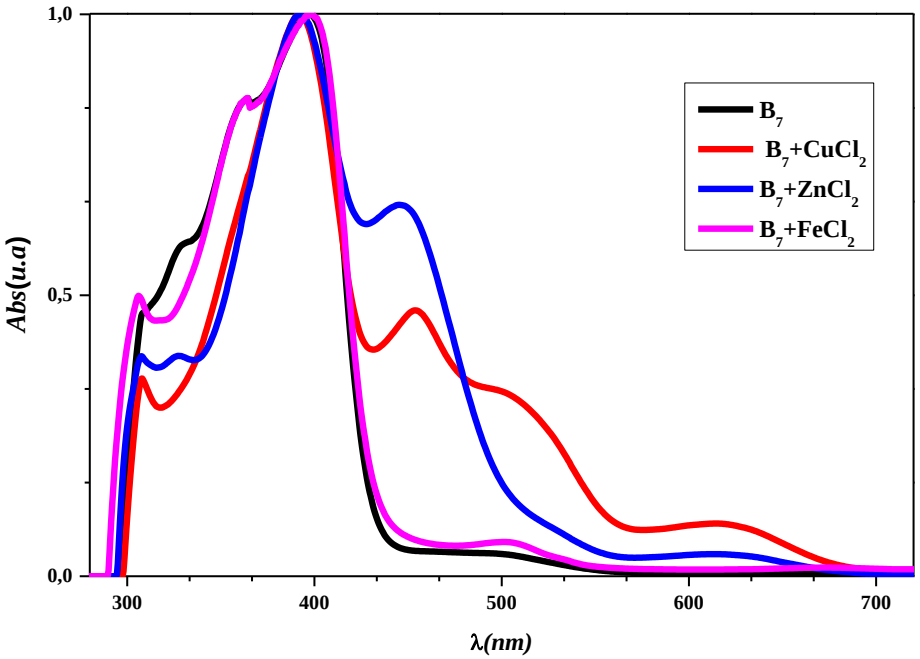



***Figure (II-6)** : spectre UV-Vis des complexes de **B$_7$** et les cations $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Fe^{2+}$*

Le spectre d'absorption du composé **B$_7$** présente une bande d'absorption intense à λ = 395 nm et deux épaulements l'une vers λ = 494 nm et l'autre à λ = 360 nm. Là encore on observe des changements significatifs lors des ajouts de quantités croissantes cation métallique, L'ajout de chlorure de zinc et le chlorure de cuivre provoque l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption autour de λ= 450 nm. On peut aussi noter la présence de deux bandes d'absorption pour le complexe de cuivre Cu-B$_7$ à λ = 510 nm et λ = 623 nm qui sont probablement due au transfert de charge métal-ligand après la complexation.

On a également examiné l'évolution du spectre UV-Visible en présence d'ions Fe (II) dans les mêmes conditions que celles mentionnées plus haut, cependant, le spectre d'absorption ne montre pas de changement lors de l'ajout du cation.

Malheureusement, compte tenu du temps imparti, l'étude de complexation pour le reste des ligands n'a pu être achevée, cela fera l'objet d'un prochain travail.