

Figure 2 - Méthode de Kröhnke pour l'accès à des terpyridines diversement substituées.

Or, de nombreux aldéhydes peuvent être obtenus par transformation de la biomasse. C'est le cas notamment des dérivés du furfural. Ces derniers peuvent être extraits de nombreux coproduits de l'agriculture tels que la bagasse de canne à sucre, les rafles de maïs ou bien la paille [6]. Ainsi, en faisant réagir le furfural avec la 2-acétyl-4-carbéthoxyypyridine (elle-même préparée à partir de la 4-carbéthoxyypyridine), la terpyridine **1** peut être facilement obtenue. Le cycle furane présent en position 4' est alors utilisé comme précurseur d'une fonction acide carboxylique. En effet, l'oxydation en milieu basique aqueux en présence de permanganate de potassium permet de dégrader le cycle furanique et, après traitement, la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine (**2**) est obtenue (figure 3).

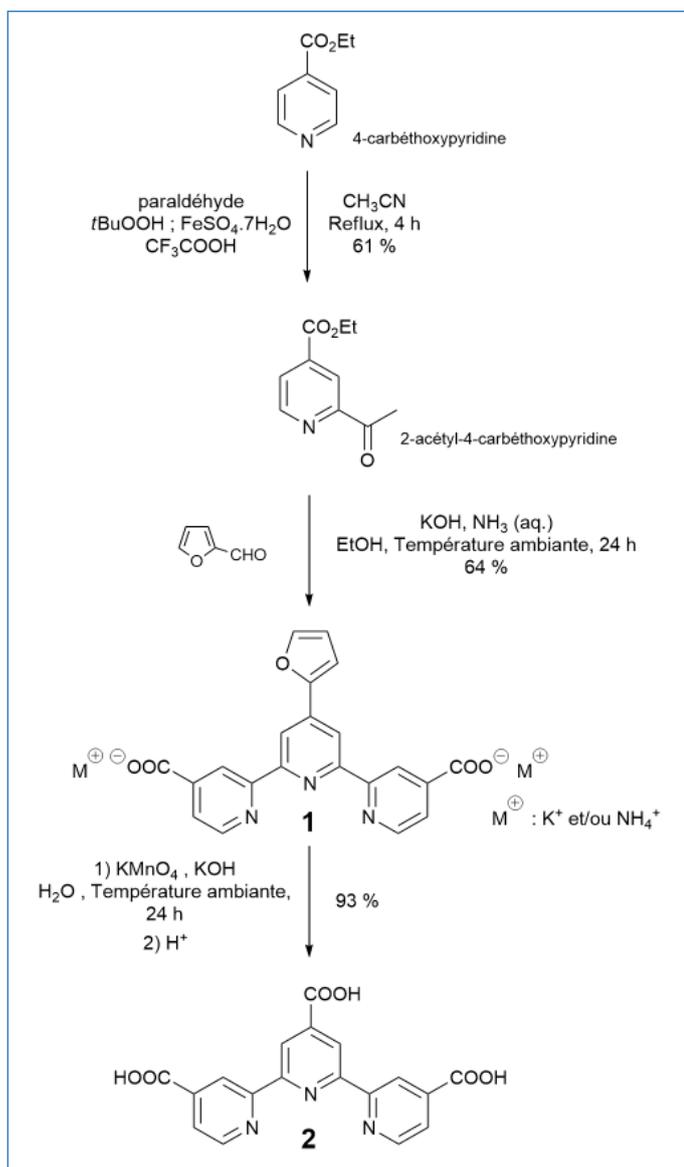


Figure 3 - Voie « furane » d'accès à la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine.

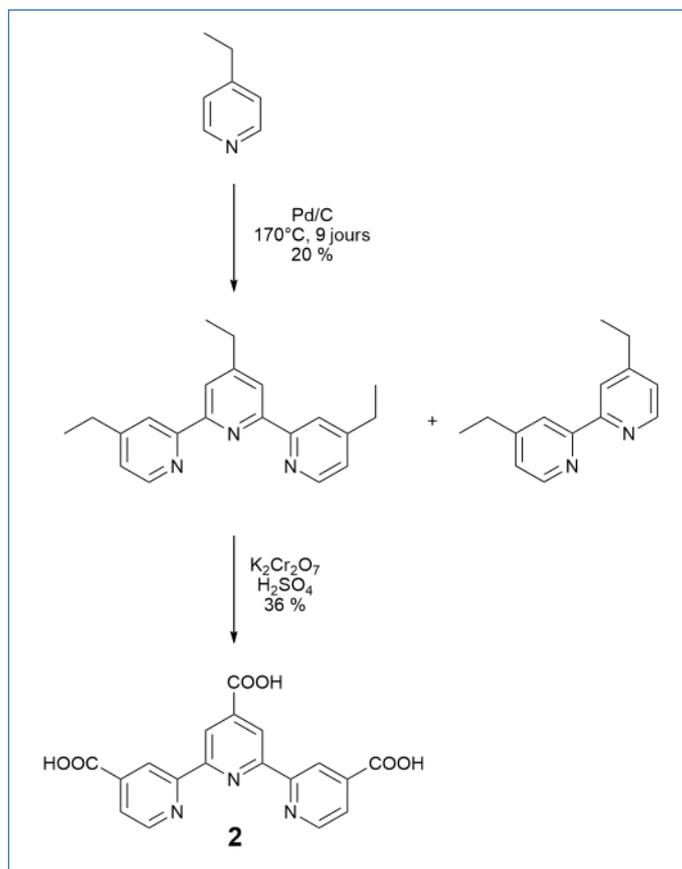


Figure 4 - Voie d'accès originelle à la 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine.

Cette voie « furane » d'accès à la terpyridine **2**, décrite en 2011 [7], présente un certain nombre d'avantages d'un point de vue environnemental lorsqu'elle est comparée à la voie de synthèse originelle décrite à la fin des années 1990 [8] (figure 4).

Tout d'abord, le rendement global est multiplié par environ 5 (36 vs 7). Mais surtout, le  $E_{factor}$  a été divisé par environ 3 (voir tableau). Pour simplifier, cela signifie que cette nouvelle voie de synthèse génère, à quantité égale de substance produite, trois fois moins de déchets que la méthode de synthèse initiale et l'économie d'atomes est supérieure (voir encadré 2). En outre, elle permet de se passer de sels de chrome(VI) cancérigènes et est techniquement plus simple à mettre en œuvre. De plus, et même si la consommation d'énergie n'a pas été mesurée précisément, il ne fait guère de doutes que les conditions opératoires de cette nouvelle méthode (une étape de 4 heures au reflux de l'acétonitrile, puis deux étapes de 24 heures à température ambiante) sont moins énergivores que celles de la méthode originelle, qui nécessite un chauffage à 170 °C pendant neuf jours lors de sa première étape. Ces trois derniers points (entre autres) sont reflétés dans le paramètre « EcoScale » [9] qui est de 19,1 vs 3,61 (voir tableau).

Tableau - Comparaison des paramètres environnementaux des deux voies de synthèse du ligand 2.

	Voie « furane »	Voie originelle
Rendement global (%)	36	7
E factor (g.g <sup>-1</sup> )	106	336
Économie d'atomes (%)	15,0	8,2
EcoScale	19,1	3,6

## Encadré 2

### Quelques paramètres d'évaluation en chimie verte

**E<sub>factor</sub>** : paramètre calculé en faisant le rapport entre la masse des déchets générés au cours de la synthèse et la masse de substance obtenue. Tout ce qui est utilisé au cours du procédé est pris en compte (réactifs, solvants pour la synthèse et l'extraction, phases stationnaires, etc.). Par exemple, un *E<sub>factor</sub>* de 100 signifie que la préparation d'un gramme de substance génère cent grammes de déchets.

**Économie d'atomes** : approche a priori qui consiste à maximiser le nombre d'atomes des réactifs incorporés dans le produit d'intérêt, l'idée sous-jacente étant de minimiser les sous-produits et *in fine* les déchets. L'économie d'atomes d'une réaction se calcule en faisant le rapport entre la masse molaire du produit et les masses molaires des réactifs (pondérées des coefficients stœchiométriques). Elle s'exprime sous forme de pourcentage. Plus ce dernier est élevé, plus la réaction est a priori intéressante.

**EcoScale** : paramètre qui prend en compte différents critères tels que le rendement de la synthèse, les dangers des réactifs, la consommation d'énergie, la technicité des montages... Il se calcule sur une base 100 à laquelle sont retirés des points de pénalités. Plus le « score » est élevé, plus le protocole de synthèse est intéressant d'un point de vue environnemental.

Si on ajoute le fait qu'un des réactifs utilisés (en l'occurrence le furfural) est biosourcé, cette nouvelle méthode coche plusieurs cases parmi les douze principes de la chimie verte [10] :

- éviter la génération de déchets ;
- économie d'atomes ;
- utiliser des réactifs moins dangereux et/ou moins toxiques ;
- limiter les dépenses énergétiques ;
- utiliser des ressources renouvelables plutôt que fossiles.

Si elle est loin d'être parfaite – la quantité de déchets produite reste importante, certains réactifs sont pétrosourcés –, il n'en demeure pas moins que cette nouvelle voie d'accès à la terpyridine **2** représente une nette amélioration d'un point de vue environnemental. La même méthodologie peut être appliquée à la synthèse du ligand **3** [11] (figure 5).

### Application aux cellules photovoltaïques à colorants

Le ligand **2** peut dès lors être utilisé pour la préparation du « black-dye » qui est un complexe de ruthénium (figure 6). C'est un photosensibilisateur (ou colorant) qui, pendant longtemps, a été parmi les plus efficaces dans des dispositifs photovoltaïques de type cellules à colorant (« dye-sensitized solar cells », DSSC) [12]. Dans ce type de dispositif, c'est un matériau fonctionnel constitué de l'association d'un semi-conducteur à large bande interdite (très souvent le dioxyde de titane) et du colorant qui permet de convertir la lumière du soleil en électricité (voir encadré 3). Les groupes carboxylates présents sur le « black-dye » permettent un accrochage covalent sur le dioxyde de titane et d'assurer une bonne

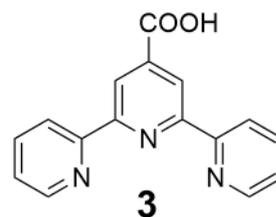


Figure 5 - Structure du ligand 4'-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine (**3**).

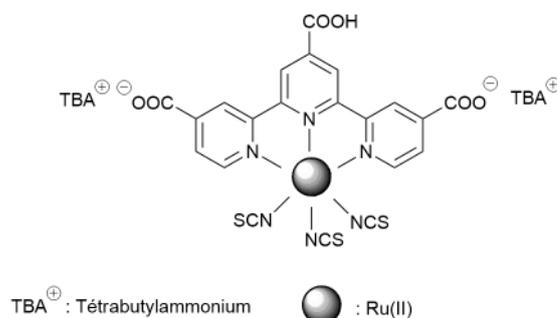


Figure 6 - Structure du « black-dye ».

connexion électronique entre le colorant et le semi-conducteur.

Les cellules DSSC représentent une alternative intéressante aux cellules photovoltaïques à base de silicium, notamment par le fait de leur relative transparence permettant une intégration harmonieuse aux bâtiments et l'exploitation d'espaces (fenêtres, serres par exemple) généralement peu propices à l'installation de cellules au silicium. Et, bien que de nouvelles technologies (cellules à perovskite notamment) apparaissent encore plus prometteuses, les DSSC restent un sujet d'étude en vogue actuellement.

Il est à noter que les ligands **2** et **3**, préparés par cette méthodologie « furane », ont été utilisés dans d'autres applications, parmi lesquelles on peut citer des matériaux conducteurs de protons [13], des complexes pour la thérapie photodynamique [14], la production photocatalytique de dihydrogène [15].

### Valoriser des déchets industriels pour la synthèse de terpyridines

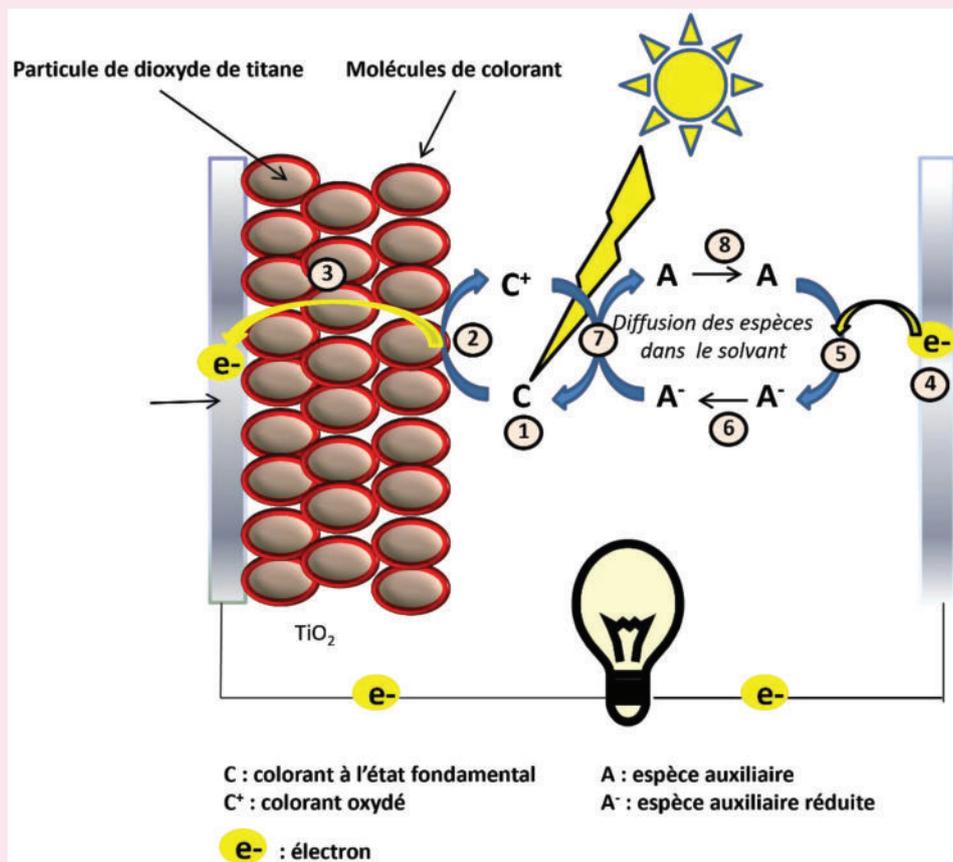
#### Préparation de films minces par électropolymérisation de complexes terpyridine-pyrrole

Les terpyridines fonctionnalisées en position 4' par un hétérocycle pyrrole sont intéressantes de par le fait qu'elles permettent la préparation de matériaux de types métallopolymères sous forme de films minces à la surface d'électrodes. Ceci est

### Encadré 3

#### Principe d'une cellule photovoltaïque DSSC

- 1) Sous l'effet de la lumière, le colorant (noté C) passe dans un état excité.
- 2) Un électron est injecté depuis l'état excité dans la bande de conduction du dioxyde de titane. Ce faisant, C s'oxyde en  $C^+$  à la surface du matériau fonctionnel.
- 3) L'électron est drainé vers le circuit extérieur où il va effectuer son travail électrique.
- 4) L'électron arrive à une contre-électrode.
- 5) Il va réagir avec une espèce auxiliaire A (généralement l'ion  $I^3^-$ ) à la surface de l'électrode dans une réaction de réduction pour générer l'espèce  $A^-$  (généralement  $I^-$ ).
- 6) L'espèce  $A^-$  diffuse dans un électrolyte jusqu'au matériau fonctionnel.
- 7)  $A^-$  réagit avec  $C^+$  suivant la réaction :  $A^- + C^+ \rightarrow A + C$ . Ainsi, le colorant est régénéré.
- 8) L'espèce A diffuse de nouveau vers la contre-électrode, bouclant ainsi le cycle qui peut recommencer.



rendu possible par la propriété qu'ont les pyrroles de pouvoir subir une polymérisation électrochimique. En effet, à partir d'un certain potentiel (variable suivant les fonctions présentes sur le noyau pyrrole), la formation d'un radical cation a lieu. Ce dernier peut alors réagir avec un autre radical cation, créant ainsi une liaison entre deux cycles pyrrole. Après perte de deux protons, le système moléculaire se ré-aromatise, formant ainsi un dimère. La répétition multiple de l'opération permet à la chaîne de polymère de s'allonger. En utilisant un complexe homoleptique (possédant des ligands identiques) porteur de deux pyrroles, tel que le complexe **4** (figure 7), ce mécanisme permet la formation de métallopolymères.

Il a été montré qu'un tel matériau en film mince pouvait être utilisé comme couche active dans un capteur d'ammoniac [16]. Bien que les mécanismes moléculaires responsables de l'action de détection ne soient pas encore élucidés, ces matériaux semblent prometteurs car, d'une part ils fonctionnent à température ambiante, et d'autre part leur fabrication est simple. Dès lors, il pourrait être intéressant de synthétiser de nouveaux complexes semblables au composé **4**, mais fonctionnalisés sur l'atome d'azote du pyrrole. Ainsi, de tels

complexes seraient toujours potentiellement électropolymérisables et la fonctionnalité introduite pourrait être utilisée pour, par exemple, rendre le capteur spécifique à la détection d'un analyte particulier ou pour le rendre plus sélectif. Afin de préparer de tels complexes, il est donc nécessaire d'avoir à disposition des ligands terpyridines *N*-fonctionnalisés sur le pyrrole.

#### Fonctionnalisation de ligands terpyridine-pyrrole

Deux grandes voies d'accès sont actuellement décrites dans la littérature pour préparer de tels ligands [17-18] (figure 8) :

- une réaction de type Kröhnke à partir d'un aldéhyde du pyrrole *N*-fonctionnalisé ;
- une fonctionnalisation directement sur le ligand 4'-(pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine **5** porteur d'un pyrrole par réaction avec un halogénure d'alkyle.

Néanmoins, ces deux approches font appel à des conditions réactionnelles utilisant une base, ce qui les rend incompatibles avec certaines familles fonctionnelles (esters par exemple). *A contrario*, une procédure de *N*-alkylation de pyrrole par réaction d'addition de Michael catalysée par le fluorure de

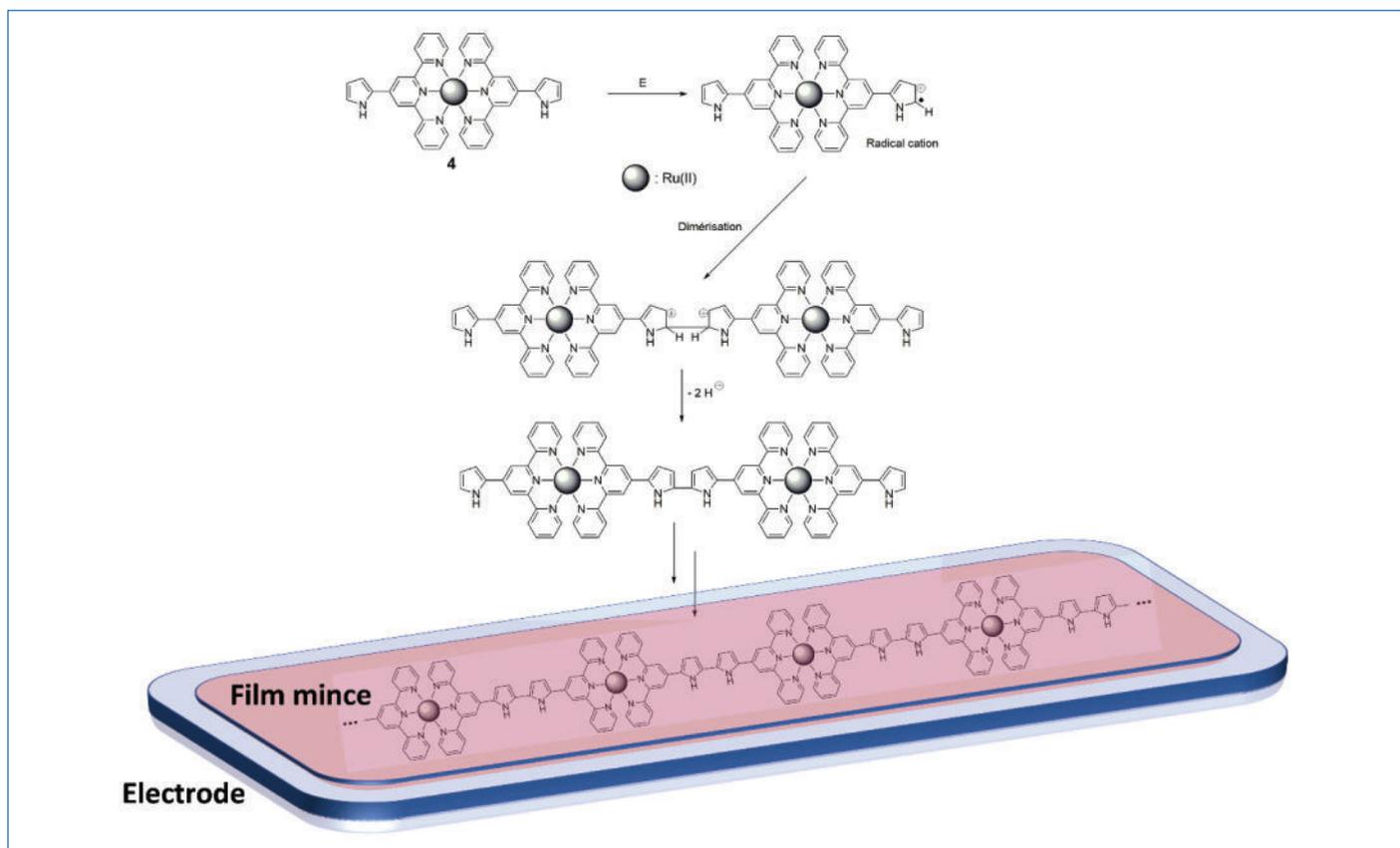


Figure 7 - Principe de l'électropolymérisation de complexes de ruthénium terpyridine à la surface d'électrodes.

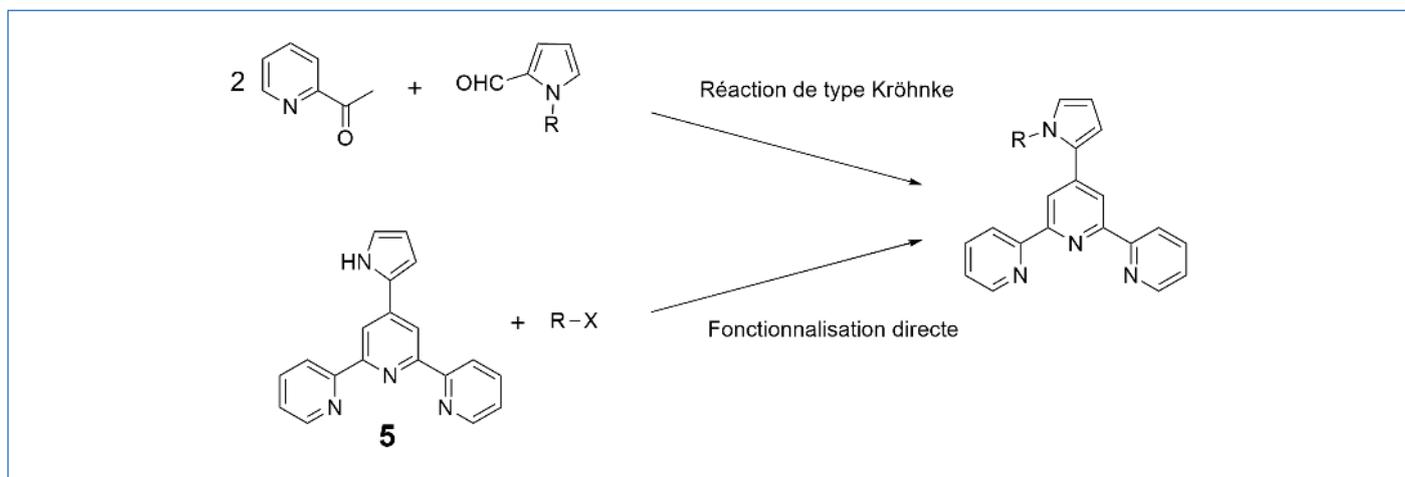


Figure 8 - Voies d'accès à des terpyridines pyrrole N-fonctionnalisées sur le noyau pyrrole.

potassium sur alumine (KF/alumine), tolérant des groupes fonctionnels sensibles aux bases, est décrite [19]. En appliquant cette méthode à la molécule **5** et en utilisant l'acrylonitrile comme accepteur de Michael, il a été possible d'obtenir la terpyridine **6** sans affecter la fonction nitrile [20] (figure 9). Le catalyseur KF/alumine est préparé simplement par adsorption de fluorure de potassium sur de l'alumine [21]. Néanmoins, cette dernière est issue de l'industrie de l'aluminium et sa préparation n'est pas anodine d'un point de vue de l'impact environnemental [22]. En effet, sa fabrication suppose l'extraction du minerai d'aluminium (bauxite) et la transformation de ce dernier. D'où l'idée de substituer l'alumine pure, obtenue industriellement, par une alumine issue de déchets riches en élément aluminium. L'objectif sous-jacent est ici de diminuer la consommation de ressources naturelles par substitution de matière première et d'étudier une potentielle

valorisation de déchets non valorisés actuellement. Ces derniers sont des boues d'hydroxydes issues du traitement d'effluents aqueux industriels contenant de l'aluminium. Afin d'éliminer ce métal avant rejet dans le milieu naturel, l'aluminium dissous (sous forme d'ions  $Al^{3+}$ ) est précipité sous forme d'hydroxyde d'aluminium  $Al(OH)_3$  par traitement basique. L'hydroxyde est alors filtré et un résidu (boue) est ainsi obtenu. Il est bien évidemment riche en aluminium mais, suivant la nature de l'effluent traité, il peut aussi contenir d'autres métaux. Ce déchet est généralement éliminé en centre d'enfouissement technique faute de filière de valorisation économiquement rentable. Comme l'hydroxyde d'aluminium est un précurseur d'alumine, il était donc tout à fait envisageable d'utiliser ces boues d'hydroxyde pour préparer une alumine qui pourra alors être utilisée pour préparer un catalyseur KF/alumine.

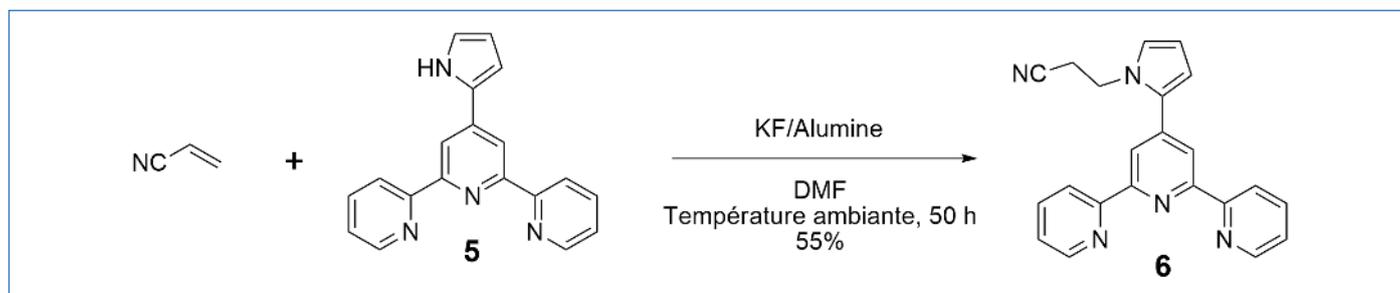


Figure 9 - Synthèse d'une terpyridine fonctionnalisée par addition de Michael.

La préparation de cette alumine issue de déchets consiste simplement en la calcination de la boue d'hydroxyde à 500 °C dans un four à moufle. Le solide ainsi obtenu est alors traité avec du fluorure de potassium de façon tout à fait similaire à celle utilisée pour préparer le catalyseur à partir d'une alumine pure (*vide supra*).

Les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de la synthèse du ligand **6** témoignent d'une relative activité du catalyseur issu de déchets. Néanmoins, le rendement obtenu est plus faible que lors de l'utilisation d'un catalyseur pur. En effet, le rendement de la réaction dans des conditions identiques est limité à 45 % lorsqu'il était de 55 % avec le catalyseur pur. Plusieurs pistes sont envisagées pour expliquer la moindre efficacité, parmi lesquelles une plus faible surface spécifique ou un effet négatif des autres métaux présents dans le déchet. De fait, la surface spécifique du catalyseur obtenu par traitement des déchets est d'environ 4 m<sup>2</sup>/g, soit bien inférieure à celle du catalyseur commercial (mesurée à environ 35 m<sup>2</sup>/g). Quant à la composition chimique, outre de l'alumine, on observe la présence de quantités non négligeables d'espèces du calcium (issues du traitement basique des eaux contaminées) et d'autres métaux. Des études sont en cours pour mieux comprendre les phénomènes impliqués et pour améliorer l'efficacité du catalyseur « déchet-sourcé ». De plus, cette méthodologie de synthèse pourra être appliquée à la préparation de nouveaux ligands terpyridine. Ces travaux ont été menés dans le cadre du projet de recherche FINEAU réunissant partenaires publics et industriels.

### Quelles perspectives ?

Les méthodologies de synthèse susmentionnées permettent de synthétiser de nouveaux ligands terpyridine en se conformant du mieux possible aux principes de la chimie verte. En combinant ces nouveaux ligands avec différents métaux, de nouveaux matériaux fonctionnels peuvent être envisagés. Un intérêt particulier est porté sur les complexes terpyridine pouvant être déposés sous forme de matériaux à la surface d'électrodes. En effet, ces matériaux peuvent trouver des applications dans le domaine des capteurs ou des matériaux électrochromes. Une autre piste envisageable est de s'intéresser à d'autres aldéhydes biosourcés pour étendre encore un peu plus la palette de ligands terpyridine. Enfin, d'autres déchets non valorisés actuellement pourraient être testés dans le domaine de la synthèse de terpyridine. Des essais préliminaires ont montré que l'utilisation de déchets issus de l'héliciculture (élevage et transformation des escargots) permettent de synthétiser des terpyridines !

L'auteur remercie la Région Bourgogne Franche-Comté (projet FINEAU) et l'OSU THETA (BQR 2022) pour leur soutien financier.

- [1] G.T. Morgan, F.H. Burstall, Dehydrogenation of pyridine by anhydrous ferric chloride, *J. Chem. Soc.*, **1932**, p. 20-30.
- [2] U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [3] U.S. Schubert, A. Winter, G.R. Newkome, *Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Sciences Applications*, Wiley-VCH, **2011**.
- [4] R.A. Fallahpour, Synthesis of 4'-substituted-2,2':6',2''-terpyridines, *Synthesis*, **2003**, 2, p. 155-184.
- [5] F. Kröhnke, Synthesis using pyridinium salts. 5. Specific synthesis of pyridines and oligopyridines, *Synthesis*, **1976**, p. 1-24.
- [6] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P.L. Arias, Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: a review, *Catal. Today*, **2014**, 234, p. 42-58.
- [7] J. Dehaut, J. Husson, L. Guyard, A more efficient synthesis of 4,4',4''-tricarboxy-2,2':6',2''-terpyridine, *Green Chem.*, **2011**, 12, p. 3337-40.
- [8] M.K. Nazeeruddin *et al.*, Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, p. 1613-24.
- [9] K. Van Aken, L. Strekowski, L. Patiny, EcoScale, a semi-quantitative tool to select an organic preparation based on economical and ecological parameters, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2006**, 2, art 3.
- [10] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**.
- [11] J. Husson, J. Dehaut, L. Guyard, Preparation of carboxylate derivatives of terpyridine via the furan pathway, *Nat. Protoc.*, **2014**, 9, p. 21-26.
- [12] K. Kalyanasundaram, *Dye-Sensitized Solar Cells*, CRC Press, **2010**.
- [13] F. Kobayashi, T. Hiramatsu, K. Sueyasu, M. Tadokoro, Proton conductive mononuclear hydrogen-bonded cobalt(II) spin crossover complex, *Cryst. Growth Des.*, **2023**, 23, p. 1633-40.
- [14] D. Obitz, K.S. Gkika, M. Heller, T.E. Keyes, N. Metzler-Nolte, A phototoxic thulium complex exhibiting intracellular ROS production upon 630 nm excitation in cancer cells, *Chem. Commun.*, **2023**, 59, p. 1943-46.
- [15] K. Yamauchi, K. Sakai, A tricarboxylated PtCl(terpyridine) derivative exhibiting pH-dependent photocatalytic activity for H<sub>2</sub> evolution from water, *Dalton Trans.*, **2015**, 18, p. 8685-96.
- [16] B. Naidji *et al.*, Terpyridine-based metallopolymer thin films as active layer in ammonia sensor device, *Synth. Met.*, **2016**, 227, p. 214-219.
- [17] J. Husson, L. Guyard, Synthesis of new 4'-(N-alkylpyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridines via N-alkylation of a pyrrole moiety, *Heterocycl. Commun.*, **2015**, 21, p. 199-202.
- [18] T. Klemens *et al.*, Rhenium(I) terpyridine complexes - synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices, *Dalton Trans.*, **2016**, 4, p. 1746-62.
- [19] L. Yang, L.-W. Xu, C.-G. Xia, Highly efficient KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed versatile hetero-Michael addition of nitrogen, oxygen, and sulfur nucleophiles to  $\alpha,\beta$ -ethylenic compounds, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, p. 3279-82.
- [20] J. Husson, 4'-(N-(2-cyanoethyl)pyrrol-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridine, *Molbank*, **2023**, 3, art. M1689.
- [21] J. Yamawaki, T. Kawate, T. Ando, T. Hanafusa, Potassium fluoride on alumina. An efficient solid base for elimination, addition, and condensation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56, p. 1885-86.
- [22] G. Liu, D.B. Müller, Addressing sustainability in the aluminum industry: a critical review of life cycle assessments, *J. Clean. Prod.*, **2012**, 35, p. 108-117.

Jérôme HUSSON,

Enseignant-chercheur, Institut UTINAM, Équipe Matériaux et Surfaces Fonctionnels, Université de Franche-Comté, Besançon.

\* jerome.husson@univ-fcomte.fr