

N° d'ordre :02/2011-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de Doctorat en:

CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par: **M^{elle} BAKHTA SALEHA**

Sujet:

MOLECULES HETEROCYCLIQUES ELECTROACTIVES, DE LA SYNTHÈSE AUX APPLICATIONS

Soutenue publiquement, le 25/01/2011, devant le jury composé de :

M^r M. MOUZALI	Professeur	à L'U.S.T.H.B	Président
M^{me} B. KOLLI	Professeur	à L'U.S.T.H.B	Directeur de thèse
M^{me} D. LORCY	Professeur	à L'Univ. Rennes 1	Co-Directeur de thèse
M^{me} S. DJEBBAR	Professeur	à L'U.S.T.H.B	Examinatrice
M^r S. HACINI	Professeur	à L'Univ. Es-Senia, Oran	Examinateur
M^r A. GOUASMIA	Professeur	à L'Univ. Tebessa	Examinateur

Avant-propos

Ce travail de thèse est proposé dans le cadre d'une collaboration Algéro-Française entre le Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de l'USTHB (LCOA) dirigé par le Professeur Bellara Kolli et le Laboratoire de Matière Condensée et Systèmes Electroactifs, de l'Université de Rennes 1 (MACSE) dirigé par le Professeur Dominique Lorcy.

Difficile de trouver les mots pour transmettre ma reconnaissance au Professeur Bellara Kolli de m'avoir intégrée dans son équipe de recherche, de m'avoir fait confiance à toute épreuve et d'avoir su m'orienter, conseiller et diriger dans mes recherches. Sa rigueur scientifique, sa patience, son courage, sa force du caractère et son intelligence à diriger son équipe constitueront pour moi un exemple que je tacherai de suivre.

Mes vifs remerciements vont au Professeur Dominique Lorcy de m'avoir accueillie dans son laboratoire, d'avoir mis les moyens techniques à ma disposition et d'avoir suivi avec attention et disponibilité mes recherches. Je lui témoigne ma respectueuse considération pour son apport scientifique appréciable et son ouverture d'esprit.

J'exprime mes profonds remerciements au Professeur Mohamed Mouzali (USTHB) d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance

Mes sincères remerciements s'adressent aussi aux Professeurs: Mme. Safia Djebbar (USTHB), Mr. Salih Hacini (Université Es-senia, Oran) et Mr. Abdelkrim Gouasmia (Université de Tebessa) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je présente aussi mes remerciements au Professeur Braham-Youcef Meklati, Directeur du Centre de Recherche en Analyse-Physico-Chimique (CRAPC) de m'avoir permis de bénéficier des stages scientifiques et d'avoir mis à ma disposition les moyens existants dans le centre.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres du laboratoire (LCOA) pour les discussions scientifiques et fructueuses que j'ai eu avec eux. Je cite particulièrement: Mme N. Benamane. Mme S. Bouzroua, Mme Y. Bentarzi, Mr. L. Hammal et Mr R. Kaoua.

Mes remerciements vont également aux membres de l'équipe (MACSE): Mme. Nathalie Bellec et Mr. Michel Guerro pour leur aide précieuse et pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer.

Je ne saurai oublier dans ces remerciements Mr Olivier Jeanin et les membres de l'équipe du centre d'analyse CRMPO (Université de Rennes 1) d'avoir effectué les analyses spectroscopiques de mes échantillons.

Enfin que ma famille et mes amis soient chaleureusement remerciés pour leur présence et leur soutien moral à tout moment.

Sommaire

	Page
Introduction	01
Chapitre1: Généralités sur Les TTF	04
Historique	04
Fonctionnalisation des TTFs	06
Vers des matériaux hybrides organiques-inorganiques	07
Bibliographie	13
Chapitre2: Réactions de couplage de l'acide déhydroacétique et ses dérivés avec les TTF	
I Présentation de nos objectifs	15
II. Rappel bibliographique sur les complexes métalliques impliquant l'acide déhydroacétique en tant que ligand	16
II.1 L'acide dehydroacétique en tant que ligand simple	16
II.2. L'acide dehydroacétique substitué	18
II.3 ligands mixtes (O, N)	19
II.3.1 Les bases de Schiff de l'acide déhydroacétique	19
II.3.2 Autres ligands mixtes (O, N, S,...)	24
a/ Les thiosemicarbazones de DHA	24
b/ Les tridentates et bis-tridentates	26
II.3.3 Les complexes "η"	28
II.4/ Les complexes acétylacétonate de difluorure de bore	28
III Essais de réaction	29
III.1 Synthèse du triméthyl TTF et du TTF carboxaldéhyde	30
III-2 Réaction de couplage entre le TTF carboxaldéhyde et le DHA-H.	30
III.3 Tentative de couplage du tétraméthyl TTF avec le 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone	31
III.4 Synthèse d'une 2-pyrone substituée par un sel de phosphonium	33
III.4.1 Synthèse du sel (A)	34
III.4.1.1 Acétylation de 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone	34
III.4.1.2 Bromation du 6-méthyl-2-oxo-2H-pyran-4-yl acétate et synthèse de son sel phosphonium	35
III.4.2. Synthèse du sel (B)	36
III.4.2.1.bromation de 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone	36
III.4.2.2.Formylation de 4-méthoxy-6-méthyl-2H-pyran-2-one 9	38
III.4.2.3.Réduction de 4-méthoxy-2-oxo-2H-pyran-6-carbaldéhyde 16	39
III.4.2.4.Bromation de 6-(hydroxyméthyl)-4-méthoxy-2H-pyran-2-one 18 et synthèse du sel phosphonium correspondant (B)	39
III.4.3. Synthèse de sel de phosphonium (C)	40
III.5.Couplage entre l'aldéhyde TTF et les sels de phosphonium (A), (B) et (C) par la réaction de Wittig	41
III.5.1.Caractéristiques spectrales	42
Analyse par RMN ¹ H	42
Analyse par RX	42
Analyse par UV	43

III.5.2 Etude électrochimique	45
III.6.Couplage entre le bis TTF carboxaldéhyde et le sel de phosphonium (B)	47
III.6.1.Caractéristiques spectrales	48
Analyse par UV	48
III.6.2.Etude électrochimique	50
IV. Synthèse du ligand hydrazone du DHA	51
V. Synthèse de l'azine de DHA et TTF carboxaldéhyde et de son complexe avec le BF_2	54
Etude par UV	55
Etude électrochimique	56
VI.Synthèse de la diazine de DHA et TTF carboxaldéhyde	57
Analyse par UV	57
Etude électrochimique	58
Conclusion	59
Bibliographie	61
Chapitre 3: Synthèse de ligand pyr-N=N-TTF et sa complexation avec le zinc, molybdène et tungstène	
I. Rappel bibliographique sur les molécules de type Nsp^2 tetrathiafulvalènes	65
I.1 Synthèse de ligands électroactifs contenant un atome d'azote sp^2	65
I.1.1. Pyridine	65
a. Directement attachée au cœur TTF	65
b. Pyridine attachée au cœur TTF avec des groupes espaceurs	67
b.1. Espaceur conjugué	67
b.2. Espaceur non conjugué	68
I.1.2. Dérivés de thiopicoline	70
I.1.3. Ligands chélatants N-N: bipyridine	72
I.1.4. Pyrimidine	73
I.1.5.Autres ligands chélatants, N-N	73
I.2. Synthèse de complexes de ligands électroactifs contenant un atome d'azote sp^2	74
a. Les complexes des mono-pyridino-TTF	74
b. Les complexes bipyridino-TTF	78
II.Synthèse de l'hydrazone et bis hydrazone de TTF	80
III. Synthèse de l'azine de TTF et de la pyridine	81
Etude par UV-Vis	81
Etude électrochimique	82
IV. Synthèse du complexe de zinc	83
V. Synthèse du complexe de Molybdène et tungstène	84
a. Utilisation de l'hexacarbonylmolybdène	84
b. Utilisation de complexes $\text{M}(\text{CO})_4(\text{piperidine})_2$	84
b. 1. Complexe de molybdène	85
b. 2. Complexe de tungstène	86
Etude par UV-vis des trois complexes	88
Etude par voltammétrie cyclique	89
Conclusion	91
Bibliographie	93
Conclusion générale	95
Partie expérimentale	97

Introduction

Depuis la découverte du premier « métal organique » le tétrathiafulvalène-tétracyano-*p*-quinodiméthane (TTF-TCNQ) par Cowan et coll en 1973,¹ les travaux de synthèse dans le domaine des matériaux organiques conducteurs n'ont cessé d'être réalisés. On peut citer, entre autres, la synthèse de complexes organiques présentant une haute conductivité électrique,² la préparation de matériaux supraconducteurs,³ l'élaboration d'édifices supramoléculaires,⁴ ainsi que la synthèse d'un grand nombre de molécules dérivées du TTF.⁵

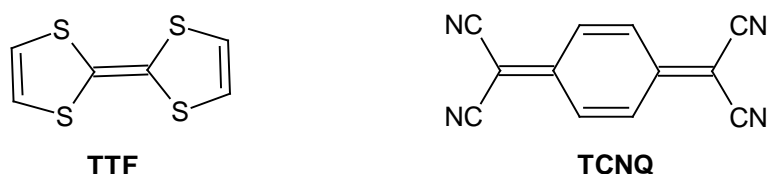


Schéma 1

La synthèse de molécules électro-actives portant une *fonction de coordination* a été fortement développée ces dernières vingt années. Les TTF, la classe la plus importante dans le domaine des matériaux conducteurs et supraconducteurs, a été largement étudiée en tant que ligand électroactif.⁶ L'association des TTF avec des groupements contenant des hétéroatomes est particulièrement intéressante pour la synthèse de complexes électro-actifs originaux contenant un métal de transition. Cet intérêt vient de la possibilité d'une influence réciproque entre la densité électronique du centre métallique et les propriétés électro-donneurs du ligand surtout si celui-ci est directement lié au cœur TTF. Dans cette optique, la fonction de coordination greffée sur le cœur TTF doit être soit directement reliée à celui-ci ou liée à l'aide d'un espaceur conjugué.

Malgré le nombre important de fonctions de coordination greffées sur le cœur TTF, décrit dans la littérature, les systèmes 2-pyrone et l'acide déhydroacétique n'ont jamais été étudiés. L'objectif que nous nous sommes fixé au cours de cette thèse était de greffer, à l'aide d'un espaceur conjugué, ces hétérocycles au cœur TTF et d'étudier leur aptitude à coordiner un métal ou de complexer un fragment difluoroborane. Pour cela, nous avons envisagé deux types d'espaceur conjugué soit un éthylénique, soit un pont azino. Nous avons également étudié l'influence de l'espaceur azino en tant que motif participant à la coordination. Pour cela, *via* cet espaceur, nous avons relié une pyridine au cœur TTF et étudié l'aptitude de ce ligand à coordiner un complexe métallique.

Cette thèse est répartie en trois chapitres, le premier chapitre de nature bibliographique est consacré aux généralités sur le tetrathiafulvalène (TTF) et ses dérivés en tant que molécules électro-actives. Nous retracerons l'histoire non exhaustive de cette molécule à l'aide de quelques exemples.

Nous présentons dans le second chapitre un rappel bibliographique de l'acide déhydroacétique (DHA) en tant que fonction de coordination. Nous développons, par la suite, le couplage de DHA et ses dérivés avec le TTF grâce à la réaction de Wittig. Nous détaillons, en particulier, la réaction de bromation allylique des 2-pyrones, l'étape clé, qui nous a permis la synthèse des sels de phosphonium (intermédiaires nécessaires au déroulement de la réaction de Wittig). Nous décrivons également la synthèse de nouveaux ligands azino-TTF à partir de la fonctionnalisation du DHA par une fonction hydrazone, puis nos essais de complexation avec le bore.

Dans le troisième chapitre, après un rappel bibliographique concernant les TTF ligands contenant un ou plusieurs atomes d'azote sp^2 , nous décrivons la fonctionnalisation du cœur TTF avec un groupement hydrazone qui sert d'attache pour l'introduction de la partie coordonnante du TTF. Pour ce faire, nous avons greffé la pyridine sur le cœur TTF via la fonction azine et nous avons complexé ce nouveau ligand électroactif, pyridine-azino-TTF, avec le zinc, le molybdène et le tungstène et mis en évidence la participation de l'espaceur à la coordination

Au sein de chaque chapitre nous décrivons les propriétés électro-actives, les propriétés optiques et les études structurales des nouvelles molécules synthétisées.

-
- ¹ J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- ² “Molecular Conductors “ Ed P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887.
- ³ F.Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 227.
- ⁴ J. Becher, K. Nielsen, J.O. Jeppesen, L. Ouahab, E.Yagubskii (Eds.), *Organic Conductors, Superconductors And magnets: From synthesis to Molecular electronics*, Kluwer, **2004**, p. 11.
- ⁵ J.-I.Yamada, T. Sugimoto, in: *TTF Chemistry, Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Springer-Verlag, London, **2004**.
- ⁶ D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398.

Chapitre 1: Généralités sur les TTF

Le tetrathiafulvalène (TTF) synthétisé en 1965¹ est un système non aromatique à 14 électrons délocalisés. Il peut s'oxyder à bas potentiel en cation radical puis en dication (schéma 2). Les valeurs du premier et second potentiels d'oxydation mesurées dans le dichlorométhane par rapport à une électrode en calomel saturé sont respectivement: 0.37 V et 0.67 V. Ce potentiel change en substituant un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un groupement donneur ou attracteur d'électrons.

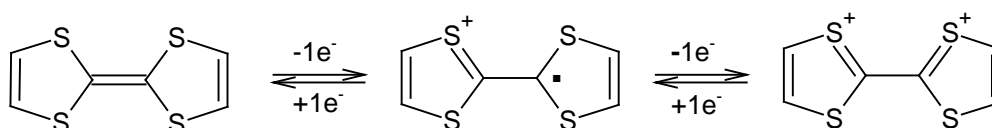


Schéma 2

Contrairement au TTF neutre, les formes oxydées présentent une structure aromatique au sens de Hückel. Cette aromaticité leur permet d'avoir une forme plane alors que la forme neutre présente une structure plane distordue en forme de bateau ou chaise selon la nature des interactions entre les substituants et le cœur TTF dans le cristal.

Le TTF est thermodynamiquement très stable en raison de la contribution des 6 électrons π à l'hétéro-aromaticité du cation 1,3-ditholium. Il est aussi stable chimiquement ce qui lui permet d'être fonctionnalisé.

Historique:

Les molécules organiques ont été pendant longtemps considérées, seulement, comme isolantes. Certaines propriétés physiques particulières comme la conductivité, la supraconductivité, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme ont été des caractéristiques des matériaux inorganiques. Ce n'est qu'en 1954 qu'Akamatsu met en évidence des propriétés de conduction dans un solide organique: le bromure de pérylène. Cette synthèse a été suivie par la synthèse de l'accepteur organique TCNQ qui a permis la réalisation de sels conducteurs. Le premier métal organique est synthétisé en 1973. C'est un sel de transfert de charge $[\text{TTF}]^+[\text{TCNQ}]^-$. Sa conductivité est de 6.10^3 S.cm^{-1} à 54 K. Celle du cuivre est de 6.10^7 S.cm^{-1} . La conductivité dans ce genre de système est assurée par un transfert d'électrons entre le donneur (TTF) et l'accepteur (TCNQ) et par un empilement colonnaire séparé formé de colonnes juxtaposées de donneurs et d'accepteurs (schéma3).

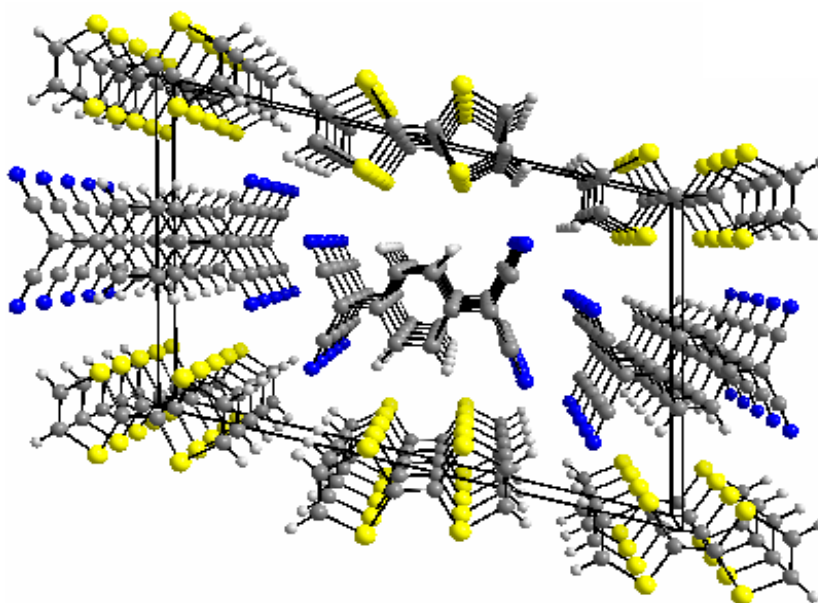


Schéma 3: structure cristalline de TTF-TCNQ

La supraconductivité est découverte en 1979 par Ribault, Jérôme et Mazaud dans le composé moléculaire $(\text{TM-TSF})_2\text{PF}_6$ appelé sel de Bechgaard du nom chimiste Danois qui l'a synthétisé. Les sels de Bechgaard ont une formule générale de $(\text{TM})_2\text{X}$ où TM est une molécule plane capable de céder les électrons et X un ion chargé négativement assurant la neutralité du sel. En fonction de son volume et de sa géométrie, le contre ion peut influencer la régularité et le type d'empilement des donneurs d'où son pouvoir de modifier les propriétés de conduction du système. TM peut être une molécule tétraméthyl-tétraselefulvalène ou tétraméthyl-tétrathiafulvalène. Les molécules TM s'empilent les unes au-dessus des autres formant des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques X: Br^- , PF_6^- , ClO_4^- , C'est le recouvrement entre nuages électroniques de molécules voisines suivant l'axe d'empilement qui permet la délocalisation des charges et justifie l'appellation de conducteur organique (shéma 5).

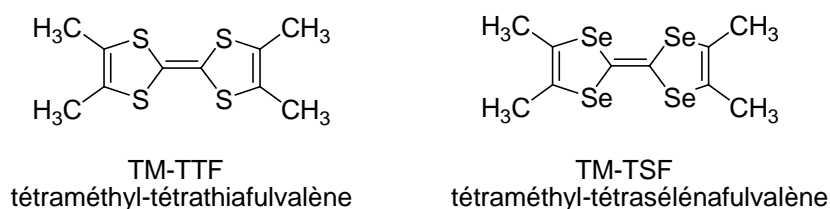


Schéma 4: les deux TM dans les sels de Bechgaard

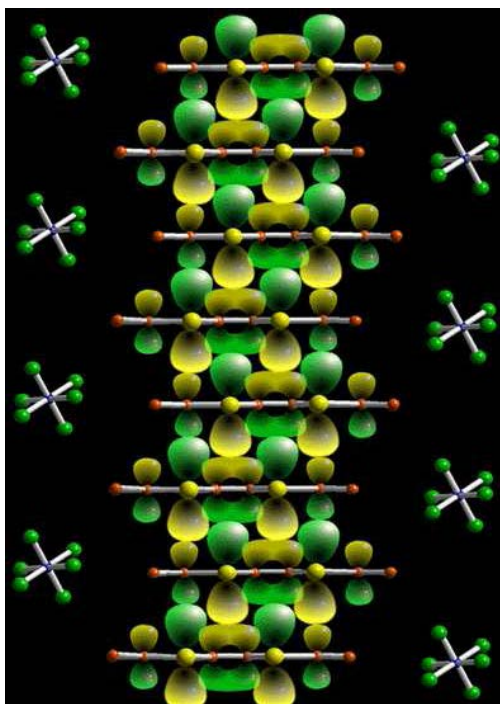


Schéma 5: recouvrement du (TM-TSF)₂ PF₆

Notons enfin que dans les sels de Bechgaard, la charge des molécules est assurée chimiquement par une réaction d'oxydoréduction générant le cation organique et l'anion inorganique. Depuis cette découverte la synthèse de nouveaux matériaux conducteurs et supraconducteurs n'a pas cessé jusqu'à nos jours.

En plus de leurs utilisations comme conducteurs, les TTF ont également été utilisés depuis une vingtaine d'années comme navettes moléculaires², matériaux en optique non linéaire³, composés organiques ferromagnétiques⁴ polymères conducteurs et films de Langmuir-Blodgett.⁵

Fonctionnalisation des TTFs:

De tous les objectifs de la recherche dans le domaine des TTF, l'augmentation de la conductivité électrique reste la plus convoitée. La modification du squelette TTF dans un complexe de transfert de charge est l'une des méthodes utilisées afin d'accéder à la bidimensionnalité (facteur important pour une conductivité élevée à basse température). Parmi les modifications, on cite le remplacement de l'atome de soufre par des atomes de sélénium ou de tellure, augmentation du nombre d'hétéroatomes dans le donneur π et l'introduction d'une dissymétrie.

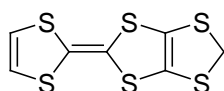


Schéma 6: Exemple de l'introduction d'une dissymétrie

Comme le phénomène de conduction dans une molécule organique est lié au recouvrement orbitalaire intermoléculaire, d'autres stratégies de synthèse sont développées, à savoir: la fonctionnalisation par des groupements permettant la formation des liaisons hydrogène fonction alcool, fonction thioamide,...)⁶, la synthèse d'analogues de TTF incorporant des espaceurs π conjugués entre les unités 1,3-dithiole⁷ et la synthèse de dimères de TTF pontés.⁸

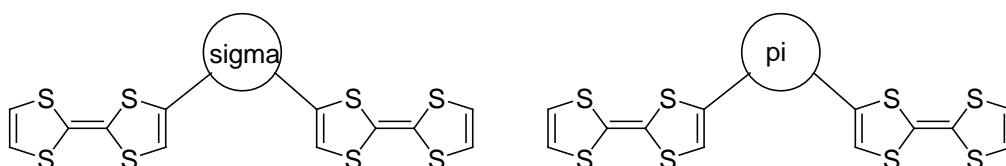


Schéma 7: dimères de TTF pontés

Matériaux hybrides organiques-inorganiques:

Afin d'aboutir à de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques pouvant posséder des propriétés multiples comme la conductivité et le magnétisme, de nombreux travaux de fonctionnalisation du cœur TTF avec des substituants lui permettant des complexations avec des métaux de transition ont été rapportés dans la littérature. Deux stratégies ont été élaborées pour synthétiser de tels complexes:

Première stratégie:

La chélation des fragments métalliques sur des tétrathiafulvalènes tétrathiolate (TTFS₄²⁻) ou dithiolate (TTFS₂⁴⁻) via des liaisons σ

Les TTFS₄²⁻ et TTFS₂⁴⁻ sont synthétisés à partir des voies décrites dans le schéma 8.⁹ M. Engler et al furent les premiers à s'intéresser à ces composés. Ils synthétisent les premiers métallopolymères en associant le TTFS₄²⁻ avec les sels de métaux de transitions de type ML_n¹⁰ selon le schéma 9.

Quelques années plus tard, l'utilisation de TTF dithiolates comme précurseurs a permis le développement d'une nouvelle classe de complexes dithiolènes de métaux de transition (Ni¹¹, Cu¹², Pt¹³, Pd¹⁴, Co¹⁵, Au¹⁶, Ti¹⁷) conducteurs qui sont des complexes plan-carrés favorisant l'empilement à l'état solide et par conséquent améliorer la communication électronique intermoléculaire (schéma 8).^{9(b)-(d)}

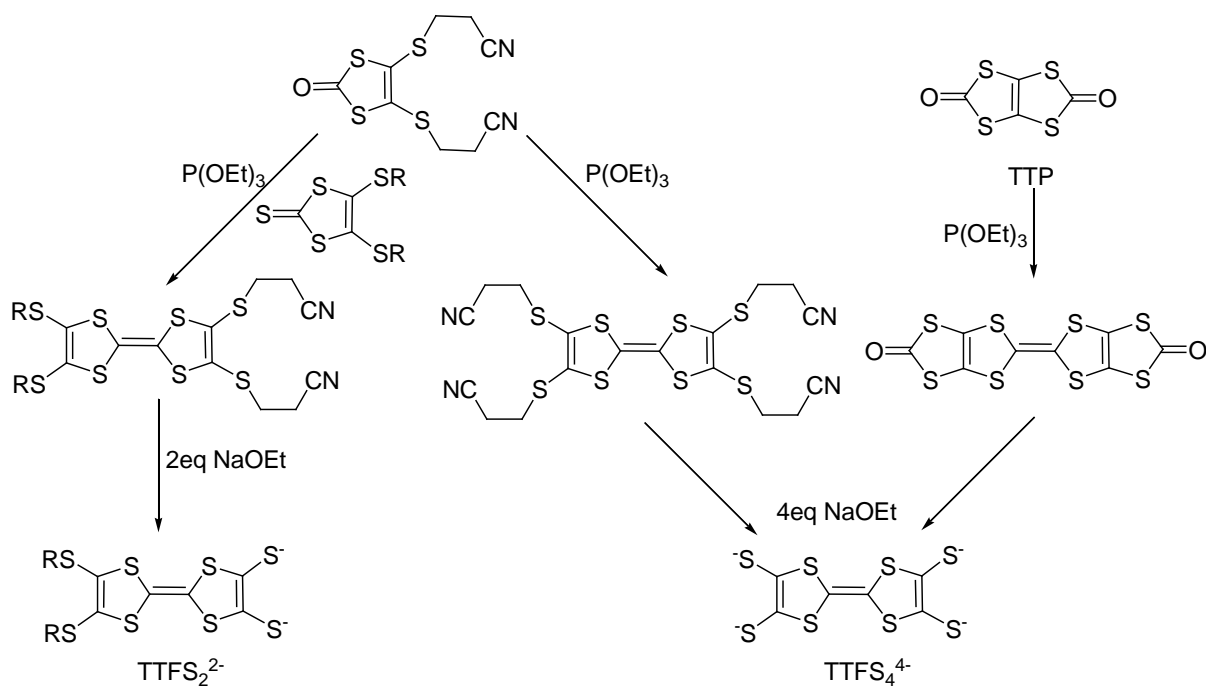


Schéma 8: voies de synthèse de TTFS_4^{2-} et TTFS_2^{4-}

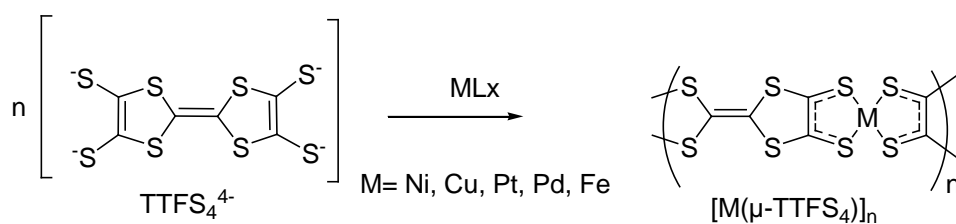


Schéma 9: synthèse de métallopolymères

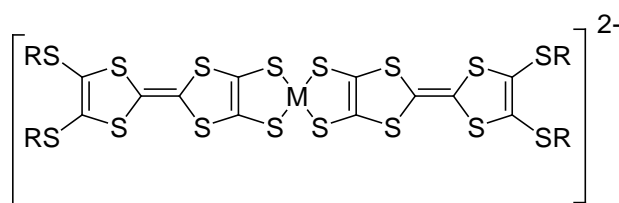


Schéma 10: complexes dithiolènes de métaux de transition

Deuxième stratégie:

La fonctionnalisation du TTF par des groupements thioéthers, acétylacétones, oxazolines, phosphines ou pyridines et l'utilisation des propriétés complexantes de ces substituants.

Par oxydation du tétrakis-méthylthio-tétrathiafulvalène (TMT-TTF) en présence de chlorure de cuivre (II)¹⁸ et de chlorure de fer (III),¹⁹ H. Endres a obtenu des sels radicaux cations [(TMT-TTF)⁺]_n[M]ⁿ⁻ qui présentent une conductivité électrique.

Récemment, des travaux ont porté sur la complexation de fragments métalliques de Ag(I), Cu(I) et Hg(II) sur les fonctions thioéthers.²⁰ Des métallopolymères mono, bi et tridimensionnels arrangés en hélice, zigzag,...ont été également synthétisés en utilisant la capacité de la fonction thioéther à se complexer à divers métaux (Hg(II)²¹, Cu(I)²², Ag(I)²³.

D'autres recherches dans le domaine de la chimie des capteurs ont exploité le potentiel chélatant de la fonction thioether vis-à-vis des cations métalliques en fonctionnalisant des TTF par des thioethers couronnes ou assimilés.²⁴

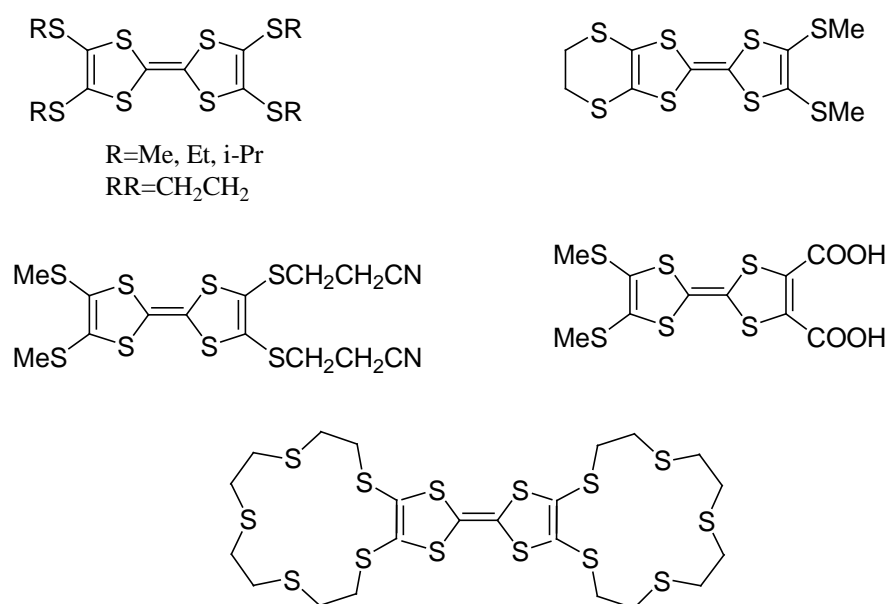


Schéma 11: exemples de dérivés TTF incorporant des groupements thioéthers

Les phosphines et les diphosphines chélatantes sont connues pour stabiliser les complexes de métaux de transition dans divers états d'oxydation.²⁵ Leur intégration au sein de l'unité TTF a permis d'isoler plusieurs complexes moléculaires et polymériques.²⁶

Les TTF phosphorylés peuvent être obtenus à partir de TTFLi_x et x équivalents de Ph_{2-n}PCl_n

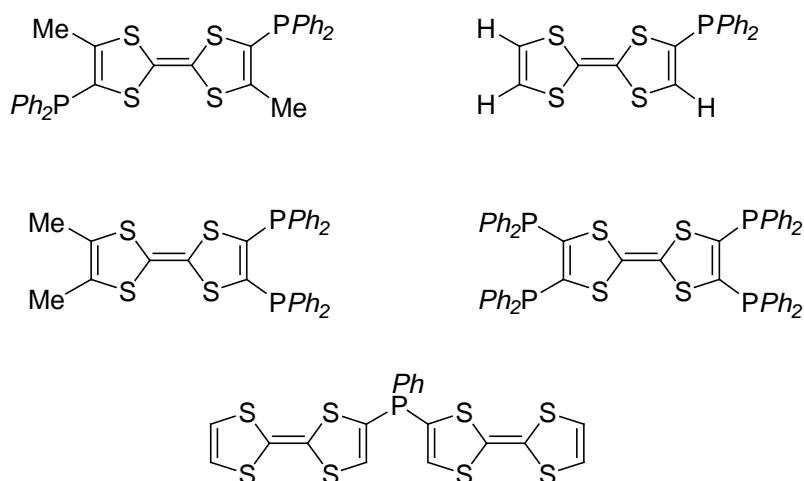


Schéma 12: exemples de dérivés TTF phosphorylés

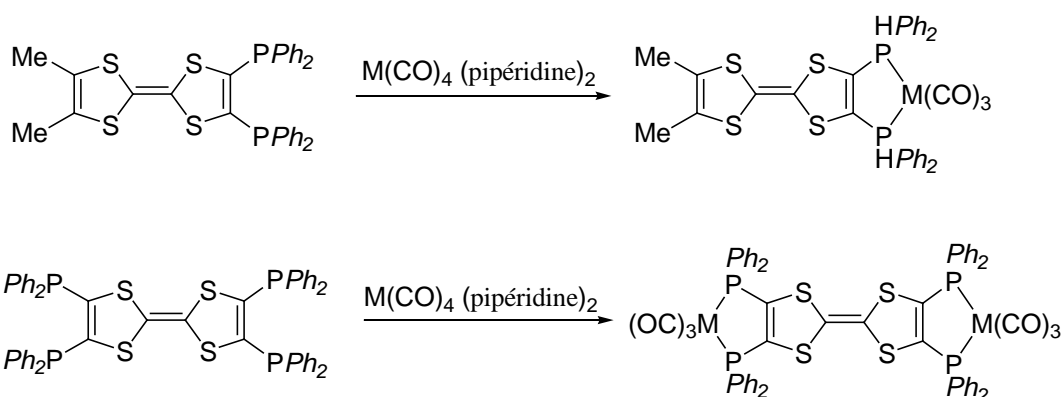


Schéma 13: exemples de réaction de complexation des dérivés TTF phosphorylés

La forme énolate du groupement β -dicétone (l'ion acétylacétone) possède un pouvoir chélatant important. Lorcy et al. ont fonctionnalisé des TTF par des groupements acétylacétone, en faisant réagir le chloroacétylacétone sur un dérivé thiolate de TTF et isolé des complexes de coordination de Zn(II) et Ni(II)²⁷. Les caractéristiques électrochimiques de ces complexes montrent une interaction entre les deux unités TTF reliées par le fragment $M(\text{acac})_2$ traduite par l'apparition de trois vagues d'oxydation sur le voltamogramme. L'oxydation en radicaux cations des deux systèmes électroactifs a lieu de manière séquentielle.

Dai et al.²⁸ ont récemment isolé des complexes du type $M[\text{TTF}(\text{Sacac})]_2$ avec des ions Mn^{+2} et Cu^{+2} . Aucune communication électronique n'est mise en évidence entre les deux unités TTF par voltamétrie cyclique (uniquement deux vagues d'oxydation sur le voltamogramme).

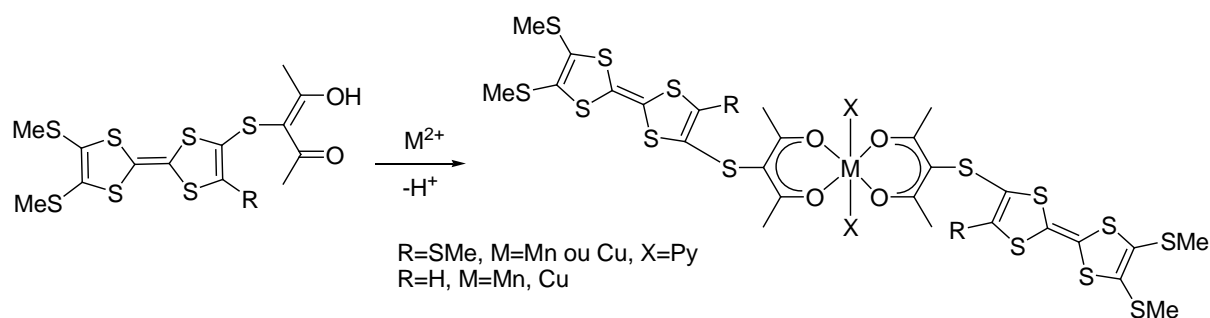


Schéma 14: réaction de formation du complexe $M[\text{TTF}(\text{Sacac})\text{X}]_2$

Récemment, Fourmigué et al ont fonctionnalisé les TTF par une fonction oxazoline qui a permis de synthétiser des complexes paramagnétiques en présence d'ions $\text{Co}(\text{II})$ et $\text{Cu}(\text{II})$.²⁹

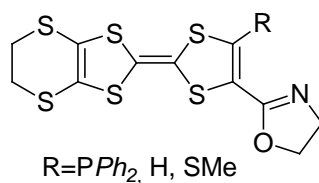


Schéma 15: TTF fonctionnalisé par une fonction oxazoline

De très nombreux travaux ont été consacrés à la synthèse des TTF fonctionnalisés par des groupements pyridine, bipyridine, pyrimidine, ou bien autres ligands chélatants, N-N. Nous résumons dans le chapitre 3 les stratégies utilisées pour de telles fonctionnalisations ainsi que les travaux relatifs à la synthèse des complexes correspondants.

-
- ¹ S.S. Batsanov, Van der Waals Radii of elements, *Inorg. Mater.*, **2001**, *37*, 871.
- ² M. B. Nielsen, C. Lomholt et J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 153.
- ³ R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, M. Gonzalez, N. Martin, J. Segura, J. Orduna, R. Alcalà et B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *10*, 1927.
- ⁴ C. Rovira, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 1723.
- ⁵ D. R. Talham, *Chem. Rev.*, **2004**, *10*, 5479
- ⁶ (a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1481, (b) M. Fourmigué & P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5379.
- ⁷ J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2307.
- ⁸ (a) T. Otsuba, Y. Aso & K. Takimiya. *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 2036. (b) M. Iyoda, M. Hasegawa & Y. Miyake, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5085.
- ⁹ (a) R.R. Schumaker & E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5521. (b). C. Gemmell, J. D. Kilburn, H. Ueck & A. E. Underhill, *Tetrah. Lett.*, **1992**, *33*, 3923. (c) C. Gemmell, G.C. Janairo, J. D. Kilburn, H. Ueck & A. E. Underhill, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1994**, *1*, 2715. (d) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mork & N. Svenstrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2715. (e) N. Svenstrup, K. M. Ramussen, T. K. Hansen & J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809.
- ¹⁰ N. Martinez Rivera, E. M. Engler & R. R. Schumaker, *J. A m. Chem. Soc.*, **1979**, 184.
- ¹¹ (a) N. Le Navor, N. Robertson, T. Weyland, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, M. Svenstrup & J. Becher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 1363. (b) N. Le Navor, N. Robertson, E. Wallace, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, P. N. Bartlett & M. Webster, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 823 (c) W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2004**, *126*,. 466 (d) W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2004**, *126*,. 10518.
- ¹² (a). H. Kobayashi, M. Kumasaki & H. Tanaka, *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1768; (b) H. Tanaka, H. Kobayashi & A. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10002, (c). H. Tanaka, H. Kobayashi & A. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10002.
- ¹³ Nakazono, M. Nakano, H. Tamura & G. Matsubayashi, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2413.
- ¹⁴ (a) W. Suzuki; E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *Chem. Lett*, **2002**, *31*, 936. (b) W. Suzuki; E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *Chem. Lett*, **2003**, *32*, 1106.
- ¹⁵ (a) A. Kobayashi, E. Fujiwara & H. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5245.
- ¹⁶ (a) W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara & H. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 1486. (b) T. Ryowa, M. Nakano, H. Tamura & G. Matsubayashi, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 3532.
- ¹⁷ (a) R. D. Mc Cullough & J. A. Bellot, *Chem. Mater.*, **1994**, *6*, 1396. (b) R. D. Mc. Cullough, J. A. Bellot, A. L. Rheingold & G. Yap, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9913. (c) R. D. Mc Cullough, J. A. Bellot, J. Seth, A. L. Rheingold, G. Yap & D. O. Cowan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 1581. (d) K.-S. Shim, Y.-K. Han, D.-Y. Noh, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2003**, *24*, 235.
- ¹⁸ H. Endres, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42b*, 5.
- ¹⁹ H. Endres, *Acta Cryst.*, **1987**, *C43*, 439.

-
- ²⁰ (a) J. Ramos, C. J. Gomès-Garcia, E. Coronado & P. Delhaès, *Synthetic. Métales*, **1997**, 86, 1807. (b) J. Ramos, V. M. Yartsev, S. Gohlen & P. Delhaès, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1313. (c) L. Wu, J. Dai, M. Munakata, T. Sowa, M. Maekawa & Y. Ohno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3255. (d) W. Lu, Z.-M Yan, J. Dai, Y. Zhang, Q. -Y. Zhu, D. -X Jia & W. -J. Guo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2339.
- ²¹ H. Endres, *Z. Naturforsch.*, **1986**, 41b, 1351.
- ²² (a) M. Munakata, T. Soya, M. Maekawa, A. Hirota & S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 2705. (b) X. Gan, M. Munakata, T. Kuroda- Soya & M. Maekawa, *Bull. Che. Soc. Jpn*, **1994**, 67, 3009. (c) X. Gan, M. Munakata, T. Kuroda- Soya & M. Maekawa, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1343. (d) M. Yamamoto, X. Gan, M. Maekawa, Y. Suenaga & M. Munakata, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 261, 169.
- ²³ C. Jia, D. Zhang, C. -M. Liu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 490.
- ²⁴ (a) N. Robertson, S. Vukojevic, X. Liu, L. J. Yellowlees & S. Parsons, *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3913. (b) B. Johnson, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce & R. Katakly, *J. Chem., Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 189.
- ²⁵ (a) F. L. Wimmer, M. R. Snow & A. M. Bond, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 167. (b) A. M. Bond, R. Colton & J. J. Jackowski, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 274. (c) L. F. Warren, M. A. Bennet, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 3126. (d) A. M. Bond, R. Colton, F. Danils, D. R. Fernando, F. Marken, Y. Nagaosa, R. F. M. Van Steveninck & J. N. Walter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9556.
- ²⁶ (a) N. Avarvari, D. Martin, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 292, 643. (b) N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.*, **2004**, 10, 1300. (c) C. Gouverd, F. Biaso, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, E. Levillain, N. Avarvari, M. Fourmigué, F. X. Sauvage & C. Wartelle, *Phys. Chem., Chem. Phys.* **2005**, 7, 85. (d) J. M. Asara, C. E. Uzelmeier, K. R. Dunbar & J. Allison, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 1833. (e) C. E. Uzelmeier, S. L. Bartley, M. Fourmigué, R. Rogers, G. Grandinetti & K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6706. (f) E. Cerrada, C. Diaz, M. B. Hursthouse, M. Laguna & M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 6, 1104. (g) B. W., Smuker & K. R. Dunbar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 8, 1309. (h) C. E. Uzelmeier, B. W. Smuker, E. W. Reinheimer, M. Shatruk, A. W. O'Neal, M. Fourmigué & K. R. Dunbar, *Dalton Trans*, **2006**, 5229.
- ²⁷ (a) N. Bellec & D. Lorcy, *Tetrah. Lett.*, **2001**, 42, 3189. (b) J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clérac & D. Lorcy, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8740; (c) N. Bellec, J. Massue, T. Roisnel & D. Lorcy, *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, 10, 1172.
- ²⁸ Q.-Z. Zhu, G.-Q. Bian, Y. Zhang, J. Dai, D.-Q. Zhang & W. Lu, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, 359, 2303.
- ²⁹ (a) C. Réthoré, M. Fourmigué & N. Avarari, *Chem. Comm.*, **2004**, 1384. (b) C. Réthoré, M. Fourmigué & N. Avarari, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 10935. (c) C. Réthoré, M. Fourmigué & N. Avarari, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 233.

Chapitre 2:

Réactions de couplage de
l'acide déhydroacétique et ses
dérivés avec les TTF

I Présentation de nos objectifs:

L'acide déhydroacétique (DHA-H) a fait l'objet de nombreuses études au sein du Laboratoire du Professeur B. Kolli.¹ Il a été utilisé comme précurseur pour la synthèse de plusieurs composés hétérocycliques présentant potentiellement une activité biologique tels que les imidazoles, les benzodiazépines, les benzimidazoles, les quinoxalines et les oxazinones.

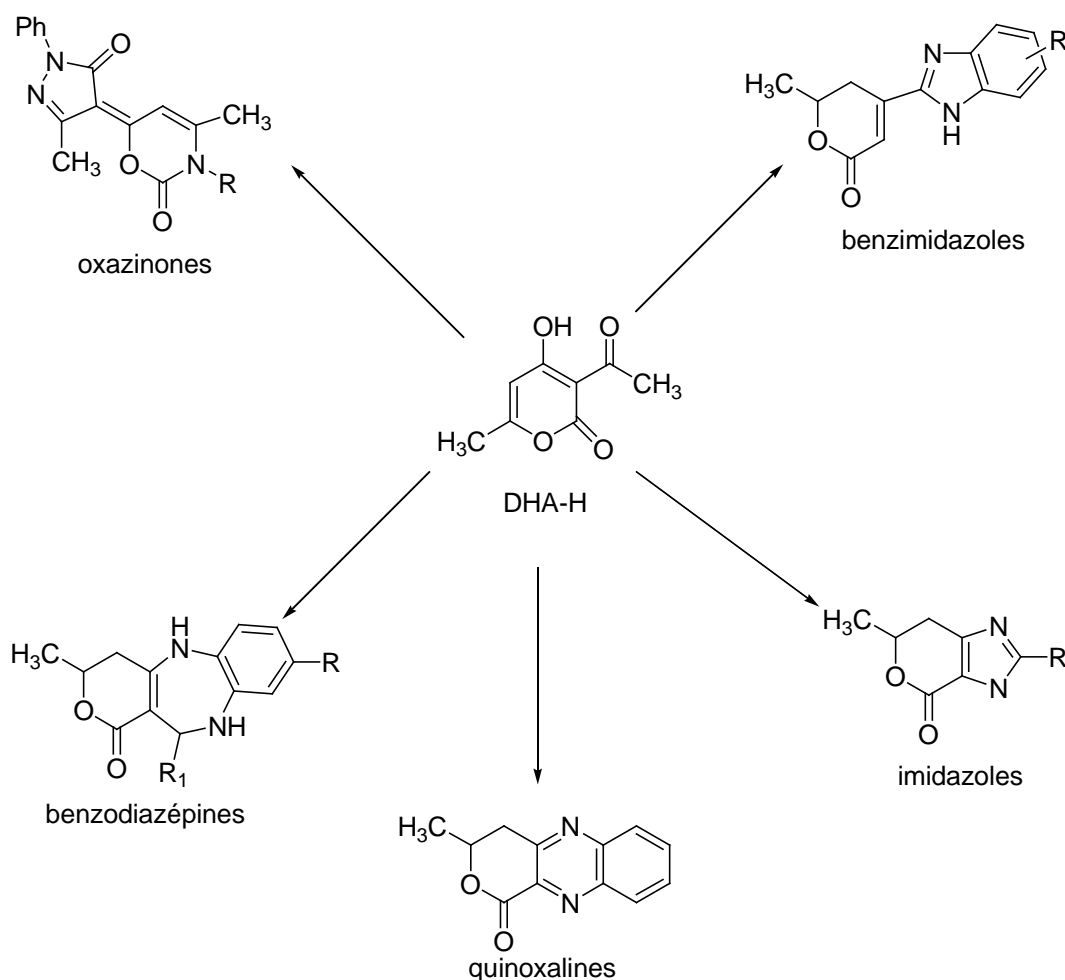


Schéma 16: DHA-H et quelques dérivés

Au cours de cette thèse en codirection avec le professeur D. Lorcy, nous nous sommes demandé dans quelle mesure le DHA-H et ses dérivés pourraient être utilisés comme fonction de coordination qui, greffés sur le TTF, transformeraient ce donneur en ligand électroactif.

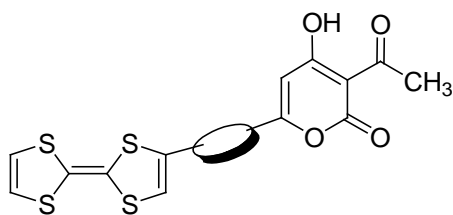


Schéma 17: TTF-espaceur-DHA-H

II. Rappel bibliographique sur les complexes métalliques impliquant l'acide déhydroacétique en tant que ligand

II.1 L'acide déhydroacétique en tant que ligand simple

L'acide déhydroacétique (DHA-H) est fréquemment utilisé en chimie de coordination sous sa forme déprotonée (DHA) en tant que ligand. En effet, il peut complexer une large gamme de métaux (métaux de transition, lanthanides...) grâce à la présence de deux sites coordinants: les deux atomes d'oxygène; l'un apportant deux électrons à la liaison métal-ligand (ligand L), l'autre un seul électron (ligand X). Le ligand DHA est donc globalement un ligand XL vis-à-vis d'un ion métallique comme l'est le ligand acétylacétone (acac) précédemment utilisé au laboratoire du Professeur D. Lorcy pour transformer le cœur TTF en ligand électroactif.²

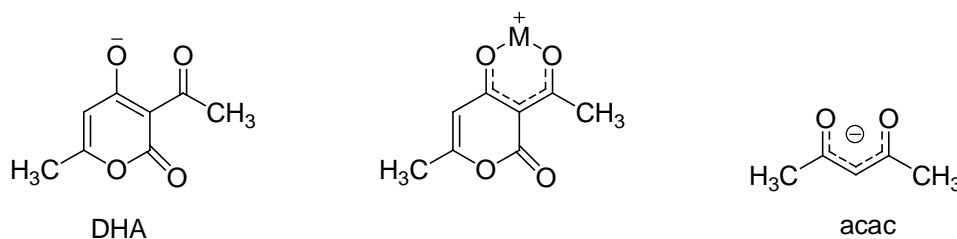


Schéma 18: DHA et acac "ligands XL"

Dans la littérature, le DHA a plus particulièrement été utilisé en tant que ligand pour des métaux au degré d'oxydation +2 ($M^{2+} = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, \dots$). Dans ce cas, on observe la coordination de deux ligands DHA au centre métallique. Parmi les complexes monométalliques décrits, on peut citer ceux de Zn^{2+} et Cd^{2+} qui sont préparés après déprotonation en milieu basique du DHA-H puis par addition d'un demi-équivalent d'un sulfate métallique, $ZnSO_4$ ou $CuSO_4$.

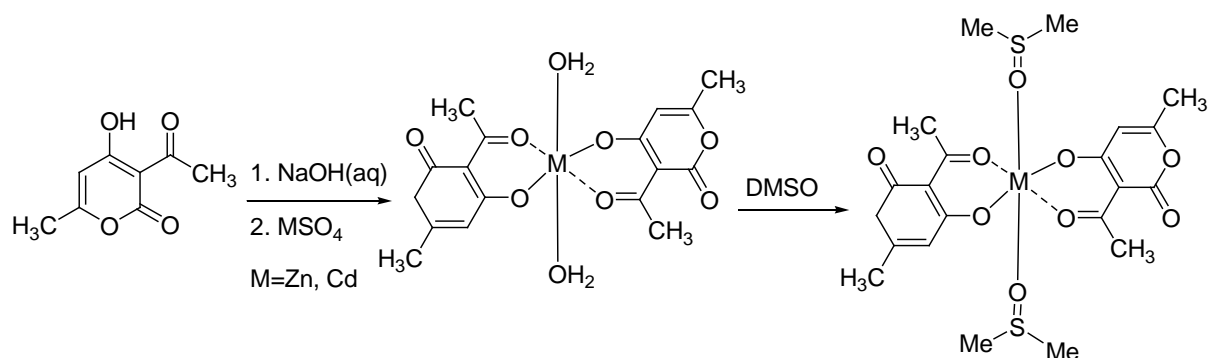


Schéma 19: Complexes $[(DHA)_2M(H_2O)_2]$ et $[(DHA)_2M(DMSO)_2]$

La résolution de ces deux structures par diffraction des rayons X a montré que les deux ligands DHA étaient coordonnés en *trans* dans le plan équatorial autour du centre métallique et que la sphère de coordination du métal était complétée par la solvataion de deux molécules de DMSO coordonnées par l'oxygène au métal. Au sein de ces complexes hexacoordinés, le métal possède une géométrie octaédrique.³ D'autres complexes métalliques de Cu^{II} , Ni^{II} et Mn^{II} ont également été obtenus.⁴ Dans tous les cas, une géométrie octaédrique de type MO_6 autour du centre métallique est observée.

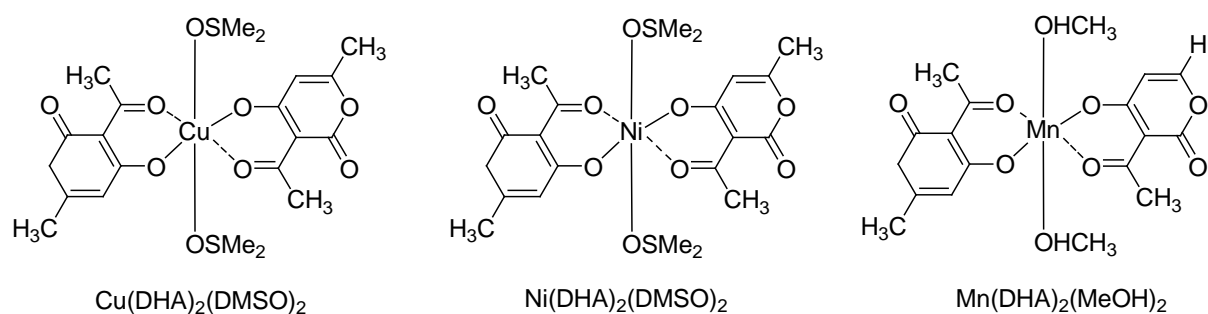


Schéma 20: Complexes $[(DHA)_2M(DMSO)_2]$ et $[(DHA)_2M(CH_3OH)_2]$

Hsieh et al⁵ ont également montré que le DHA forme un complexe monomérique avec le Mn $Mn(DHA)_2(CH_3OH)_2$.

Il est intéressant de noter que les complexes de DHA avec les métaux de transition sont des fongicides plus actifs que le DHA seul ou bien la forme pure inorganique des sels de métaux.⁶ Dans la littérature, le DHA a également été utilisé pour coordiner des métaux de transition au degré d'oxydation +3. On peut citer la complexation du DHA avec Ru^{3+} qui se fait selon le schéma réactionnel suivant:

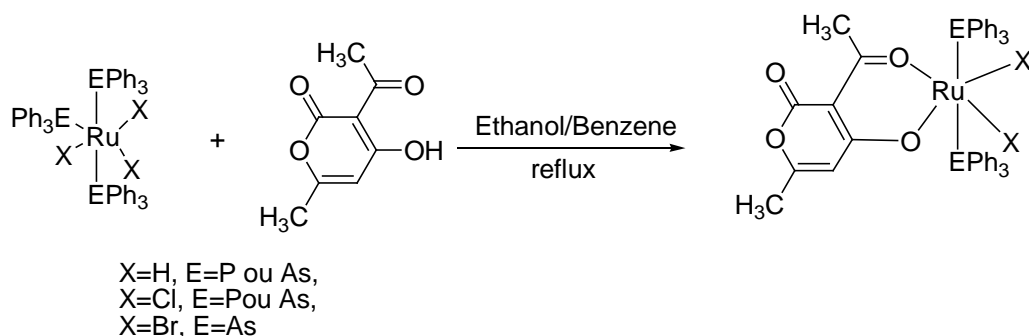


Schéma 21: Complexe de DHA avec le Ruthénium

Les complexes synthétisés montrent que le ligand est coordonné au métal dans un plan équatorial, la géométrie autour du ruthénium est un octaèdre distordu.⁷

II.2. L'acide dehydroacétique substitué:

Nous avons rencontré au cours de notre recherche bibliographique, l'existence de complexes réalisés à partir de DHA préalablement fonctionnalisé par une cétone conjuguée ou une enamino à la place du groupement acétyle. Les substituants ne modifient pas le pouvoir chélatant via les atomes d'oxygène du cœur DHA. Nous citerons, dans ce rappel, deux exemples qui illustrent ce type de ligands.

Le premier ligand (schéma 22), est synthétisé par une réaction de condensation aldolique mixte entre le DHA-H et le furfuraldéhyde ou le 2-thiophène-carboxaldéhyde en milieu basique. Quant aux complexes, ils sont synthétisés par addition d'une solution de MCl_2 ou MCl_3 ($M^{x+}=Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}$) dans le méthanol au DHA-H en solution dans le chloroforme. Le pH est maintenu à 7.5 tout au long de la réaction par addition de la base.⁸

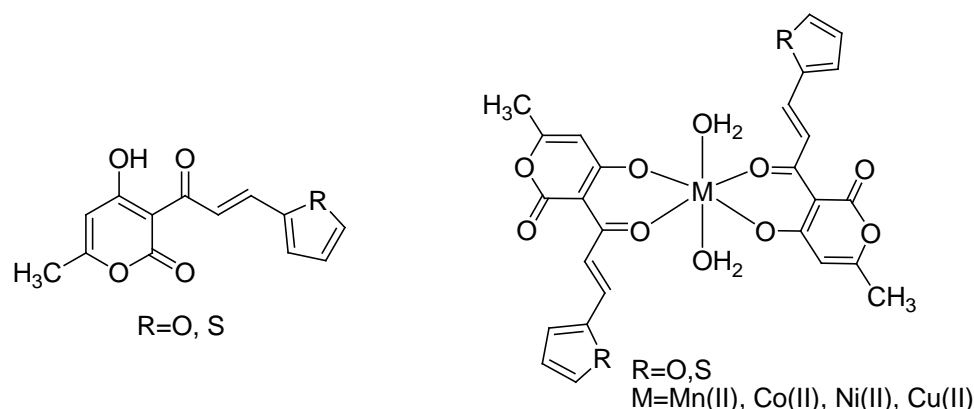


Schéma 22: Complexes de cétones conjuguées avec quelques métaux

L'étude par diffraction des rayons X a montré que la géométrie autour des métaux est octaédrique. Les activités anti bactériennes et fongicides⁹ des ligands DHA modifiés et de

leurs complexes ont été testées et là encore l'activité des complexes est supérieure à celle des ligands.

En ce qui concerne le ligand DHA énamine, il a pu être coordonné au molybdène d'une manière bidentate en formant un complexe dimérique. La coordination octaédrique typique autour du Molybdène est complétée par les molécules de solvant pour répondre à la formule $[Mo_2O_4L_2D_2]$ (schéma 23).¹⁰

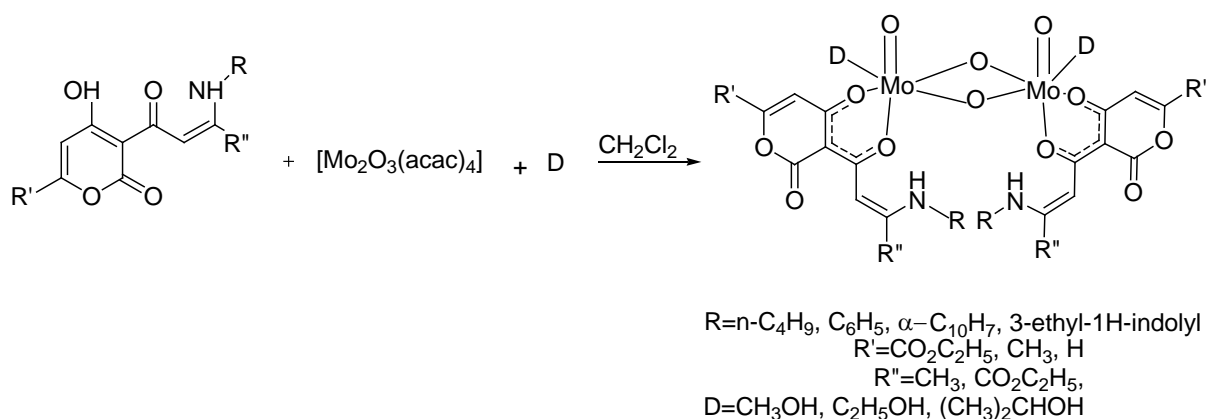


Schéma 23: Complexes d'énamines de DHA avec le molybdène

II.3 ligands mixtes (O, N):

Une autre modification de la molécule de DHA a été réalisée sur le carbonyle de l'acétyle en transformant celui-ci en fonction imine ce qui aboutit à ce qu'on appelle les bases de Schiff de DHA.

II.3.1 Les bases de Schiff de l'acide déshydroacétique:

Les complexes de métaux de transition impliquant les bases de Schiff du DHA sont connus pour être biologiquement actifs et pour montrer une efficacité dans la catalyse de nombreuses réactions chimiques et photochimiques.¹¹ Pour cette raison, de nombreuses bases de Schiff du DHA ont été synthétisées puis complexées.

Au cours de ce rappel, nous allons tout d'abord présenter les ligands formés à partir des bases bidentates, et tétradendates. Ces bases de Schiff sont obtenues en faisant réagir une amine primaire avec le DHA ce qui conduit aux ligands bidentates ou en faisant réagir une diamine ce qui conduit alors aux ligands tétradendates (schéma 24).

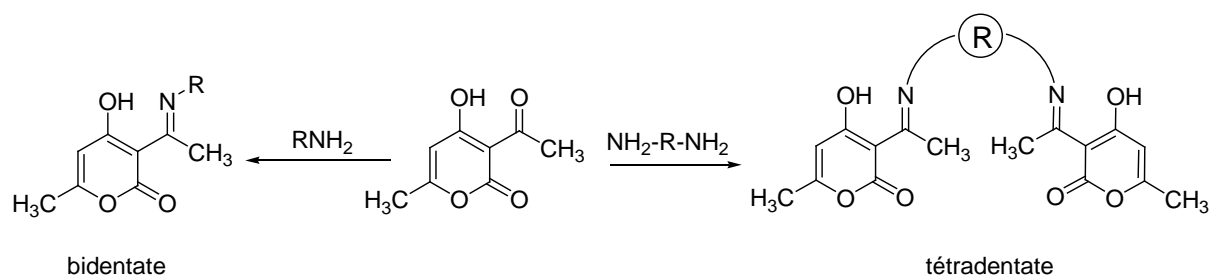


Schéma 24: Synthèse de ligands bidentate et tétradentate de DHA

Les bidentates sont les ligands les plus simples à synthétiser, le premier à être décrit dans la littérature est le ligand 4-hydroxy-3-(1-iminoéthyl)-6-méthyl-2H-pyran-2-one, synthétisé par l'action d'un sel d'ammonium sur le DHA. Le complexe de nickel, synthétisé par action d'un demi-équivalent de l'acétate de nickel sur l'imine de DHA en milieu aqueux, présente une géométrie plan-carré.¹²

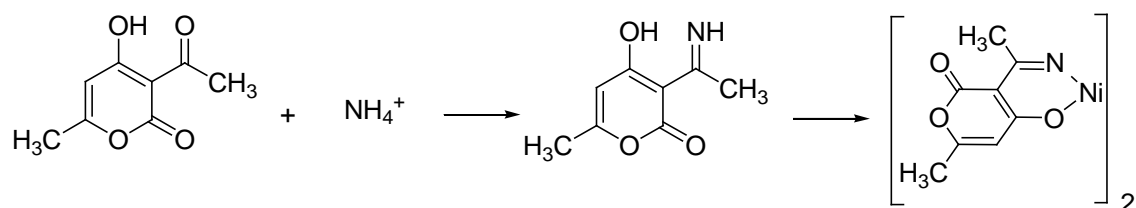
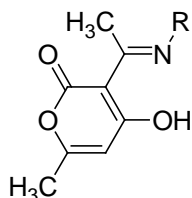


Schéma 25: Complexe [(imineDHA)Ni(imineDHA)]

Des amines aliphatiques ou aromatiques ont été utilisées pour générer des bases de Schiff du DHA différemment substituées (R = méthyle, éthyle, cyclohexyle, phényle ou pyridyle). Leur synthèse se fait par action d'un équivalent d'amine primaire sur l'acide déhydroacétique dans le méthanol.



R= Me, Et, cyclohexyle, phényle, pyridyle

Schéma 26: Base de Schiff de DHA

Ces ligands forment des complexes monomériques avec beaucoup de métaux ayant différents degrés d'oxydation, M^{1+} (Ag^{1+})¹³, M^{2+} (Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+})^{12,14} et M^{3+} (Ru^{+3})¹⁵ (schéma 27)

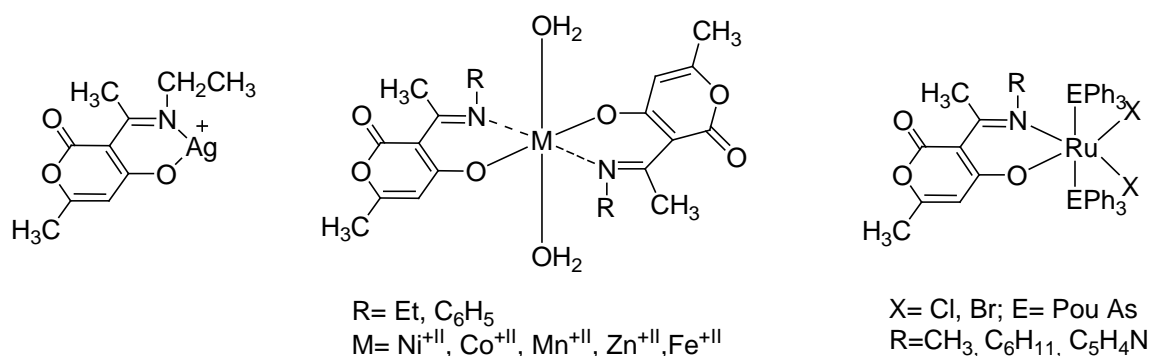


Schéma 27: Complexes [(imineDHA)Ag], [M(imineDHA)₂(H₂O)₂]

et [(imineDHA)Ru(EPh₃)₂(X)₂]

Le complexe d'argent et ceux de M²⁺, [M(imineDHA)₂(H₂O)₂] sont synthétisés dans le méthanol ou l'éthanol en présence de Na₂CO₃ par ajout d'AgCl ou MCl₂ en présence d'un ou deux équivalents de base de Schiff. Par contre, ceux de Ruthénium sont synthétisés par addition d'une solution de [RuX₃(EPh₃)₃] dans le benzène à la base de Schiff appropriée.

Ces complexes de Ruthénium sont électroactifs et présentent deux vagues d'oxydation quasi-réversibles correspondant à l'oxydation de Ru^{III}/ Ru^{IV} et à l'oxydation Ru^{IV}/Ru^V dans les domaines de potentiel suivants: (0.67-0.82V vs Ag/AgCl Ru^{III}/ Ru^{IV}), (1.00-1.17V vs Ag/AgCl. Ru^{IV}/Ru^V) et une réduction irréversible dans le domaine (-0.79 à -0.92V)

D'autre part, ils ont été utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'oxydation des alcools primaires et secondaires en aldéhydes et cétones correspondants. Leur toxicité a été testée et il a été observé que les chélates de Ru(III) possèdent une cytotoxicité meilleure que les ligands seuls¹⁴.

Parmi les ligands base de Schiff tétradentates, nous avons distingué les ligands symétriques et les dissymétriques comportant d'une part le DHA-NR et une base de Schiff d'autre part.

Les ligands symétriques se préparent à partir de deux équivalents de DHA et un équivalent de diamine (éthylènediamine-propylènediamine, phénylènediamine,...). Par contre, la synthèse des dissymétriques peut s'effectuer soit en une étape par addition du DHA et d'un composé carbonylé à une diamine ou en procédant par étape à la synthèse de la base de Schiff de DHA puis à la condensation de la fonction amine avec un autre dérivé carbonylé¹⁶.

Nous reportons dans le schéma quelques exemples de ces ligands¹⁷ ainsi que leurs complexes avec certains métaux¹⁸.

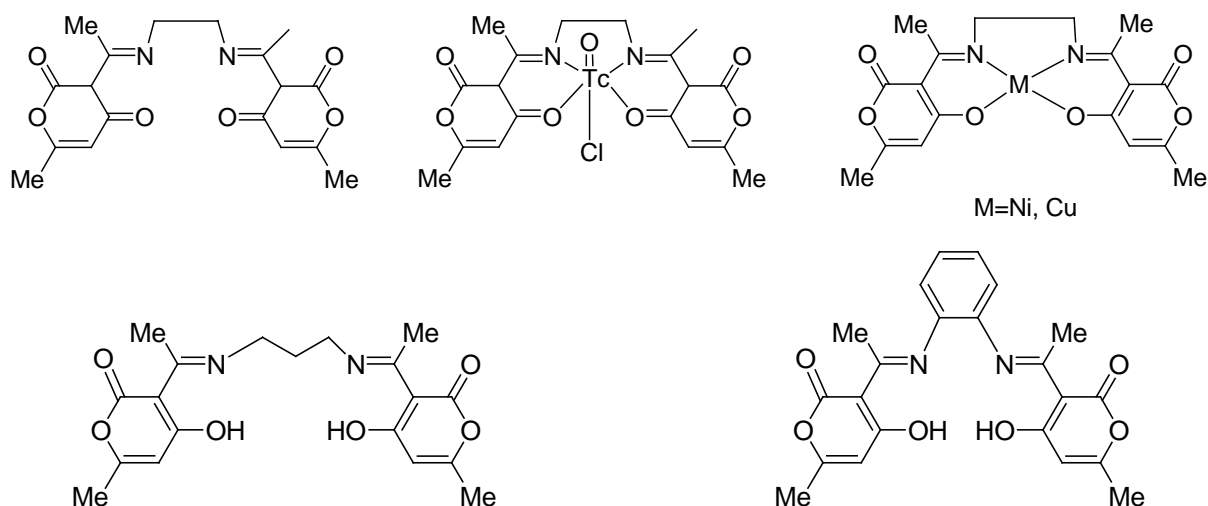


Schéma 28: Quelques ligands "bases de Schiff de DHA tétradentate symétriques"

Les complexes du Ni(II) et du Cu(II) du N,N'-bis(déhydroacéto)éthylènediimine sont monomériques. Le métal dans le complexe de Nickel, $[\text{Ni}(\text{DHA})_2\text{en}]$, présente une géométrie plan-carré alors que dans celui du cuivre, le métal présente une géométrie pyramidale à base carrée, $[\text{Cu}(\text{DHA})_2\text{en}(\text{H}_2\text{O})]$, avec une molécule d'eau coordonnée. Les complexes du cuivre ont montré un solvatochromisme qui s'explique par la coordination des différentes molécules de solvant. L'analyse par diffraction des rayons X a montré qu'ils peuvent exister sous forme de dimères à l'état solide.

On peut également présenter, des exemples de bases de Schiff chirales et leurs complexes de Ru(III). Les ligands sont préparés à partir de l'acide déhydroacétique, en présence de l'amine chirale: 1S,2S-(+)-diaminocyclohexane, 1R,2R-(-)-1,2-diphényl éthylènediamine et S-(+)-1,2-diaminopropane. Leurs complexes sont utilisés comme catalyseurs pour une époxidation énantiosélective du styrène et d'un styrène substitué¹⁹ (schéma 29).

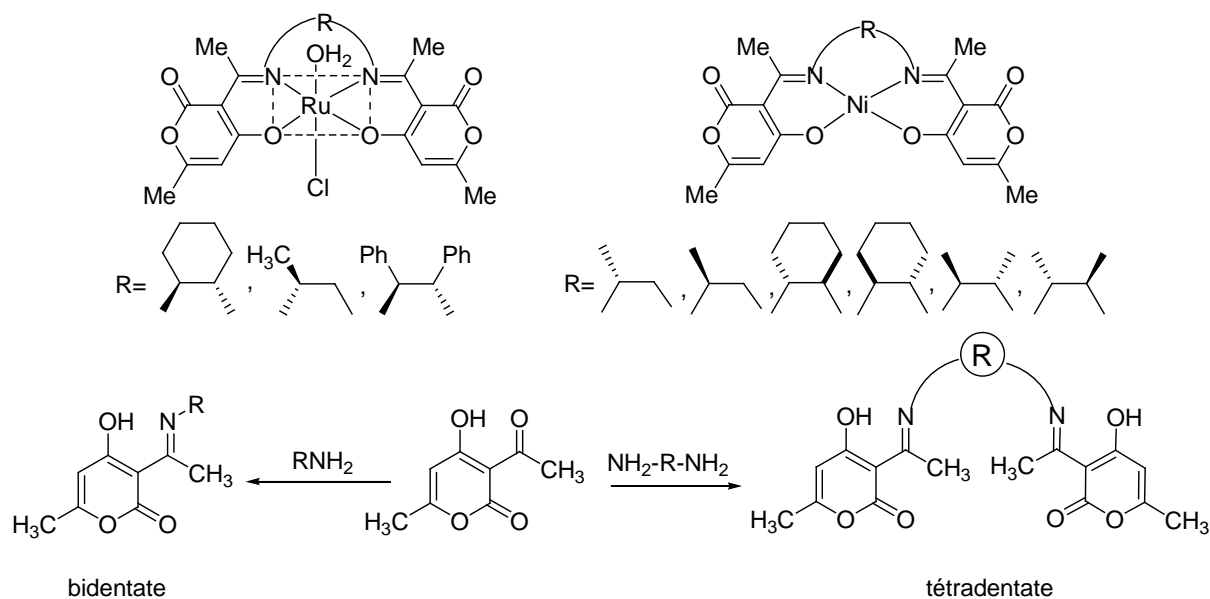


Schéma 29: Exemples de bases de schiff de DHA chirales et leurs complexes de Ni et Ru

En ce qui concerne les bis-bases de Schiff dissymétriques, historiquement, leurs complexes de Cu(II) et de Ni(II) sont connus depuis 1988.²⁰ La synthèse des bases de schiff dissymétriques et leurs complexes de Mn(III) et de Ru(III) a été réalisée par Kureshy et al²¹ dans le but d'élucider les facteurs qui contrôlent la sélectivité cis-trans dans la formation des époxydes, pour améliorer l'énantioselectivité en variant l'électro-activité du groupe X (schéma 30).

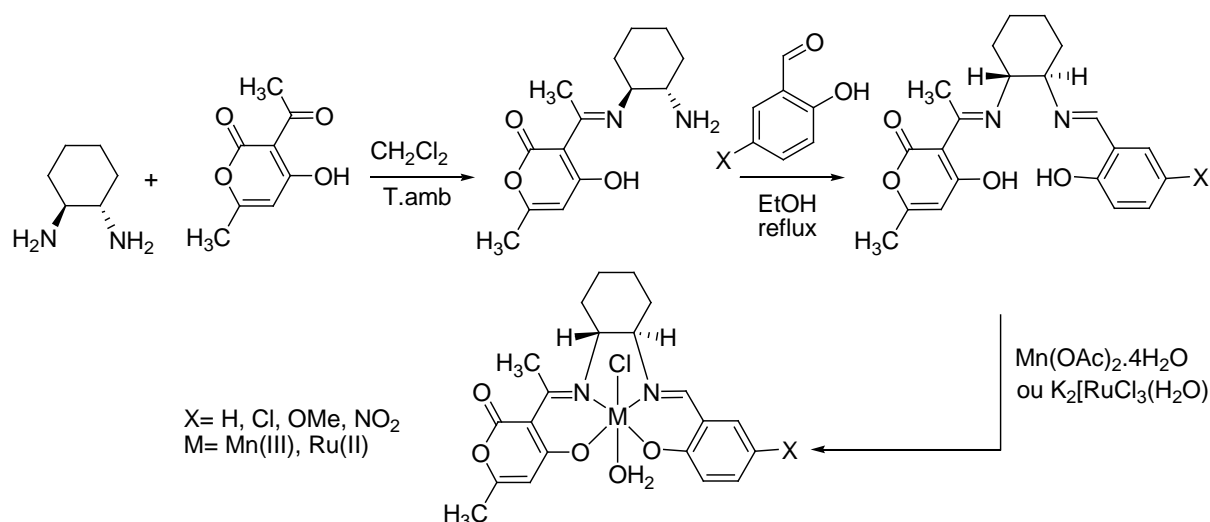


Schéma 30: Quelques ligands "bases de schiff de DHA" tétradentate dissymétriques

On peut également citer dans ce rappel la synthèse d'une base de Schiff tétradentate dissymétrique à partir de (7-amino-4-méthyl-5-aza-3-heptèn-2-one) avec le DHA et sa complexation avec le Mn(III) (schéma 31).

Il a été constaté que le complexe formé initialement à l'aide du ligand tétradentate (N₂, O₂) est instable en solution. Il se réarrange en complexe de [DHA (Mn(DHA)₂(H₂O)₂] sous forme de structure MO₆ identifiée par RX.²².

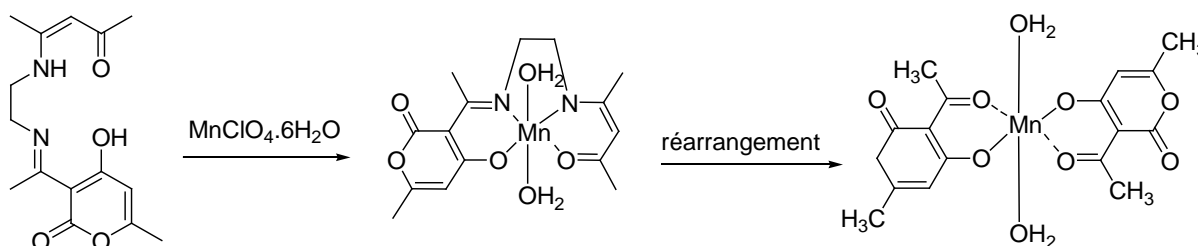


Schéma 31: Complexe [(Mn(DHA)₂(H₂O)₂]

La synthèse de ligands pentadentate (N₃, O₂), dérivé de DHA est réalisée en condensant une triamine comme la diéthylène triamine avec deux équivalents de DHA. Nous reportons dans le schéma un exemple de ces ligands et son complexe de Re.²³

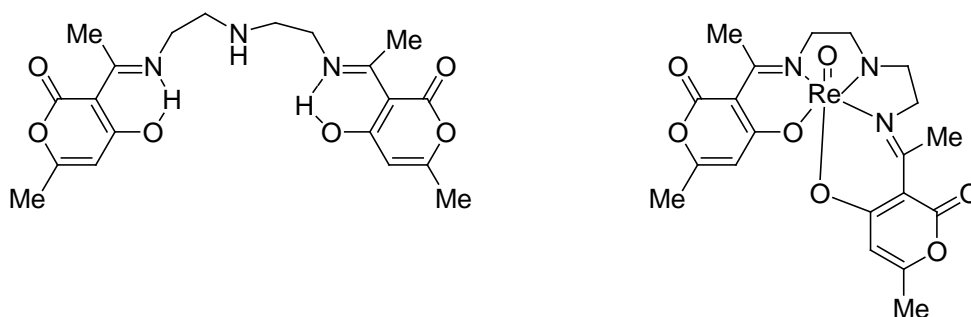


Schéma 32: Exemple de ligand pentadentate de base de Schiff de DHA et son complexe de Re

II.3.2 Autres ligands mixtes (O, N, S,...)

a/ Les thiosemicarbazones de DHA

Les thiosemicarbazones sont apparues comme une classe importante de ligands soufrés pour les métaux de transition du fait de leur caractère donneur mixte: dur-mou et de leur comportement de coordination polyvalent. Les thiosemicarbazones de l'acide déhydroacétique se comportent comme des donneurs dianioniques tridentates O, N, S et se coordinent aux métaux par l'oxygène phénolique de l'acide déhydroacétique, l'azote imine de thiosemicarbazone et le soufre du thiol. Ces ligands sont préparés en faisant réagir un

équivalent de thiosemicarbazide sur le DHA en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique.

Nous représentons dans le schéma suivant un exemple de ligand thiosemicarbazone non substituée complexé au Ruthénium. Il a été constaté que la géométrie de ces complexes est un octaèdre distordu et que les ligands se lient au centre métallique en formant un chélate de 5 ou 6 chaînons.²⁴

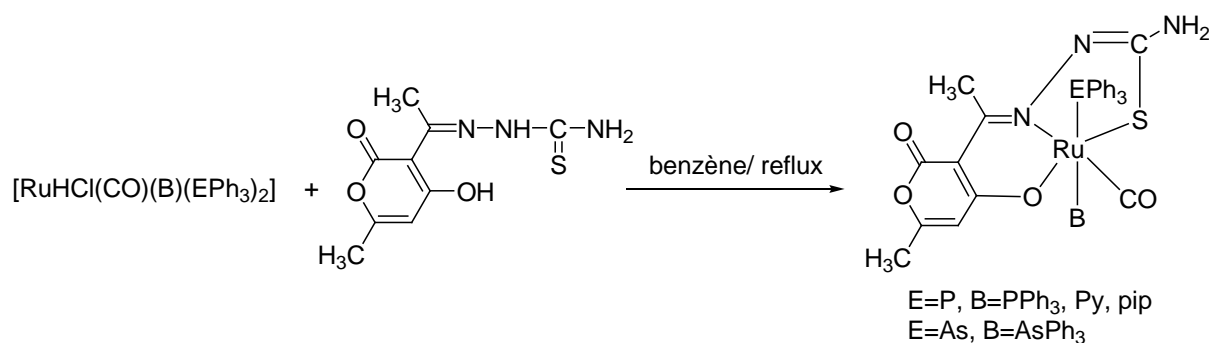


Schéma 33: Réaction de complexation d'un ligand thiosemicarbazone de DHA avec le Ru

Les thiosemicarbazones substituées de l'acide déhydroacétique ont également été étudiées et complexées aux Co(II), Ni(II) et Cu(II) par addition de MCl₂ (M=Ni, Cu, Co) sur les ligands.²⁵ (schéma 34).

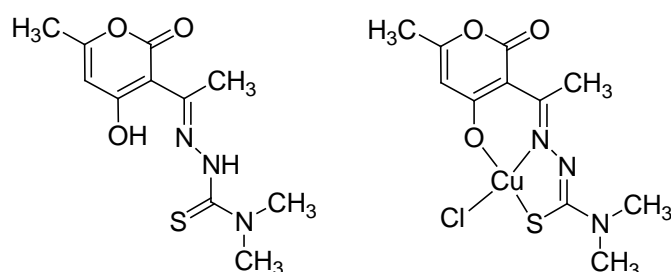


Schéma 34: Exemple de ligand thiosemicarbazone de DHA substituée et son complexe de cuivre

D'autres types de ligands ont été décrits, les méthionines N-substituées obtenues par condensation de l'acide déhydroacétique avec la méthionine.²⁶ Ces ligands méthionines N-substituées ont été complexés avec le palladium(II) et le platine(II)

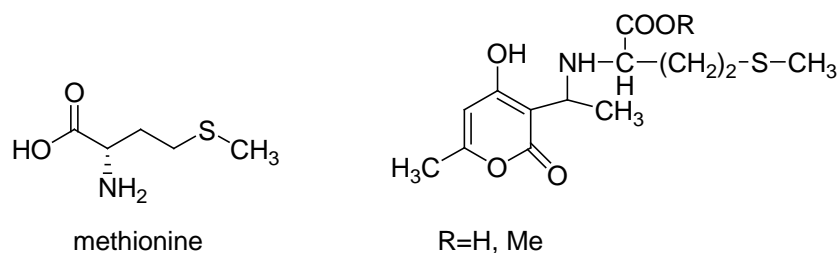


Schéma 35: méthionine et méthionine N-substituée avec le DHA

b/ Les tridentates et bis-tridentates:

Les bases de Schiff tridentates de DHA ont généralement été synthétisées par réaction de l'acide déhydroacétique avec les phénylènediamines, les aminophénols, les aminoacides, et les aminoalcools dans un rapport équimolaire. Les complexes du Cu(II), Ni(II) et Pd(II) ont été préparés en 1984 par Jayachandran et al²⁷ en mélangeant la solution du ligand dans le chloroforme à une solution alcoolique du sel métallique.

Nous reportons dans le schéma un exemple de chaque type de ligand et son complexe avec le Cuivre ou le palladium.

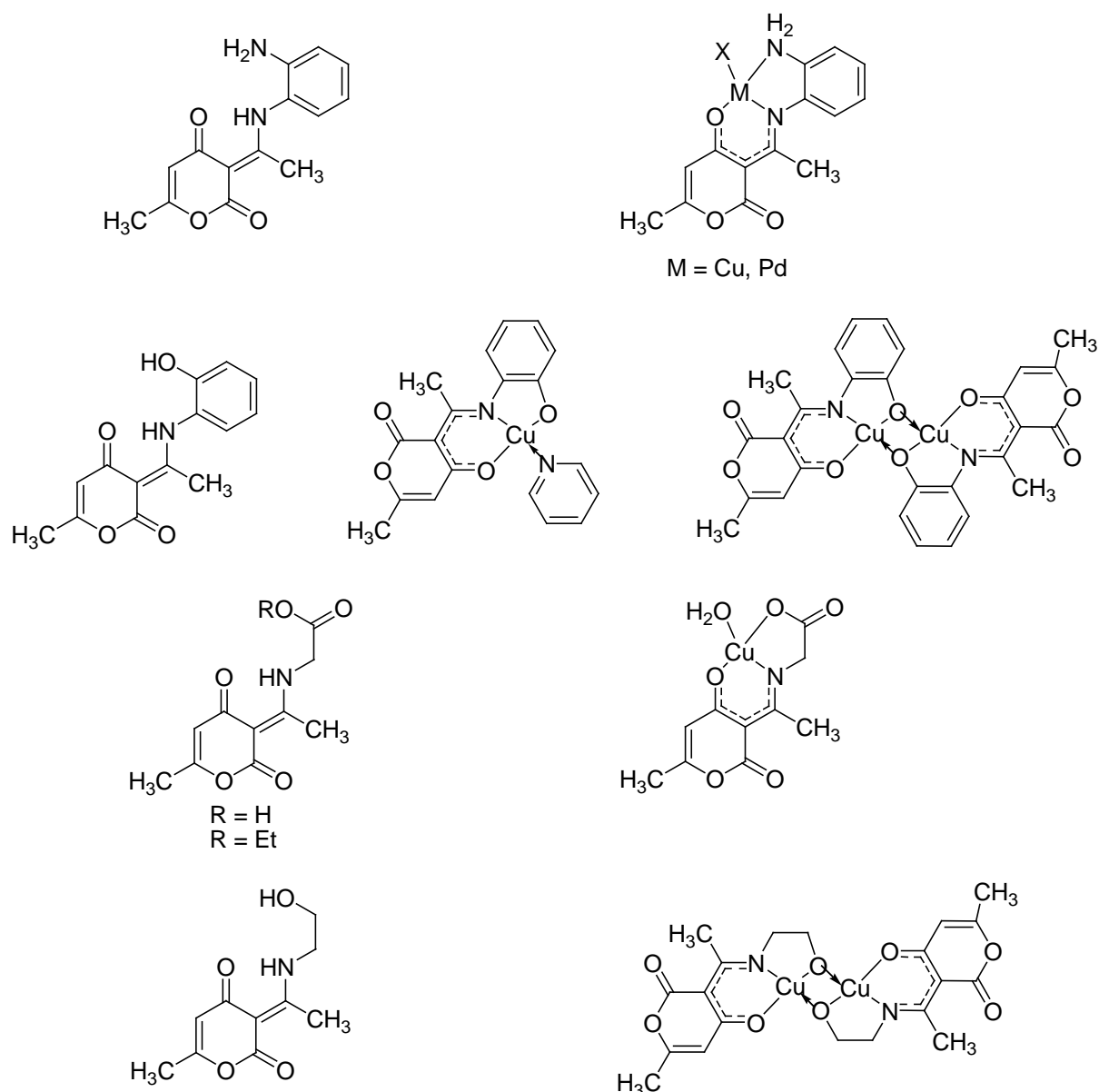


Schéma 36: Quelques exemples de ligands bases de schiff de DHA
et leurs complexes avec des métaux

Pour les bis-tridentates, le seul exemple que nous avons trouvé concernant ce type de ligand sont les dihydrazones de DHA synthétisées en 1940 par Arndt²⁸. Les dihydrazones de DHA sont obtenues par réaction de deux équivalents de DHA avec un équivalent de dihydrazides au reflux de l'éthanol²⁹. Leur complexation avec le Ni(II) aboutit aux structures bimétalliques représentées dans le schéma où le Nickel a une géométrie plan carré. Des études réalisées sur ces complexes ont montré qu'ils possèdent une activité biologique.^{28, 30}

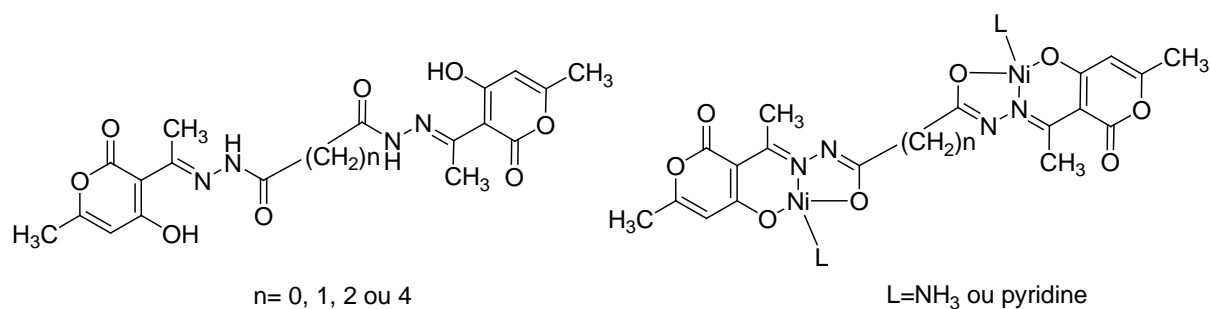


Schéma 37: Exemple de ligand dihydrazone de DHA bis-tridentate

II.2.3 Les complexes "η":

Nous n'avons rencontré au cours de notre recherche bibliographique que deux références concernant ce type de complexation. L'une concerne la coordination η^4 du Fer aux 2-pyrones³¹ et l'autre la coordination η^1 du molybdène au 2-pyrone³² (schéma 38)

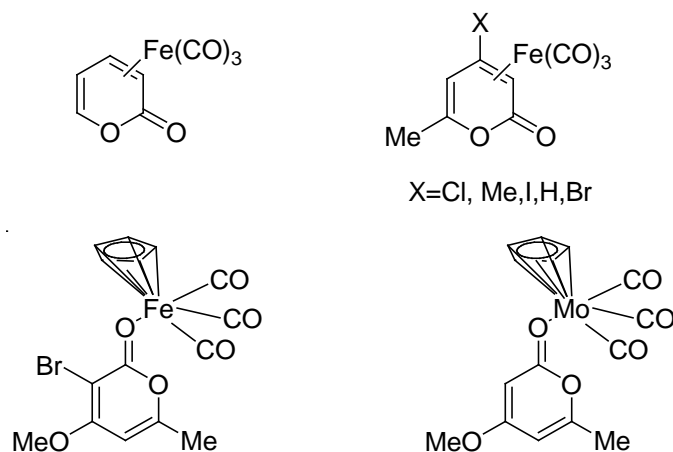


Schéma 38: Exemples de complexes η^4 et η^1 de DHA

II.4/ Les complexes acétylacétonate de difluorure de bore:

Nous terminons ce rappel bibliographique en présentant la complexation de l'acide déshydroacétique par le trifluorure de bore. Cette complexation augmente la réactivité de l'acétyl(hydroxy)hétéarènes envers les aldéhydes. Ce qui permet de substituer le DHA-BF₂ sur le méthyle de l'acétyle avec de très bons rendements³³ (schéma 39).

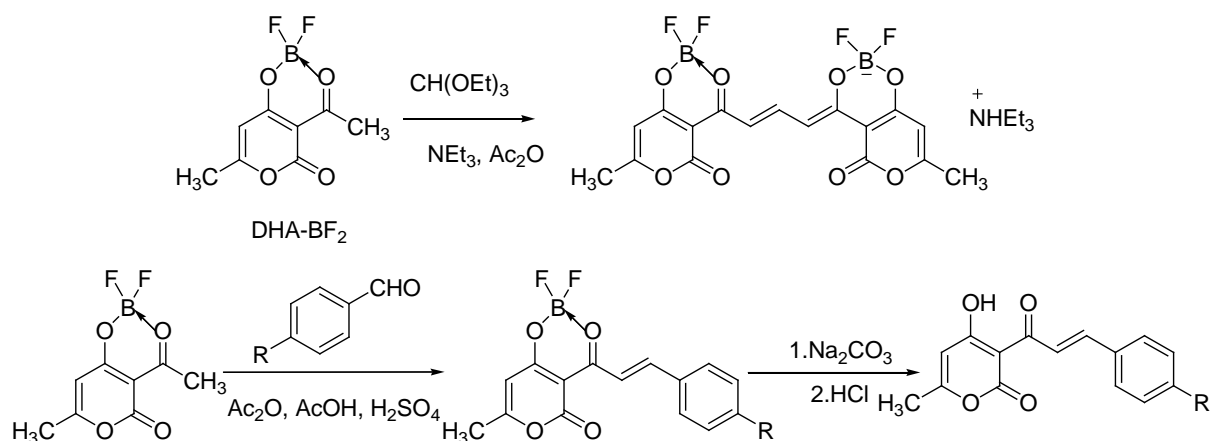


Schéma 39: Réaction de DHA-BF₂ avec les aldéhydes aromatiques

Après avoir passé en revue les différentes stratégies utilisées pour fonctionnaliser le DHA et le transformer en nouveau ligand, nous présenterons les approches étudiées pour greffer le DHA ou ses dérivés sur le cœur TTF.

III Essais de réaction:

Au cours de ce rappel bibliographique, nous avons vu qu'il était possible par une réaction de condensation aldolique mixte de faire réagir le DHA avec le thiophène carboxaldéhyde en milieu basique pour générer un nouveau ligand. Nous nous sommes demandé dans quelle mesure il serait possible de faire réagir le DHA avec le TTF carboxaldéhyde dans les mêmes conditions. Au préalable nous avons synthétisé le triméthyl TTF dont la synthèse des précurseurs est détaillée dans la partie expérimentale.

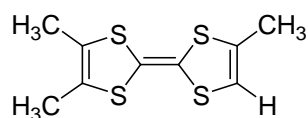


Schéma 40: Triméthyl TTF

III.1 Synthèse du triméthyl TTF et du TTF carboxaldéhyde:

Les précurseurs du triméthylTTF sont le sel de pipéridino dithiolium³⁴ **3** et le sel de dithiolium **1** qui est transformé en phosphonate par une réaction d'Arbusov en présence du phosphite de triéthyle dans l'acétonitrile. Le phosphonate **2** généré de manière quantitative est

déprotoné à basse température par un léger excès de t-BuOK puis le carbanion généré réagit avec le sel **3** pour donner le triméthylTTF³⁵ **4** après traitement en milieu acide.

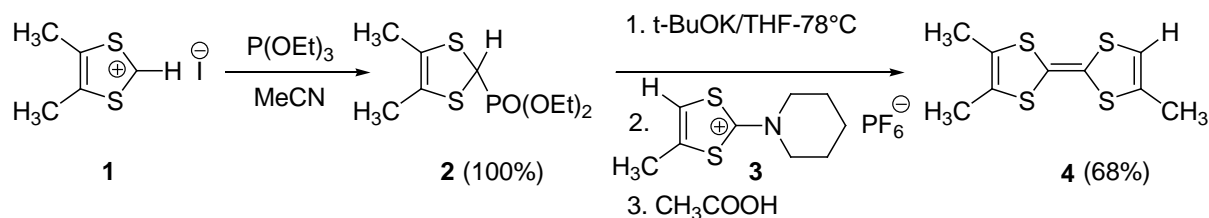


Schéma 41: Synthèse de triméthyl TTF

Le TTFcarboxaldéhyde³⁶ est obtenu par déprotonation du triméthylTTF par le BuLi, puis par réaction du lithien formé avec le DMF suivie d'une hydrolyse acide. Le composé **5** est obtenu avec un rendement de 72% après chromatographie sur colonne de gel de silice.

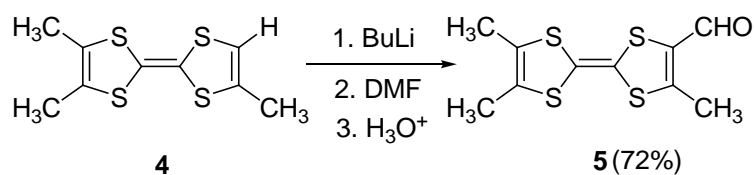


Schéma 42: Synthèse de triméthyl TTFcarboxaldéhyde

Réaction de couplage entre le TTF carboxaldéhyde et le DHA-H.

Nous avons au départ étudié la réaction du DHA-H avec le TTFCHO **5** en présence de pipéridine ou NaOH. Ensuite, nous avons synthétisé le DHA-BF₂ **7** par action de l'éthérate de bore au reflux du benzène afin d'augmenter la réactivité du DHA envers le TTF carboxaldéhyde. Nous avons essayé la réaction de couplage en suivant le même protocole expérimental décrit par Traven et al.³² Malheureusement nos essais ont été tous infructueux (schéma 43).

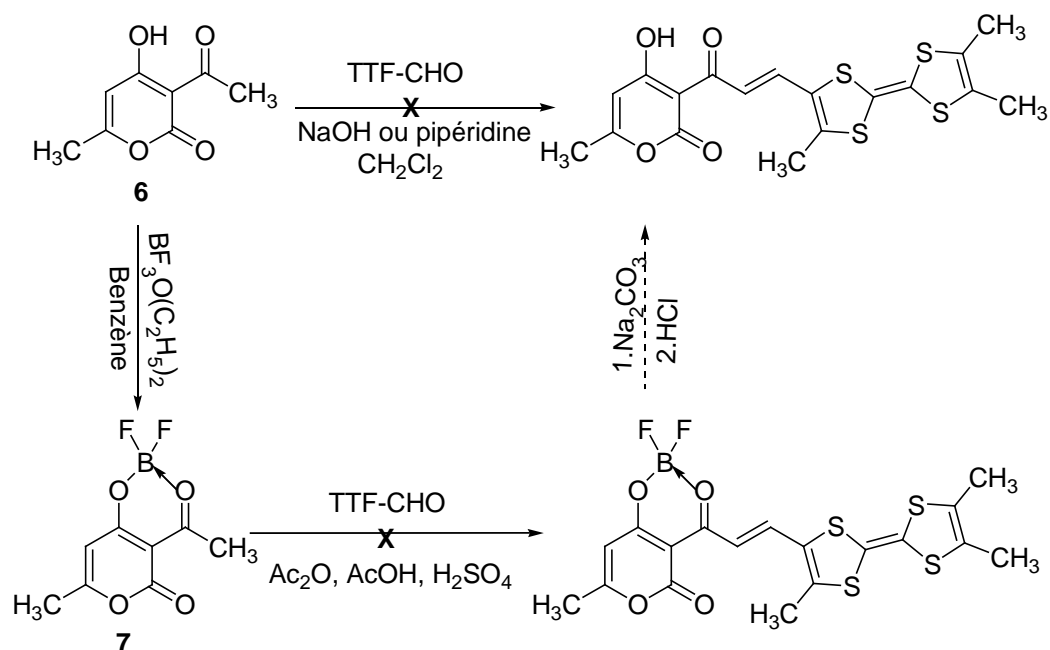


Schéma 43: Réaction de couplage du DHA-H avec le TTF-CHO

En regardant la littérature sur les dérivés du DHA-H et la possibilité de fonctionnalisation de ces dérivés à l'aide d'aldéhyde aromatique, nous avons trouvé que la 4-méthoxy-6-méthyl-pyrone réagissait aisément avec le benzaldéhyde en milieu basique. Cette réaction a par ailleurs été étudiée dans le laboratoire du Professeur B. Kolli^{1b}. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, synthétisé la 4-méthoxy-pyrone à partir de l'acide déhydroacétique.

III.2 Tentative de couplage du tétraméthyl TTF avec le 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone:

Le couplage de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone avec le benzaldéhyde en présence de méthoxyde de magnésium a été décrit en 1960 par Bu'Lock et Smith.³⁷ Le mécanisme envisagé (schéma 44) propose la formation d'un carbanion qui se condense avec l'aldéhyde pour former un alcool qui se déshydrate. Le composé désiré est obtenu avec un rendement de 30%.

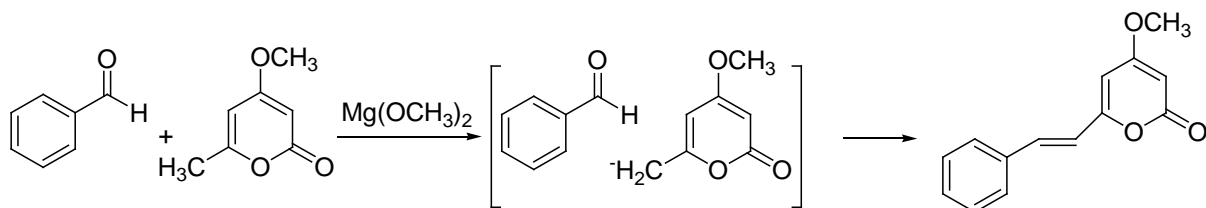


Schéma 44: Réaction de couplage de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone avec le benzaldéhyde

Cette méthode nous a parue intéressante pour greffer le motif 2-pyrone sur le TTF aldéhyde.

La synthèse de la 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone **8** est réalisée par désacétylation de l'acide déhydroacétique **6** en milieu acide sulfurique concentré avec un rendement de 85%.^{1b,38}

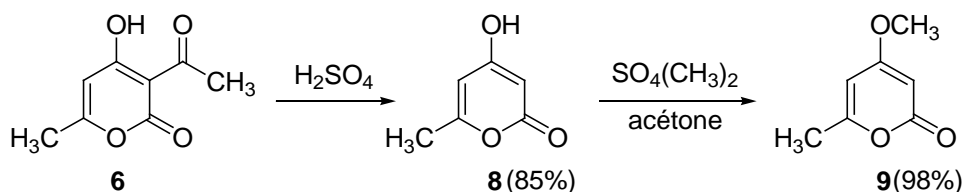


Schéma 45: Réactions d'obtention de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone

La méthylation de **8** s'effectue en présence du diméthylsulfate et la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone **9** est obtenue avec un rendement de 98%.

Il est intéressant de souligner que seul le composé **9** est obtenu alors que dans la littérature l'isomère **9'** est également formé. L'obtention de cet isomère **9'** est lié au fait que la 4-hydroxypyrone présente théoriquement trois formes tautomères et que la méthylation s'effectue en position 2 de la forme **8'** pour conduire à **9'**.

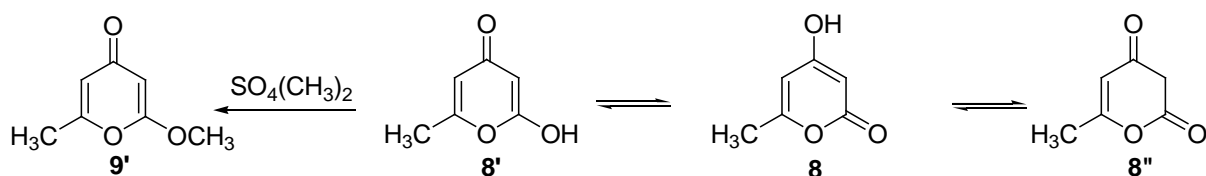


Schéma 46: Formes tautomères de la 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone

Avant de tenter le couplage entre la pyrone **3** et le TTF carboxaldéhyde **5** nous avons au préalable réitéré la réaction décrite par Bu'Lock et Smith entre la pyrone **9** et le benzaldéhyde en présence de méthoxyde de magnésium. Dans les mêmes conditions, nous avons obtenu le composé éthylénique avec un rendement de 39%.

Les mêmes conditions reprises avec le triméthyl-TTF-carboxaldéhyde **5** ne nous ont pas permis d'isoler le produit attendu. Par contre, on note la disparition du TTF **5** au cours de la réaction. Un suivi CCM du comportement du TTF carboxaldéhyde en présence uniquement

du méthoxyde de magnésium dans le méthanol à différentes températures a permis de mettre en évidence la dégradation du cœur TTF.

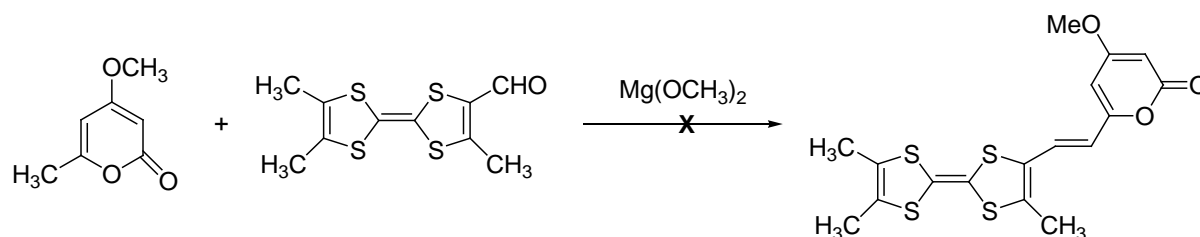


Schéma 47: Réaction de couplage de TTFcarboxaldéhyde avec la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone

D'autres conditions opératoires essayées sur le benzaldéhyde ont été reprises sur le TTF carboxaldéhyde (hydrure de sodium, pipéridine,³⁹ ...). Dans tous les cas, la réaction avec le benzaldéhyde nous donnait le produit attendu, par contre avec le TTF carboxaldéhyde, nous n'avons jamais obtenu le produit désiré.

Dans le but de réaliser ce couplage, nous avons envisagé une autre stratégie de synthèse, le passage par une réaction de Wittig. Cette dernière a été largement utilisée dans les réactions de couplage des TTF avec des composés organiques.⁴⁰

III.3 Synthèse d'une 2-pyrone substituée par un sel de phosphonium.

Afin de pouvoir greffer le DHA-H et la 2-pyrone sur un cœur TTF à l'aide d'une réaction de Wittig, nous avons envisagé la synthèse des trois sels phosphonium (A), (B) et (C) suivants:

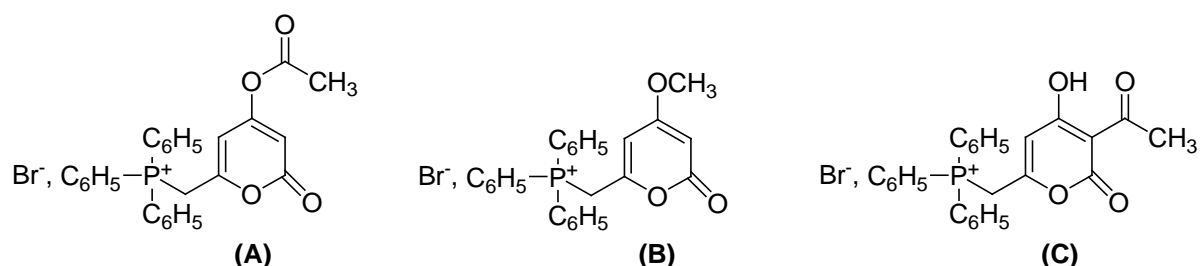


Schéma 48: Sels de phosphonium de la 4-acétate-2-pyrone, la 4-méthoxy-2-pyrone et le DHA-H

III.3.1 Synthèse du sel (A):

Dans le but de préparer le sel (A), nous avons envisagé la stratégie suivante: acétylation de la 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone **8**, bromation du CH₃ en position 6 de la pyrone et formation du sel de phosphonium.

III.3.1.1 Acétylation de 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone:

L'acétylation de la 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone **8** avec l'anhydride acétique en présence de l'acide sulfurique, de pyridine ou d'acétate de sodium est connue depuis 1900⁴¹ pour donner l'acide déhydroacétique **6**. Cependant, en modifiant les conditions opératoires, Dieckmann et Breest⁴² ont obtenu un mélange d'acide déhydroacétique **6** et de l'acétate **10** en utilisant l'anhydride acétique en présence de traces de chlorure d'acétyle (schéma 49).

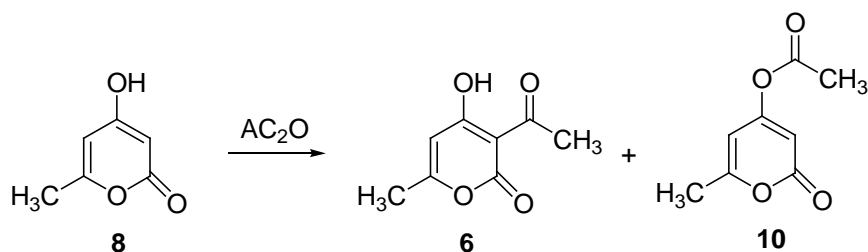


Schéma 49: Réaction d'acétylation du 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone

Dans la littérature, la synthèse de la 4-acétoxy-6-méthyl-2-pyrone **10** peut être réalisée avec de meilleurs rendements soit en chauffant le composé **8** avec un équivalent d'anhydride acétique dans le toluène contenant une quantité catalytique d'acide sulfurique, d'acide *p*-toluène sulfonique ou de pyridine,⁴³ soit en agitant simplement à température ambiante le composé **8** en présence d'anhydride acétique dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.⁴⁴

En ce qui nous concerne, nous avons choisi de travailler sous atmosphère inerte, en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique et notre rendement en composé acétylé **10** est de 50%.

L'analyse par RMN ¹H du composé obtenu dans CDCl₃ montre la disparition du signal à 11.77 ppm correspondant au proton du groupement hydroxyle et la présence d'un signal à 2.29 ppm correspondant aux protons du groupement acétate ce qui confirme la formation du composé **10**.

III.3.1.2 Bromation du 6-méthyl-2-oxo-2H-pyran-4-yl acétate et synthèse de son sel phosphonium

La synthèse du 6-(bromométhyl)-2-oxo-2H-pyran-4-yl acetate **11** et de son sel phosphonium n'a été décrite que dans une seule référence bibliographique⁴⁵ Cependant, aucune caractéristique spectrale n'a été donnée dans cette publication concernant ces deux structures.

Nous avons, dans un premier temps, effectué la réaction de bromation en utilisant les mêmes conditions opératoires: le N-bromosuccinimide au reflux du tétrachlorure de carbone en présence d'une quantité catalytique de peroxyde de benzoyle. Le composé **11** est obtenu avec un rendement de 25%. Nous avons tenté d'optimiser ce rendement mais nous avons constaté que cette réaction est non reproductible. Le meilleur rendement atteint n'est que de 25%. Ce résultat a été également constaté par Shojaei et al. lors de la bromation des α -pyrones.⁴⁶

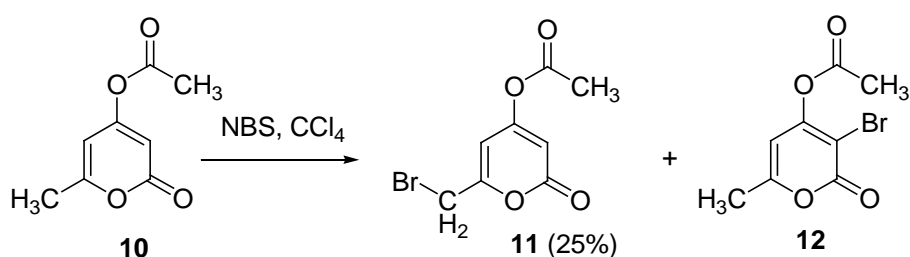


Schéma 50: Synthèse de 6-(bromométhyl)-2-oxo-2H-pyran-4-yl acétate

Après avoir constaté que la réaction de bromation allylique en utilisant le NBS au reflux de tétrachlorure de carbone était non reproductible, nous avons essayé de réaliser cette réaction en utilisant le NBS en présence de la lumière blanche. Pour cela, nous avons irradié pendant 4h un mélange équimolaire du composé acétylé **10** et du NBS solubilisé dans le CCl₄ avec une lampe ayant une puissance de 500W. Nous avons pu reproduire la réaction et le composé bromé **11** est obtenu avec un rendement de 50% (schéma 51). Au côté du composé **11**, nous avons aussi isolé le produit dibromé avec un rendement de 18%. Le composé **11** est obtenu après chromatographie sur gel de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant.

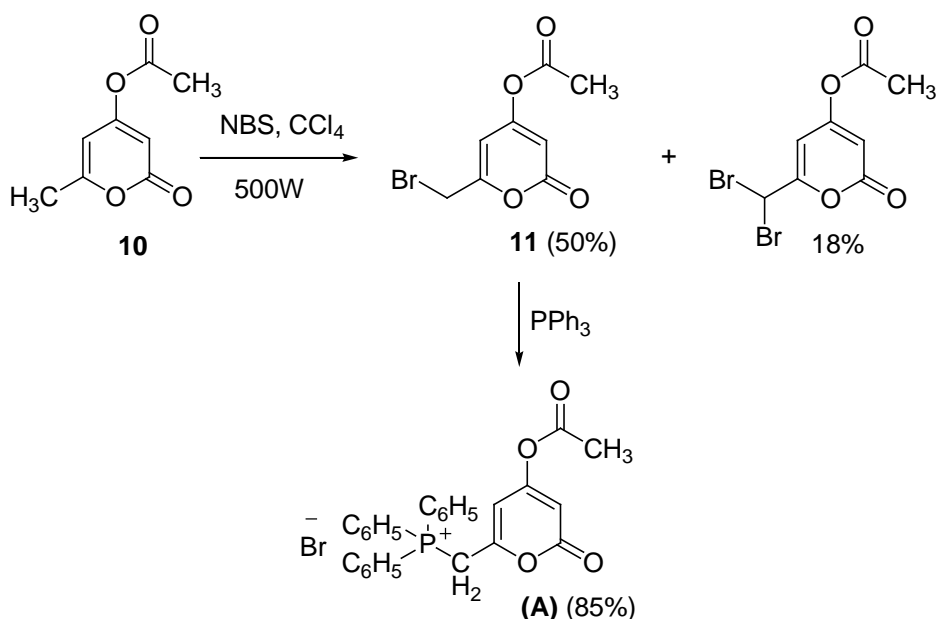


Schéma 51: Synthèse de sel phosphonium (**A**)

La synthèse du sel phosphonium correspondant (**A**) est réalisée en ajoutant de la triphénylphosphine au composé **11** sous atmosphère inerte au reflux du toluène. Le composé (**A**) est isolé avec un rendement de 85%.

L'analyse du spectre RMN ^1H réalisé dans le CDCl_3 du sel de phosphonium (**A**) montre un léger déplacement vers les champs faibles du signal correspondant aux protons du groupe méthylène en position 6 de la 2-pyrone. Le signal observé est un doublet et la constante de couplage est de 14.8 Hz attribuable à un couplage avec le phosphore.

Les caractéristiques spectrales des composés **11** et (**A**) sont décrites dans la partie expérimentale.

III.3.2. Synthèse du sel (**B**):

Pour préparer le sel de phosphonium (**B**), nous avons utilisé la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone **9**

III.3.2.1. bromation de 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone:

Les travaux de bromation sur la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone ont débuté dans les années 1970. Les premiers travaux réalisés par Harris et al.⁴⁷ ont montré qu'en utilisant, à l'abri de la lumière, le N-bromosuccinimide (NBS) dans le CCl_4 à 50°C , la bromation s'effectue exclusivement en position 3 pour conduire au 6-bromométhyl-4-méthoxy-2-pyrone. Cette même réaction a été étudiée dans le laboratoire du Pr Kolli en utilisant le NBS en présence de

la lumière et à température ambiante. Dans ces conditions, le même produit (**a**) est obtenu avec un rendement supérieur à celui trouvé par Harris et al^{1-b}.

En utilisant d'autres conditions, Bacaradit et al⁴⁸ ont obtenu quatre produits de bromation différents dont le composé **13**, que nous souhaitons préparer, en présence de NBS et en irradiant la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone avec de la lumière blanche (schéma 52). En fonction des conditions utilisées, temps de réaction, nombre d'équivalents de NBS, solvant, puissance de la lampe, ils ont réussi à synthétiser majoritairement l'un ou l'autre de ces composés.

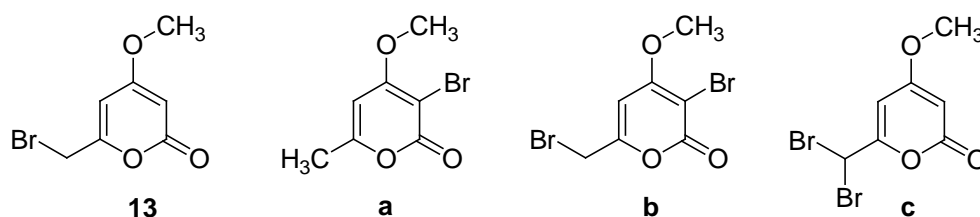


Schéma 52: Produits de bromation de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone

En utilisant toujours le NBS au reflux du CCl_4 et en présence du peroxyde de di-terbutyle, Bloomer et al⁴⁹ ont montré que le produit de la réaction est principalement le composé **13** avec une présence minoritaire d'autres produits bromés.

Cette dernière méthode nous a paru plus simple à adopter, nous avons donc repris la même réaction en utilisant le peroxyde de benzoyle comme initiateur de radicaux. Nous avons fait varier les paramètres (quantité de NBS, température). Malheureusement, nos essais pour obtenir le composé **13** se sont tous révélés infructueux. Les seuls composés bromés obtenus sont les composés **14** avec un rendement de 16% et le composé **15** avec un rendement de 14%

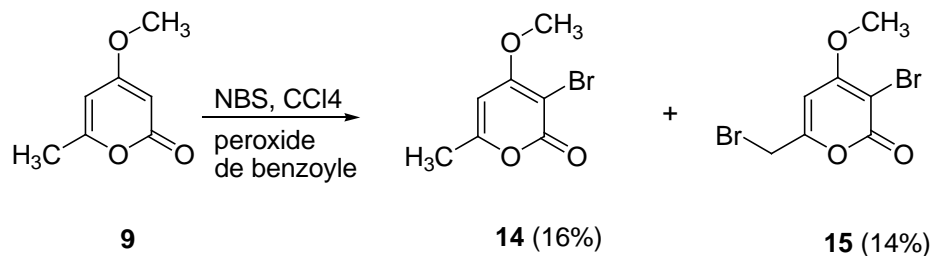


Schéma 53: Réaction de bromation de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone

Devant cet échec de la réaction de bromation allylique, nous avons essayé une autre stratégie de synthèse qui implique le passage par une réaction de substitution nucléophile d'un

groupement hydroxyle par un atome de brome. Pour ce faire, nous avons tenté la réaction de formylation du méthyle en position 6 du 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone.

III.3.2.2. Formylation de 4-méthoxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one **9**.

La formylation de 4-méthoxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one **9** a été réalisée pour la première fois par Suzuki et al⁵⁰ en utilisant le dioxyde de sélénium dans un tube scellé à 180°C et sous atmosphère inerte. Ils ont obtenu les deux composés **16** et **17** avec des rendements respectifs de 65% et 25% (schéma 54).

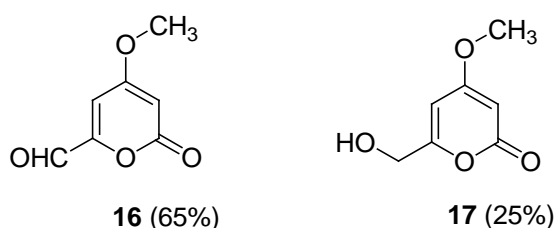


Schéma 54: Produits de formylation de la 4-méthoxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one **9**

Nous avons repris la même réaction en utilisant le dioxane comme solvant, le dioxyde de sélénium et en chauffant le milieu réactionnel à 120 °C mais sans utiliser de tube scellé. Dans ces conditions nous n'avons isolé que le composé **16** avec un rendement de 45% (schéma 55).

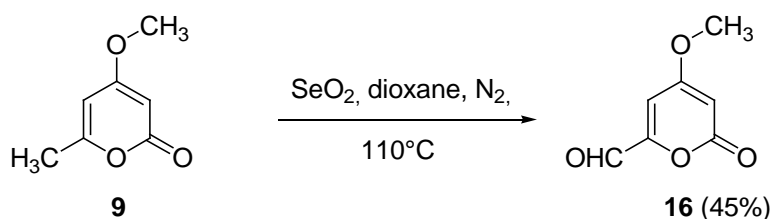


Schéma 55: Réaction de formylation du composé **9**

Le mécanisme de cette réaction proposé est celui de Sharpless.⁵¹ Il s'agit d'une oxydation allylique qui débute par une réaction-ène, suivie par un réarrangement sigmatropique pour former l'ester de sélénium puis la formation de l'aldéhyde par coalescence de l'ester sélénium.

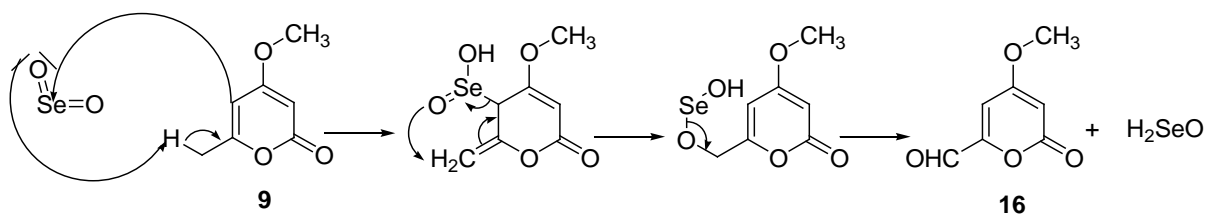


Schéma 56: Mécanisme réactionnel de la formylation de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone avec le dioxyde de sélénium

L'analyse du spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO du composé **16** montre l'absence du signal correspondant au groupement méthyle en position 6 de la 2-pyrone et la présence d'un singulet à 9.44 ppm attribuable au proton de la fonction aldéhyde.

III.3.2.3. Réduction de 4-méthoxy-2-oxo-2H-pyran-6-carbaldéhyde **16**:

La réduction du 4-méthoxy-2-oxo-2H-pyran-6-carbaldéhyde **16** avec le borohydrure de sodium peut être réalisée in situ sans avoir préalablement isolé ce composé.⁴⁵

Pour notre part, nous avons préféré isoler le composé **16** puis réalisé la réduction par NaBH_4 dans l'éthanol à 95%. Nous avons obtenu un rendement de 58% du composé 6-(hydroxyméthyl)-4-méthoxy-2H-pyran-2-one **17** (schéma 57).

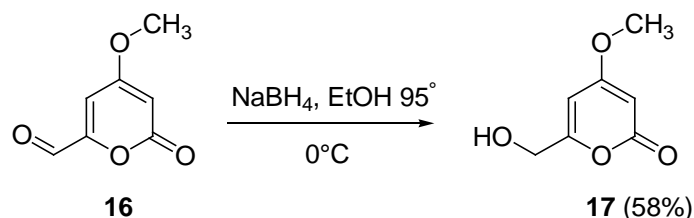


Schéma 57: Réaction de réduction du composé **16**

L'analyse du spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO du composé **17** montre la disparition du signal correspondant au groupement CHO et la présence de deux nouveaux signaux l'un sous forme d'un doublet dédoublé à $\delta=4.19$ ppm et qui intègre pour deux protons correspondant aux protons CH_2 en position 6 et l'autre sous forme d'un triplet à $\delta=5.64$ ppm et qui intègre pour un proton attribuable au proton OH.

III.3.2.4. Bromation de 6-(hydroxyméthyl)-4-méthoxy-2H-pyran-2-one **18** et synthèse du sel phosphonium correspondant (B):

La substitution de la fonction alcool peut se faire avec de très bons rendements en traitant le composé par du tétrabromure de carbone⁵² ou du tribromure de phosphore.^{53,43} La

bromation de la pyrone hydroxylée **17** que nous avons effectuée n'a jamais été décrite auparavant. Cette réaction réalisée sous chauffage doux (40-50°C) dans le dioxane en présence de PBr₃ conduit au composé **13** avec un rendement de 57%. (schéma 58).

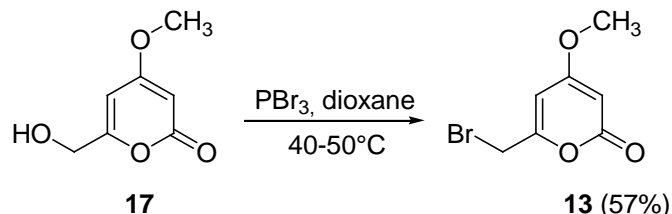


Schéma 58: Réaction de bromation de la pyrone hydroxylée **17**

La conversion du 6-(bromométhyle)-4-méthoxy-2H-pyran-2-one **13** en bromure de (4-méthoxy-oxo-2H-pyran-6-yl)méthyltriphénylphosphonium (**B**) a été décrite en 1974 par Bloomer et al⁴⁶. Nous avons repris la réaction dans les mêmes conditions opératoires, en chauffant le composé **13** en présence d'un équivalent de PPh₃ au reflux du toluène pendant 2h. Nous avons obtenu le sel phosphonium (**B**) avec un rendement de 76% (schéma 59)

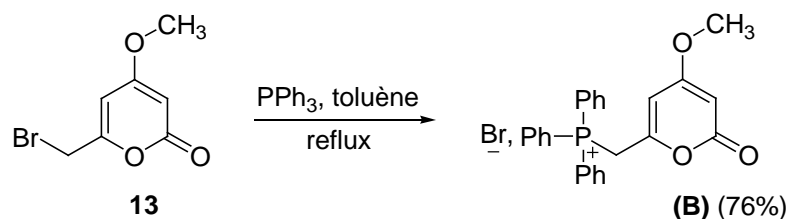


Schéma 59: Synthèse du bromure de (4-méthoxy-oxo-2H-pyran-6-yl)méthyltriphénylphosphonium (**B**)

III.4. Synthèse de sel de phosphonium (C):

Pour synthétiser le sel de phosphonium (**C**), nous avons d'abord effectué la bromation de DHA-H, sous atmosphère inerte, en irradiant un mélange équimolaire de DHA-H et le NBS dans le tétrachlorure de carbone pendant 4h (schéma 60). Le suivi par chromatographie sur couche mince de l'évolution de la réaction a montré que le DHA-H bromé en position 6 et le DHA ont un même rapport frontal, ce qui a rendu la séparation par colonne chromatographique impossible. Nous avons, alors, synthétisé le sel phosphonium (**C**) à partir du mélange DHA-H bromé et DHA sous atmosphère inerte par action de la phosphine et au reflux du benzène. Le sel de phosphonium (**C**) est obtenu avec un rendement de 10%.

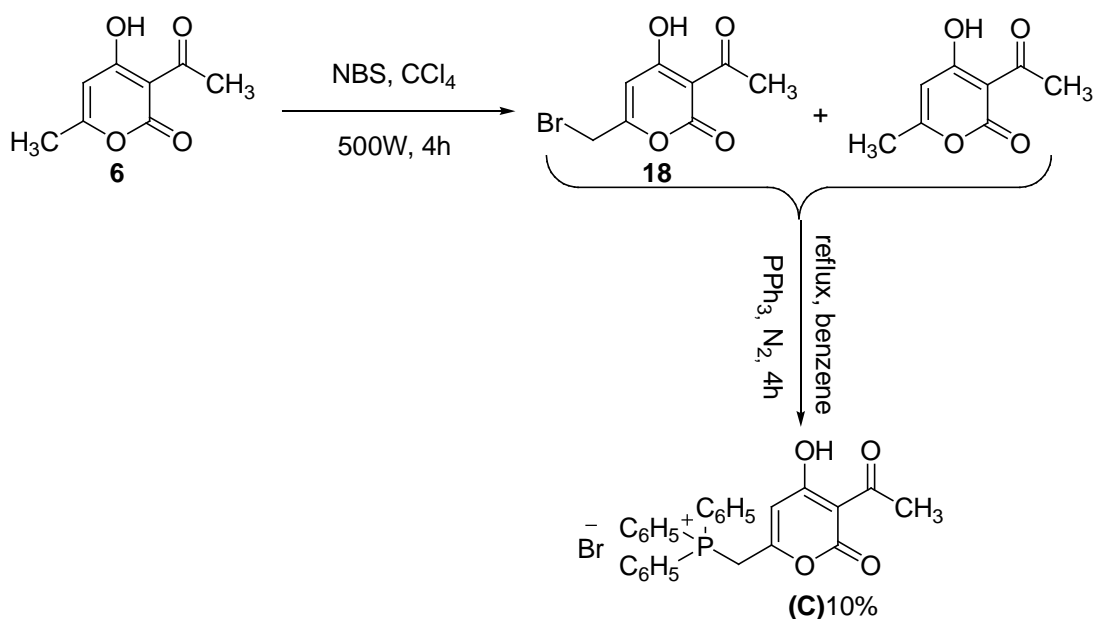


Schéma 60: Synthèse du sel de phosphonium de DHA-H

III.5. Couplage entre l'aldéhyde TTF et les sels de phosphonium (A), (B) et (C) par la réaction de Wittig:

La réaction de Wittig est l'une des réactions les plus utilisées pour la création d'une double liaison carbone-carbone. Elle est largement utilisée comme une des étapes clé dans la synthèse de plusieurs dérivés TTF^{41,54}. Elle nécessite de travailler en milieu aprotique anhydre en présence d'une base forte du type organolithien (RLi) ou amidures de lithium (LDA) dans le cas de formation d'ylure de phosphore non stabilisé ou de base moins forte comme la triéthylamine ou NaOH dans le cas de la formation d'ylure de phosphore stabilisé. Dans ce dernier cas, les réactions sont réalisées, simplement, au reflux du benzène ou toluène, en présence de triéthylamine^{37a-b} ou bien à température ambiante en présence d'hydroxyde de sodium^{37-d, 47-a}. Le choix de la base utilisée est fonction de l'acidité de l'halogénure d'alkyltriphénylphosphonium mis en jeu.

Dans notre cas, la réaction a eu lieu, par simple agitation à température ambiante dans le dichlorométhane en présence d'hydroxyde de sodium dans le cas du sel de phosphonium (A) (R = Me). Le composé **19** est obtenu avec un rendement de 42 %. Par contre, dans le cas des sels de phosphonium (B) et (C), nous avons utilisé le bicarbonate de potassium comme catalyseur en présence d'un agent de transfert de phase (l'éther couronne 18). Le composé **20** est obtenu avec un rendement de 12% alors que le composé **21** est obtenu avec un rendement de 72%.

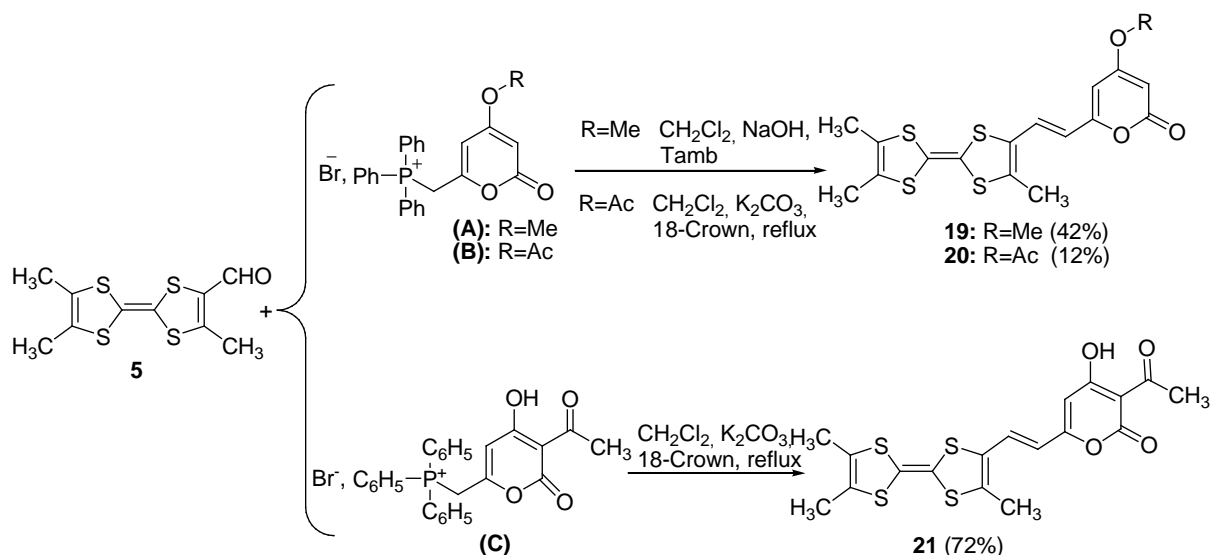


Schéma 61: Réaction de couplage de TTF carboxaldéhyde avec les sels de phosphonium (A), (B) et (C)

III.5.1. Caractéristiques spectrales:

Analyse par RMN ^1H :

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le CDCl_3 du composé **19** montre: les signaux caractéristiques des trois groupes méthyles sur le TTF, deux singulets à $\delta=1.96$ ppm (6H) et $\delta=2.21$ ppm (3H) et les signaux caractéristiques de la pyrone, trois singulets à $\delta=6.02$ ppm (1H), $\delta=6.27$ ppm (1H) et $\delta=3.82$ ppm (3H)

D'autre part, on note la présence de deux doublets, l'un à 7.20 ppm (1H) correspondant au proton éthylénique proche du TTF et un autre à 5.51 ppm (1H) attribuable au proton éthylénique proche de la pyrone. La constante de couplage $^3J_{\text{HH}}$ a une valeur de 15 Hz, ce qui caractérise un couplage de deux protons en position *trans*.

Les caractéristiques spectrales des composés **19**, **20** et **21** sont détaillées dans la partie expérimentale.

Analyse par RX:

Des cristaux rouges du composé **19** ont été obtenus dans un mélange dichlorométhane/ ether (1/1). La résolution de la structure par diffraction des rayons X a montré que le composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$. Une molécule de solvant (dichlorométhane) a cristallisé dans la structure. La structure moléculaire obtenue par diffraction des rayons X est représentée figure 1.

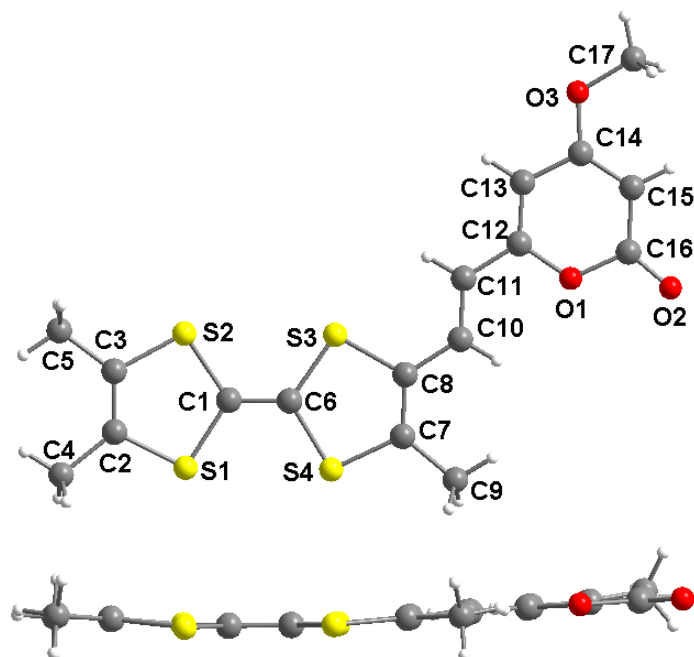


Figure 1: Schéma ORTEP du composé **19**

On peut remarquer tout d'abord que le cœur TTF et le groupement 4-MeO-2-pyrone sont coplanaires et que le cœur TTF est quasi plan puisque les cycles dithioles présentent un angle de torsion autour de l'axe S-S de 4° et 5°. On constate également que le TTF et la pyrone **9** sont bien en position *trans* par rapport à la double liaison. Ce qui confirme les déductions réalisées à partir des spectres ^1H . Les longueurs de liaison observées pour la partie TTF sont celles attendues pour un TTF neutre avec une longueur de la C=C centrale de 1.337(9) Å. Les données cristallographiques de ce composé sont données en annexe.

Analyse par UV:

L'étude par spectroscopie UV des composés de départ **5**, **6**, **9**, **10** et des composés synthétisés **19**, **20** et **21** a été réalisée dans le dichlorométhane. Les spectres obtenus sont représentés dans la figure 2. Les valeurs des longueurs d'onde maximales et les coefficients d'absorption molaires correspondants sont reportés dans le tableau 1.

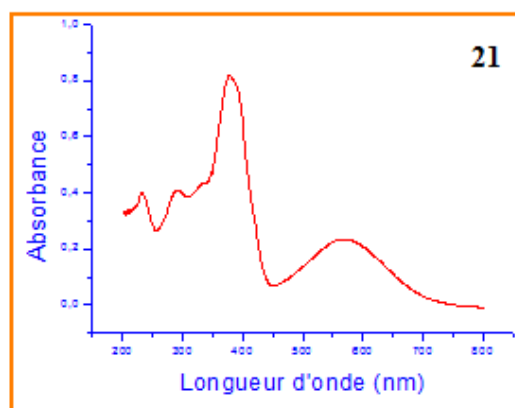
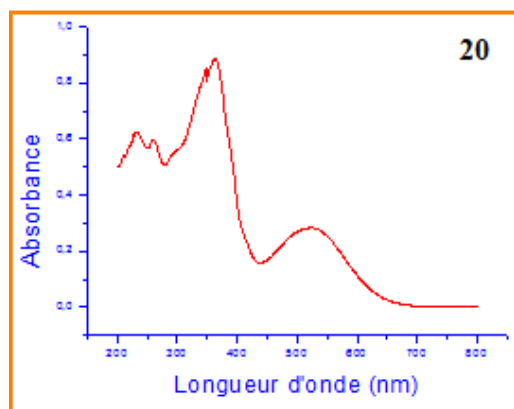
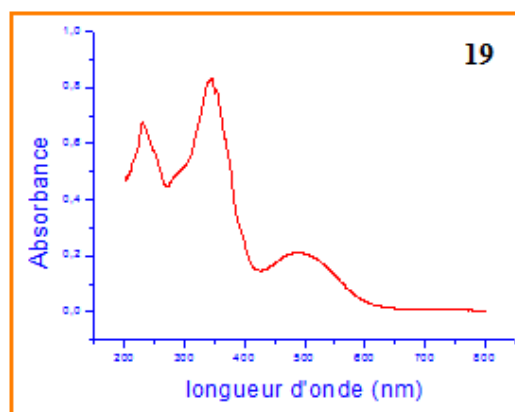
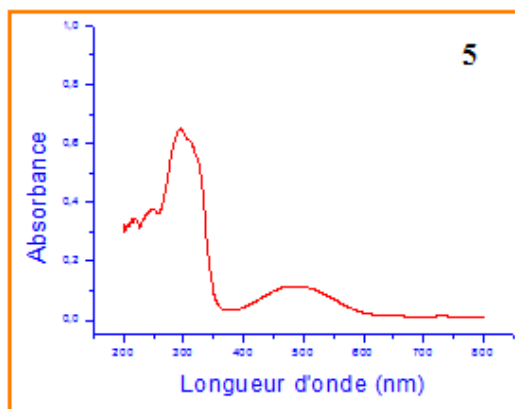
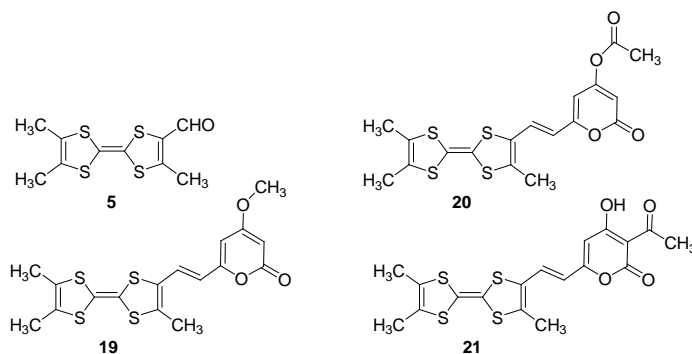


Figure 2: Spectres UV des composés **5**, **19**, **20** et **21**

Tableau 1: Valeurs des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'ondes des composés **5**, **19**, **20** et **21**



Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
5	248	9201	20	231	16634
	294	15794		261	15872
	485	2806		347	22435
				364	23515
		521		7540	
19	229	8431	21	233	6867
	348	10334		292	7009
	489	2629		336	7402
		378		14001	
				564	4019

En analysant les spectres UV-Vis des composés **19**, **20** et **21**, nous constatons qu'ils absorbent tous fortement entre $\lambda=220$ nm et $\lambda=380$ nm et plus faiblement aux environs de $\lambda=500$ nm. En comparant ces valeurs avec celles de TTF-carboxaldéhyde **5**, nous relevons un effet bathochrome et hypochromique pour le composé **19** et un effet bathochrome et hyperchromique pour le composé **20** et **21** pour la bande d'absorption aux environs de 500 nm. Nous attribuons la transition observée aux longueurs d'onde plus élevées pour les composés **19**, **20** et **21** à une transition électronique résultant d'un transfert de charge intramoléculaire entre le cœur TTF donneur d'électron et le groupement 2-pyrone au travers de l'espaceur conjugué.

III.5.2. Etude électrochimique:

Les propriétés électrochimiques (redox) des composés **4**, **5**, **19**, **20** et **21** ont été étudiées par voltamétrie cyclique réalisée dans une cellule électrochimique composée de trois

électrodes : électrode de référence (calomel saturé), de travail (platine) et contre électrode (carbone). L'expérience a été menée à une vitesse de balayage de 100 mV/sec dans le dichlorométhane en présence du Bu_4NPF_6 comme électrolyte support.

Les voltamogrammes enregistrés montrent deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques correspondants à l'oxydation du cœur TTF en cation radical puis en dication. La figure 3 montre les voltamogrammes des composés **19**. Les valeurs des potentiels de demi-vague des composés **4**, **5** et **19** sont représentées dans le tableau 2.

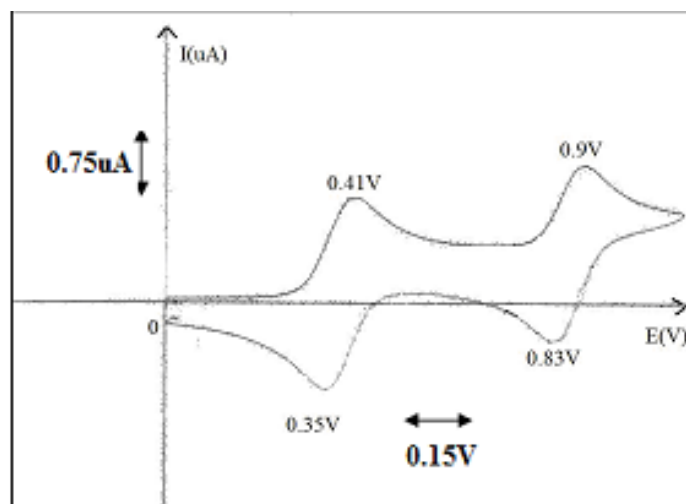


Figure 3: Voltamogramme du composé **19**

Conditions: CH_2Cl_2 , Pt, Bu_4NPF_6

Tableau 2: Potentiels d'oxydation du **4**, **5**, **19**, **20** et **21**.

Conditions: CH_2Cl_2 , Pt, Bu_4NPF_6

Composé	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)
4	0.27	0.80
5	0.47	0.99
19	0.38	0.86
20	0.39	0.86
21	0.37	0.85

Par comparaison avec le triméthylTTF, on constate un décalage des potentiels de demi vague des composés **19**, **20** et **21** vers des valeurs plus anodiques ce qui traduit un effet électroattracteur de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone, la 4-acétoxy-6-méthyl-2-pyrone et l'acide déhydroacétique. Par contre, si on compare avec les potentiels du TTF carboxaldéhyde nous constatons que les TTF **19**, **20** et **21** s'oxydent plus facilement que le TTF

carboxaldéhyde **5** et la 4-méthoxy-2-pyrone, la 4-acétoxy-2-pyrone et la 4-hydroxy-3-acétyl-2-pyrone ont un effet moins électroattracteur que la fonction carboxaldéhyde.

Nous constatons également que la substitution du groupement hydroxy de la 2-pyrone par un groupement électrodonneur méthoxy ou électroattracteur acétoxy n'a pas d'effet sur les propriétés redox du TTF (tableau 2).

III.6. Couplage entre le bis TTF carboxaldéhyde et le sel de phosphonium (B).

Dans le but d'augmenter l'extension spatiale de la molécule où les noyaux hétérocycliques sont conjugués par l'intermédiaire de la liaison π , nous avons décidé de greffer une autre pyrone sur le cœur TTF en utilisant comme TTF de départ le TTF bis carboxaldéhyde.

La synthèse de TTF bis carboxaldéhyde est faite à partir du diméthyl TTF **22** obtenu à partir d'une réaction d'homocouplage du sel dithiolium **1a** dans l'acétonitrile en présence de triéthylamine. Nous avons ensuite réalisé la bis lithiation du cœur TTF puis utilisé comme agent formylant le DMF. Dans ces conditions, seule la monoformylation a été observée.

Nous avons eu, alors, recours à un autre agent formylant connu pour sa faible teneur en eau; le N-méthylformanilide. Avec ce réactif, nous avons pu isoler le diméthyl TTF bis carboxaldéhyde avec un rendement de 50%. Nous avons noté une très faible solubilité de ce composé dans les solvants usuels.

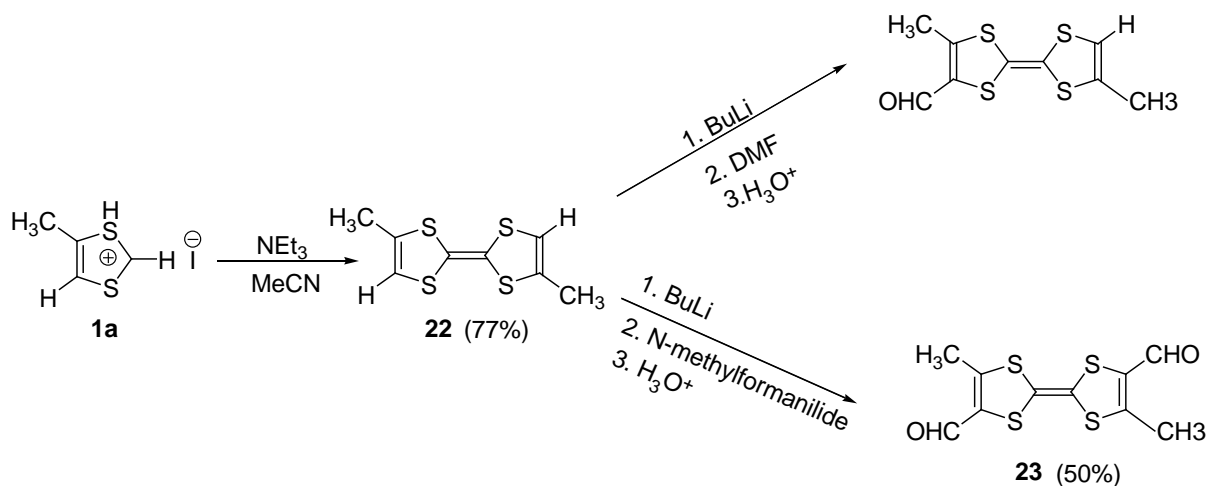


Schéma 62: Synthèse de TTF bis-carboxaldéhyde **23**

La synthèse du TTF bis substitué **24** a été réalisée d'une façon analogue à la synthèse du TTF **19** en utilisant deux équivalents du sel de phosphonium (**B**) pour un équivalent du TTF bis carboxaldéhyde **23**.

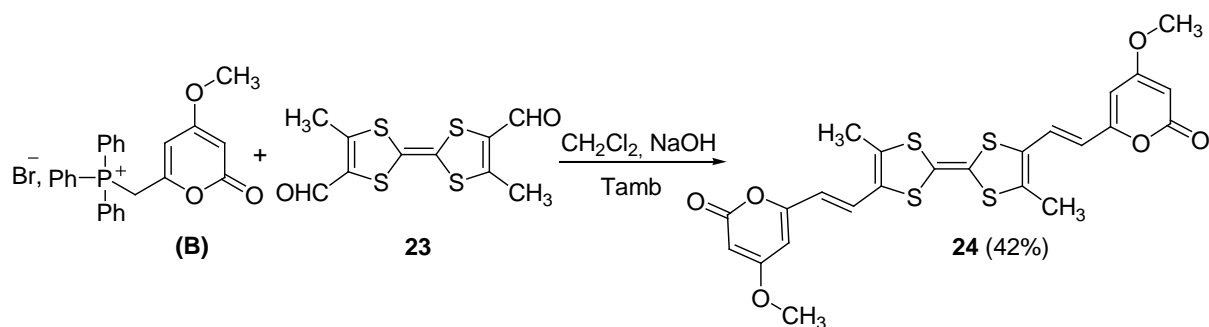


Schéma 63: Réaction de couplage entre le TTF-bis-carboxaldéhyde **23** et le sel de phosphonium (**B**)

III.6.1. Caractéristiques spectrales

Le spectre RMN ^1H réalisé dans le CD_3COCD_3 du composé **24** montre: le signal caractéristique des deux groupes méthyles du TTF, un singulet à $\delta=2.24$ ppm (6H) et les signaux caractéristiques de la pyrone, 3 singulets à $\delta= 6.02$ (2H), $\delta= 6.28$ (2H), $\delta= 3.83$ (6H). D'autre part, on note la présence de deux doublets, l'un à 7.20 ppm (2H) correspondants aux protons éthyléniques proches du TTF et un autre à 5.51 ppm (2H) attribuables aux protons éthyléniques proches de la pyrone. La constante de couplage $^3J_{\text{HH}}$ a une valeur de 15 Hz, ce qui caractérise un couplage de deux protons en position *trans*.

Analyse par UV:

L'étude par spectroscopie UV-Vis des composés **23** et **24** a été réalisée dans le dichlorométhane. Les spectres des deux composés mono et bis substitués **19** et **24** ainsi que celui du composé **5** sont représentés dans la figure 4.

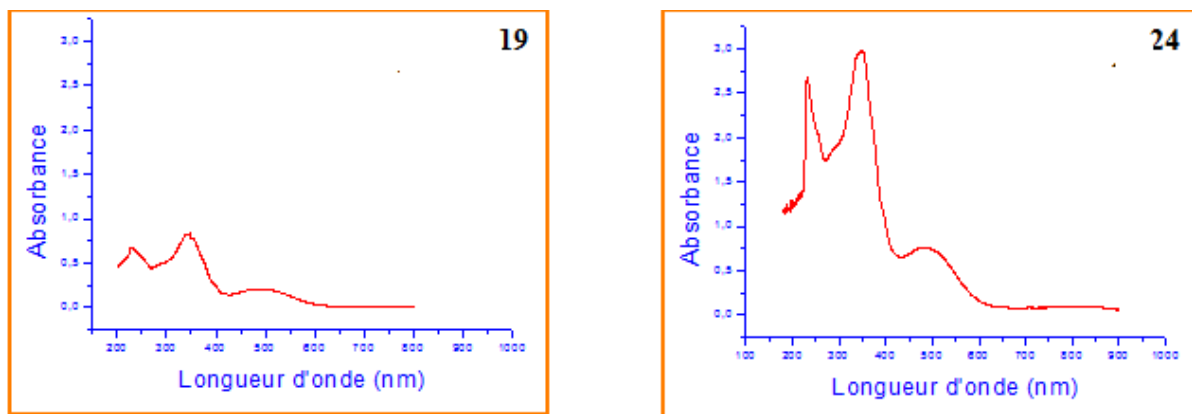
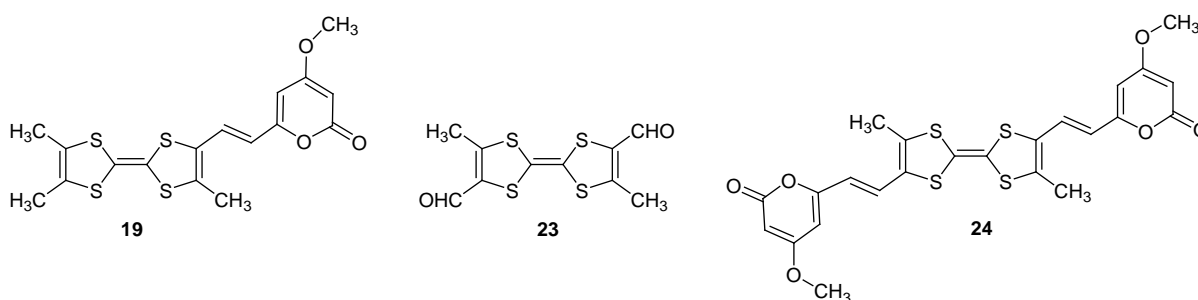


Figure 4: Spectres UV des composés mono et bis-substitués **19** et **24**.

Dans le but de comparer les propriétés spectroscopiques des TTF monosubstitués et bis substitués, nous avons regroupé dans le tableau 3 les différentes valeurs de longueurs d'onde observées ainsi que leurs coefficients d'extinction molaire.

Tableau 3: Valeurs des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'ondes maximales de **19**, **23** et **24**



Composé	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Composé	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
19	229	8431	5	248	9201
	348	10334		294	15794
	489	2629		485	2806
24	232	24234	23	273	17985
	349	26914		303	14920
	485	6905		314	14294
				486	2929

En analysant les spectres du TTF **19** et du TTF **24**, on note certaines similitudes, notamment une bande intense à 348 nm pour le TTF **19** et à 349 nm pour le TTF **24**. Cette

bande est attribuée à une transition $\pi\text{---}\pi^*$ au sein de ces composés. On observe également une bande moins intense à 489 nm pour le TTF **19** et à 485 nm pour le TTF **24**. Nous attribuons cette absorption localisée à de basse énergie à un possible transfert de charge intramoléculaire entre le cœur TTF donneur et la pyrone où les substituants pyroniques se comportant comme un groupement accepteur d'électrons. D'ailleurs cette transition électronique était également observée dans les TTF mono et bis carboxaldéhyde. Par ailleurs, le comportement électroattracteur des pyrones sera mis en évidence au cours de l'étude électrochimique.

En comparant le composé disubstitué **24** avec le composé monosubstitué **19**, nous constatons un effet hyperchrome dû, certainement, à l'extension de la conjugaison. Ce même effet a été observé quand on passe du TTF monocarboxaldéhyde **5** au TTF bis-carboxaldéhyde **23**.

III.6.2. Etude électrochimique:

Les propriétés électrochimiques des composés **22**, **23** et **24** ont été étudiées par voltamétrie cyclique. Les expériences ont été réalisées dans le dichlorométhane en présence de 0.1 M de NBu_4PF_6 comme électrolyte support à une vitesse de balayage de 100 mV/s et une électrode de travail en platine. Les potentiels d'oxydation sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). Les voltamogrammes enregistrés montrent les deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques correspondants à l'oxydation réversible du cœur TTF en cation radical puis dication. Les valeurs des potentiels des demi-vagues de ces composés sont reportées dans le tableau 4.

Tableau 4: Potentiels d'oxydation de **4**, **5**, **22**, **23**, **19** et **24**

Conditions: CH_2Cl_2 , Pt, Bu_4NPF_6

Composé	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)
22	0.26	0.79
23	0.7	1.15
19	0.38	0.86
24	0.38	0.86

En comparant les potentiels de demi-vague du TTF carboxaldéhyde **5** avec celui du bisTTF carboxaldéhyde **23**, nous constatons pour le TTF carboxaldéhyde un décalage de 230 mV des

valeurs des potentiels d'oxydation vers des valeurs plus anodiques. Par contre, si nous comparons les potentiels d'oxydation des deux composés **19** et **24**, nous ne constatons aucune différence ce qui semble indiquer que le nombre des 2-pyrone attaché au cœur TTF ne modifie pas la densité électronique de celui-ci contrairement au groupement carboxaldéhyde.

IV. Synthèse du ligand hydrazone du DHA:

Après nos essais de couplage des dérivés du DHA avec le TTF carboxaldéhyde à travers une double liaison C=C, nous avons voulu étudier l'influence d'un autre espaceur entre le cœur DHA et le TTF tel qu'un espaceur azino.

Parallèlement, nous avons constaté au cours de notre investigation bibliographique l'absence du ligand azine qui pourrait se coordiner aux métaux d'une façon bidentate similaire aux bases de Schiff de DHA. Ce ligand azine peut être synthétisé en condensant, dans un premier temps, un des composés carbonylés (DHA ou TTF carboxaldéhyde) avec l'hydrazine pour créer une hydrazone qui sera, à son tour, condensée avec l'autre composé carbonylé. Pour ce faire, nous avons choisi de procéder de la synthèse de l'hydrazone du DHA qui jouera, par la suite, le rôle de précurseur pour la synthèse de l'azine.

L'action de l'hydrazine sur le DHA dans l'éthanol a été, pour la première fois, étudiée par Mahesh et al.⁵⁵ qui obtiennent selon les conditions opératoires utilisées l'hydrazone ou l'azine de DHA. Par contre, Katritzky et al⁵⁶, par action de l'hydrazine hydrate sur le DHA à reflux ou à température ambiante dans la pyridine, isolent un dérivé dipyrazolique et un dérivé hydrazo. La même étude a été reprise par Essassi et al⁵⁷ dans laquelle ils ont montré que les structures bipyrazoliques obtenues ne sont qu'une dégradation du cycle pyranique de l'hydrazone (schéma 64).

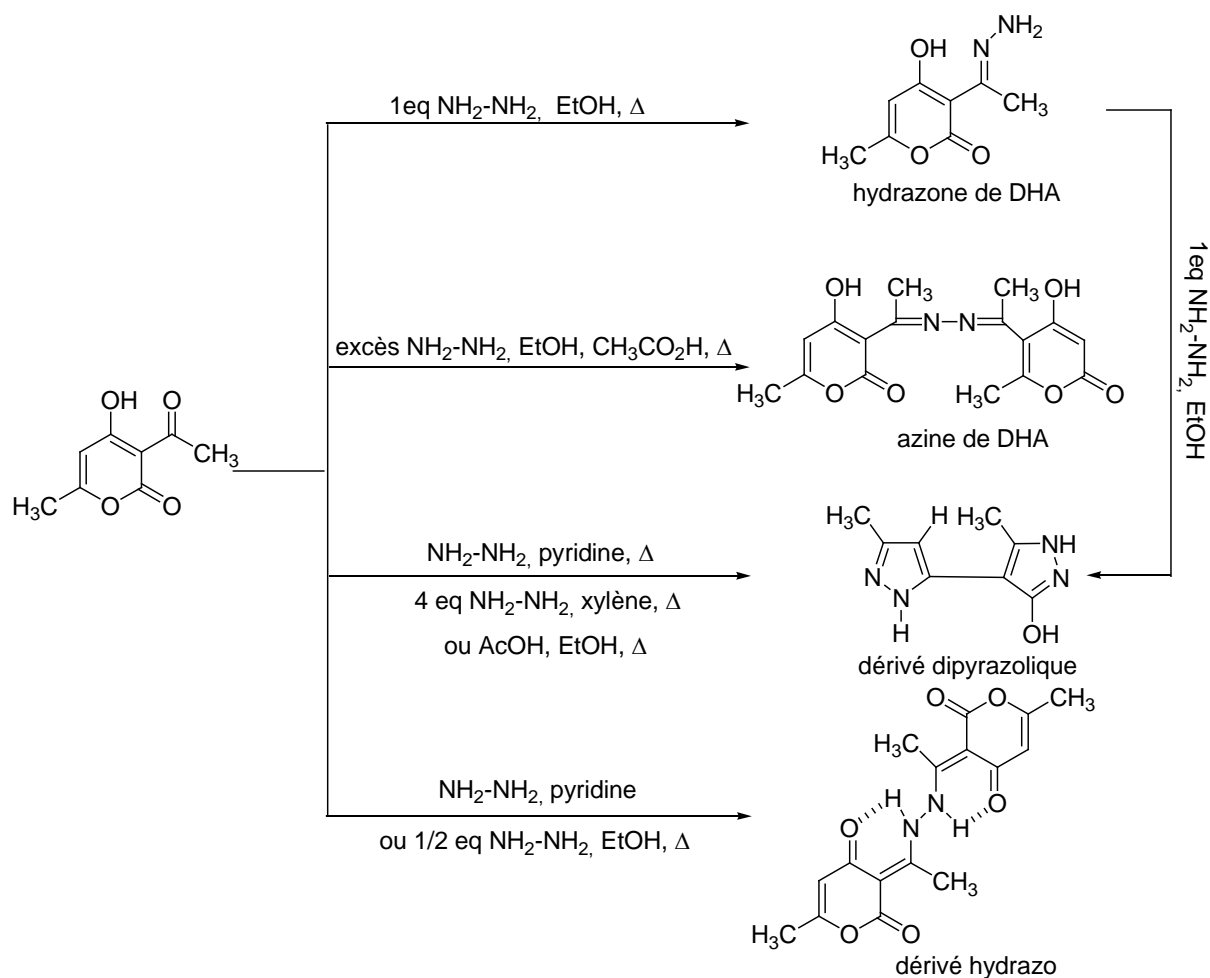


Schéma 64: Action de l'hydrazine sur le DHA

En ce qui nous concerne, nous avons synthétisé l'hydrazone de DHA à température ambiante par action d'un équivalent d'hydrazine hydrate sur le DHA dans l'éthanol. Le rendement obtenu est de 74%

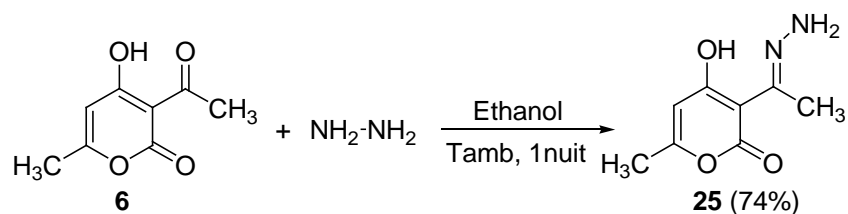


Schéma 65: Synthèse de l'hydrazone de DHA

L'étude spectrale du composé **25** par RMN ^1H confirme la formation de l'hydrazone par la présence d'un singulet à $\delta=4.33$ ppm (2H) correspondant aux deux protons NH_2 .

Etant donné que l'obtention de l'hydrazone du DHA dépend des conditions opératoires utilisées, nous avons opté pour une étude par diffraction des rayons X, pour confirmer la structure de celle-ci sans ambiguïté.

La 3-ethanehydrazonoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone **25** a été recristallisée dans l'acétonitrile, des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente du solvant de recristallisation. L'étude par diffraction des rayons X a montré que le composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace C2/c. L'analyse de la structure cristalline révèle une géométrie plane. Le schéma ORTEP de la structure du composé est représenté dans la figure 4, les longueurs de liaison sont rassemblées dans le tableau 5:

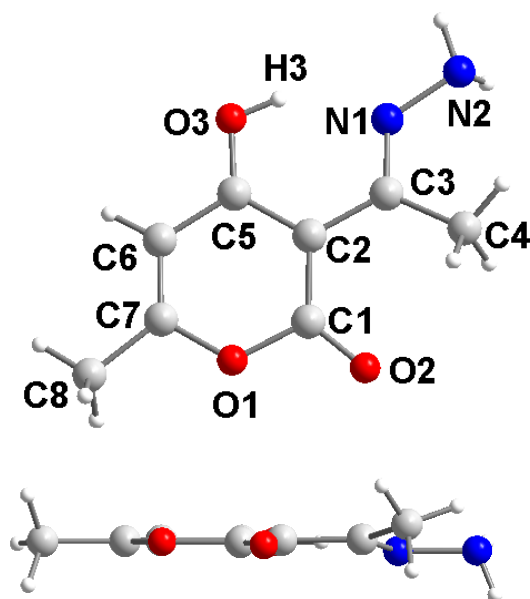


Figure 4: Schéma ORTEP du composé **25**

L'analyse de la structure cristalline révèle une géométrie plane pour l'hydrazone **25**

Tableau 5: Longueurs des liaisons (Å) dans le composé **25**

Liaison	Longueurs de liaison	Liaison	Longueurs de liaison
C1-O1	1.399(2)	C2-C3	1.442(2)
C1-O2	1.222(2)	C3-N1	1.312(2)
C1-C2	1.440(2)	N1-N2	1.416(2)
C2-C5	1.444(2)	C5-O3	1.266(2)
C5-C6	1.443(2)	C7-C8	1.489(3)
C6-C7	1.337(2)	C7-O1	1.371(2)
N1-H3	1.821(1)		

V. Synthèse de l'azine de DHA et TTF carboxaldéhyde et de son complexe avec le BF₂

La synthèse de l'azine de DHA et de TTF est réalisée par action d'un équivalent de DHA sur un équivalent de TTF-carboxaldéhyde au reflux du THF.

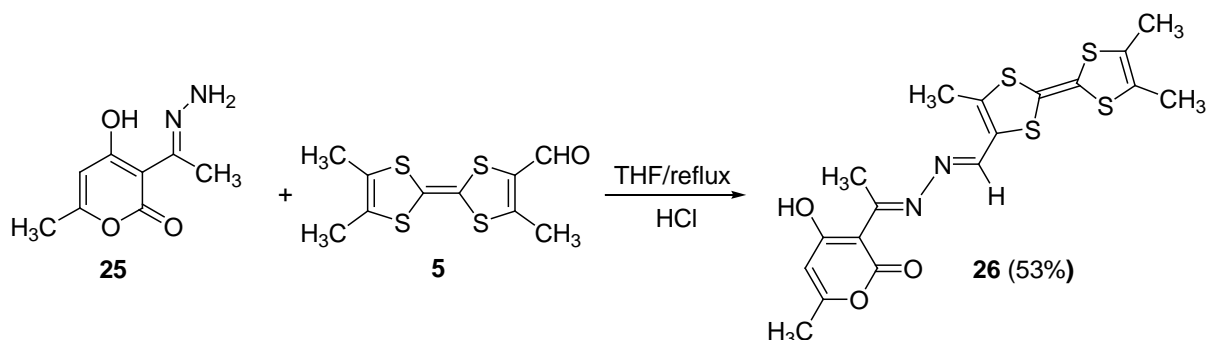


Schéma 66: Synthèse de l'azine de DHA et tétraméthylTTF

L'analyse du spectre RMN ¹H réalisé dans le CDCl₃ du composé **26** montre la présence des signaux caractéristiques du triméthyl TTF sous forme de singulets correspondants aux groupes méthyles à $\delta=1.96$ ppm (6H) et à $\delta=2.17$ ppm (3H) et la présence de signaux caractéristiques de la pyrone sous forme de singulets à $\delta=2.26$ (3H), $\delta=2.88$ (3H), correspondants aux deux groupes méthyles et un autre à $\delta=5.67$ ppm (1H) correspondant au proton en position 5 de la pyrone. D'autre part on constate la présence d'un singulet à $\delta= 8.02$ ppm (1H) attribuable au CH lié au pont azino.

Afin d'étudier l'effet du métal sur les propriétés optiques et électrochimiques de la structure azine que nous avons synthétisée, différentes tentatives de complexation avec les métaux de transition ont été menées sur le ligand **26**, seul le BF₂ a pu être coordonné pour donner le composé **27** et ceci par réaction en milieu anhydre et à température ambiante de l'etherate de bore sur le composé **26** en présence de 3 équivalents de triéthylamine. Nous signalons une faible solubilité de ce composé dans les solvants organiques usuels accompagné d'un effet solvatochrome.

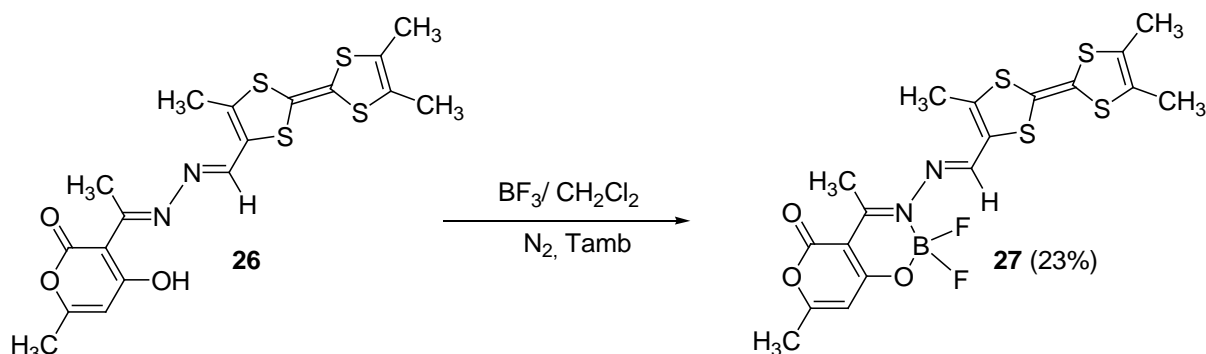


Schéma 67: Réaction de coordination de l'azine **26** avec le BF₂

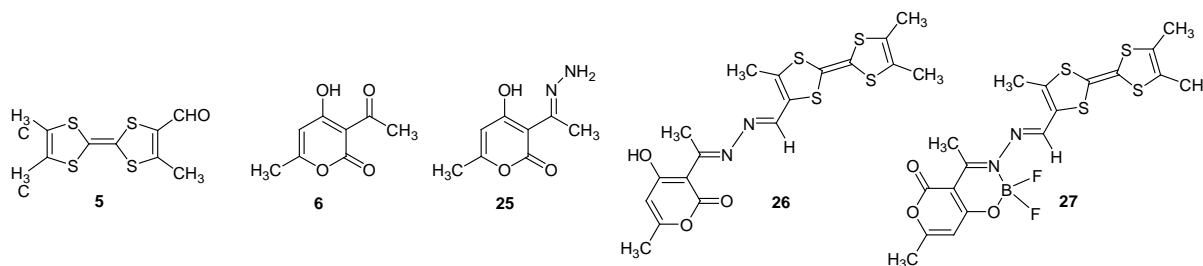
Le spectre RMN¹H du composé **27** a le même profil que celui du composé **26** avec un déblindage des protons CH dû, certainement, à l'effet attracteur des fluors présents sur le bore. Le signal correspondant au CH de la pyrone dans le cas du composé **27** sort à 6.06 ppm et celui du groupe imino sort à 8.65 ppm alors qu'ils sortent respectivement à 5.67 ppm et 8.02 ppm dans le cas du composé **26**.

Le résultat de la spectroscopie de masse du composé **27** montre une masse expérimentale identique à la masse théorique calculée. Ce qui contribue à la confirmation de la structure proposée.

Etude par UV:

L'étude par spectroscopie UV des composés **6**, **25**, **26** et **27** a été réalisée dans le dichlorométhane, nous regroupons dans le tableau 6 les longueurs d'onde correspondantes au maximum d'absorption ainsi que les coefficients d'extinction molaire calculés pour tous ces composés.

Tableau 6: Valeurs des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'ondes des composés **5**, **6**, **25**, **26** et **27**



Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
6	229	8629	25	236	11020
	311	13640		316	12510
5	248	9201	26	369	34400
	294	15794		383	36300
	485	2806		525	6600
27	232	17408	-	-	-
	292	15526			
	369	34080			
	558	6699			

En analysant les valeurs des coefficients d'extinction des composés **25**, **26** et **27**, nous constatons qu'ils absorbent tous fortement dans la zone comprise entre $\lambda=230$ nm et $\lambda=370$ nm

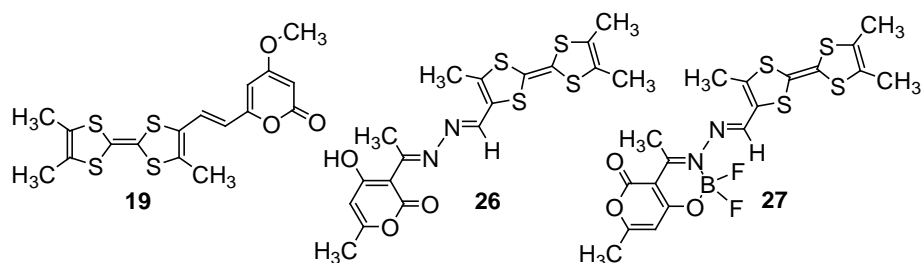
Nous observons au voisinage de $\lambda = 300$ nm un effet bathochrome accompagné d'un effet hyperchrome en passant du composé **25** à **26** puis **27** dû à l'effet de conjugaison à travers une fonction azine liant les deux structures la 4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone **6** et le tétraméthyl-TTF **4** et à l'effet électroattracteur des deux fluors liés à l'atome de bore dans le composé **27**. Nous constatons également une absorption à basse énergie $\lambda = 525$ nm pour le composé **26** et $\lambda = 558$ nm pour le composé **27** dû à un possible transfert de charge intramoléculaire entre le cœur TTF (donneur d'électrons) et la partie pyrone (accepteur d'électrons) à travers le pont azino.

Etude électrochimique:

Les propriétés électrochimiques des composés **26** et **27** ont été étudiées par voltamétrie cyclique réalisée dans les mêmes conditions citées précédemment. Les voltamogrammes enregistrés des deux composés montrent deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques correspondant à l'oxydation réversible du cœur TTF. Les valeurs des potentiels des demi-vagues de ces deux composés et celles du composé **19** sont reportées dans le tableau suivant:

Tableau 7 : Potentiels d'oxydation de **19**, **26** et **27**

Conditions: CH_2Cl_2 , Pt, Bu_4NPF_6



Composé	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)
19	0.38	0.86
26	0.38	0.87
27	0.43	0.94

Nous constatons que le composé **26** a les mêmes valeurs de potentiels de demi-vague que le composé **19**. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'effet électroattracteur de la 3-ethanehydrazonoyl-4-hydroxy-6-méthyl-2-pyrone sur le cœur TTF est le même que celui de la 4-méthoxy-6-méthyl-2-pyrone.

Nous observons un décalage des valeurs de potentiels de demi-vague du composé **27** vers les valeurs les plus anodiques par rapport à celui du composé **26** ce qui traduit une difficulté d'oxydation du composé **27** par rapport au composé **26**.

VI. Synthèse de la diazine de DHA et TTF carboxaldéhyde:

La synthèse de la diazine de DHA et TTF se fait par action de deux équivalents de l'hydrazone **25** sur le bis carboxaldéhyde TTF **23**, dans des conditions similaires à l'azine **26**. Le rendement est de 74%.

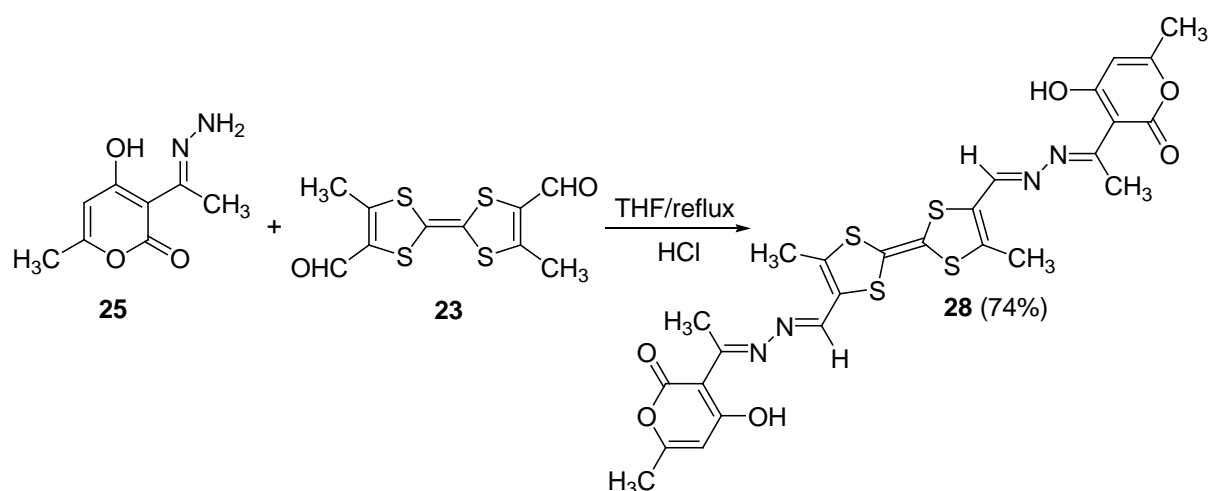
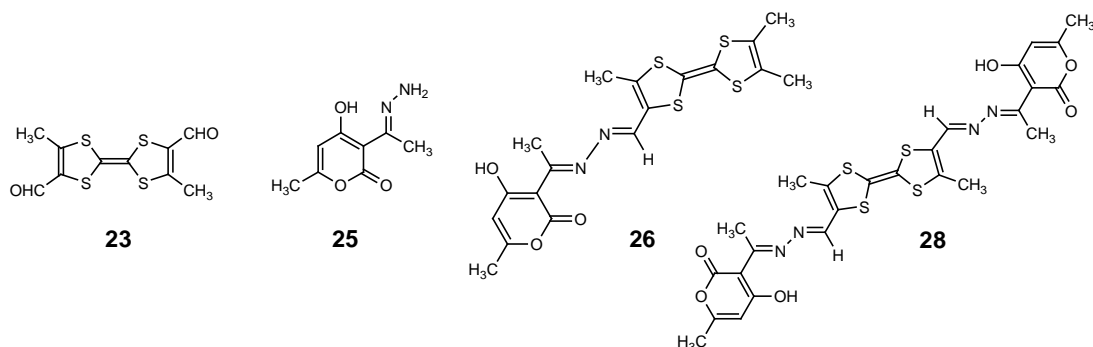


Schéma 68: Synthèse de la diazine de DHA et de tétraméthylTTF

Analyse par UV:

Nous avons réalisé l'étude par UV du composé **28** dans le dichlorométhane. Le spectre enregistré montre 4 pics d'absorption dont les valeurs avec les coefficients d'extinction correspondants sont reportés dans le tableau 8, nous reportons également ceux des composés **23**, **25** et **26**.

Tableau 8: Valeurs des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'ondes du **23**, **25**, **26** et **28**

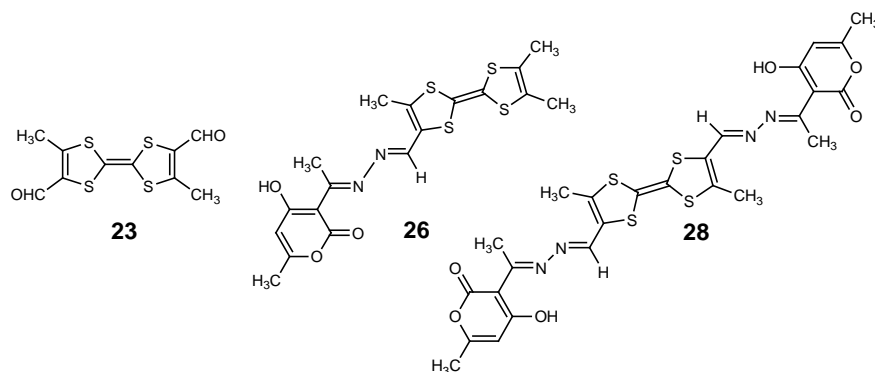


Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Composé	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
23	273	17985	25	236	11020
	303	14920		316	12510
	314	14294	26	231	40700
	486	2929		368	61200
		384		66800	
			506	17800	

En comparant les composés **26** et **28**, nous constatons, un effet hyperchrome sur toute la zone d'absorption indiquant une extension de la conjugaison dans les structures. Nous relevons l'absorption à basse énergie pour le composé **28** localisée à $\lambda=506$ nm dû à un possible transfert de charge entre le cœur TTF(donneur) et les deux pyrones attachées (accepteur) à travers le pont azino.

Etude électrochimique:

L'étude électrochimique a été réalisée dans le dichlorométhane en gardant les mêmes conditions opératoires utilisées pour les autres composés. Le voltamogramme obtenu montre deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques. Les valeurs des demi-potentiels sont reportées dans le tableau suivant:

Tableau 9: Potentiels d'oxydation de **23**, **26** et **28**Conditions: CH₂Cl₂, Pt, Bu₄NPF₆

Composé	E _{1/2} ¹ (V)	E _{1/2} ² (V)
23	0.7	1.15
26	0.38	0.87
28	0.57	1.01

Pour le composé **28**, nous constatons par rapport au composé **26** un décalage des valeurs de demi-potentiels vers les potentiels anodiques. Ce décalage est expliqué par l'effet électroattracteur causé par la deuxième hydrazone pyrone collée au cœur tétraméthyle TTF. Par conséquent le composé **28** s'oxyde plus difficilement que le composé **26** et plus facilement que le bis carboxaldéhyde TTF **23**.

Conclusion:

En conclusion, nous avons pu coupler, pour la première fois, le DHA-H et ses dérivés au tétraméthyle-TTF à l'aide d'un espaceur: la double liaison C=C en utilisant la réaction de Wittig et à l'aide d'un pont azino en utilisant une réaction de condensation entre le TTF carboxaldéhyde et l'hydrazone de DHA-H. Nous avons caractérisé ces nouveaux composés TTF obtenus par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C, spectroscopie de masse et analyse élémentaire. Nous avons montré grâce à l'étude par diffraction des rayons X que le composé **19** a une structure quasiment plane. Nous avons étudié le comportement optique en spectroscopie UV-visible ainsi que le comportement électrochimique par voltamétrie cyclique de ces composés et avons constaté qu'ils avaient tous un comportement typique d'un cœur tétrathiafulvalène qui s'oxyde réversiblement en cation radical puis en dication. Néanmoins, nous avons constaté un décalage vers les potentiels anodiques traduisant une difficulté d'oxydation par rapport au cœur TTF.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'augmentation de l'extension spatiale de ces nouvelles molécules TTF sur les propriétés électrochimiques et ceci en synthétisant deux structures bis pyrone TTF, où on utilise l'espaceur C=C ou le pont azino. Nous avons constaté que dans le cas de l'espaceur C=C, l'effet de l'extension spatiale est nul. Par contre dans le cas de l'espaceur azino, un déplacement des potentiels vers les valeurs anodiques est constaté ce qui confère au cœur TTF une plus grande résistance à l'oxydation. Ce même résultat a été observé lors de l'étude de l'effet de la coordination du ligand azino avec le BF_2 sur les propriétés électrochimiques.

- ¹ (a) B. Nedjar, Kolli, M. Hamdi, J. Pecher, *Synthetic. Comm.*, **1990**, *20*, 1579. (b) B. N. Kolli, «Thèse d'Etat», Université (USTHB) d'Alger, **1982**. (c) L.Hammal, S.Bouzroua, B. Kolli, C. André and P. Hoffman, *heterocyclic Comm*, **2009**, *15*, 209. (d) N. Bennamane, K. Zaïoua, Y. Akacem, R. Kaoua, Y. Bentarzi, S.Bakhta, B. N-Kolli and L. Ouhab, *Org. Comm.*, **2009**, *2:2*, 49 (e) L. Hammal, S. Bouzroua, C André, B. N-Kolli, P. Hoffmann, *Synthetic Commu*, **2007**, *37*, 501 (f) S. Bouzroua, K. Zaioua, Y. Akacem, Y. Bentarzi, L. Hammal, R. Kaoua, B. Nedjar-Kolli, *J. Soc..Alg.*, **2007**, *17*.
- ² (a) Julien Massue "thèse de Doctorat", Université de Rennes 1. (b). J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clérac, D. Lorcy, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8740 (b) N. Bellec, J. Massue, T. Roisnel D. Lorcy, *Inorg. Chem Commun.*, **2007**, *10*, 1172 (c) N. Bellec, J. Massue, T. Roisnel, D. Lorcy, *Inorg. Chem. Commun.*, **2010**, *5*, 169.
- ³ M. Z. Chalaca, J. D. Figueroa-Villar, A. Ellena. Javier, E.Castellano.Eduardo, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *328*, 45.
- ⁴ A. Djedouani, S. Boufas, A. Bendaas, A. Magali, B. Gilles., *Acta Cryst.*, **2009**, E65, m1205-m1206.
- ⁵ W.-Y. Hsieh, C.M. Zaleski, V.L. Pecoraro, P. E. Fanwick, S. Liu., *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, *359*, 228.
- ⁶ Rao, D. S. Ganorkar, M. C., Rao, B. L. S. & John, V. T. *Nat Act. Sci. Lett.*, **1978**, *1*, 402.
- ⁷ N. Chitrapriya, K. Natarajank, V. Mahalingam, M. Zeller, R. Jayablan, K. Swamina, K. than. *Polyhedron.*, **2008**, *27*, 939.
- ⁸ M. Cindric, V. Vrdoljak, N. Strukan, P. Tepes, B. Predragi, A. Saranović, G. Giester, B. Kamenar, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 2128.
- ⁹ V.N. Patange, B.R. Arbad, V.G.Mane, S.D. Salunke, *Transition Metal Chemistry*, **2007**, *32*, 944.
- ¹⁰ M. Cindric, V. Vrdoljak, T.K. Novak, M. Curic, A. Brbot-Saranovic, B. Kamenar., *J. Mol. Struct*, **2004**, *701*, 111.
- ¹¹ (a) R. C. Felicio, E. T. G. Cavalheiro, E. R. Dockal, *Polyhdron*, **2001**, *20*, 261. (b) E. N. Jacobsen, W. A. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. J. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7063. (c) W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- ¹² S. Kirgu, *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 392.
- ¹³ G.S. Ara, Kashmiri, M. Akram, S. Sajid, I. Rahiba, *J. Nat. Sci & Math.*, **2004**, *44*, 1-6.
- ¹⁴ P.S. Mane, S.G. Shirodkar, B.R. Arbad, T.K. Chondhekar, *Indian J. Chem A.*, **2001**, *40*, 648.
- ¹⁵ S. Kennan, R. Ramesh, *Polyhedron*, **2006**, *25*, 3095.
- ¹⁶ S.F. Tan, K.P. Ang, *Transition Met. Chem.*, **1988**, *13*, 64.
- ¹⁷ M. Cindric, T.K. Novak, K. Uzavevic, *J. Mol. Structure.*, **2005**, *750*, 135.
- ¹⁸ (a) Ting-Fong Lai, Sau-Fun Tan, Kok-Peng Ang, Thomas C. W. Mak. *Transition Met. Chem.*, **1985**, *10*, 375. (b) R.I.Kureshy, N.H Khan, S.H.R Abdi, P Iyer, A.K Bhatt, *J. Mol Catal Chem*, **1998**, *130*, 41. (c) R.I.Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, S. T. Patel, P. Iyer, E. Suresh, P. Dastidar., *J. Mol. Catal. Chem A*, **2000**, *160*, 217.
- ¹⁹ (a) R.I.Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, P. Iyer, *J. Mol. Catal. Chem A*, **1997**, *124*, 91. (b) F. Wan, H. Zhang, L. Li, H.Q. Hao, X.Y. Wang, J.G. Chen, *Tetrahedron Assym.*, **2006**, *17*, 2059. (c) L. Ding, F. Wang, L. Chen, H. Zhang, Y.F. Zhao, *Tetrahedron Assym.*, **2008**, *19*, 2653
- ²⁰ Fun Tan, Kok-Peng Ang, *Transition Met. Chem.*, **1988**, *13*, 64.

-
- ²¹ (a) R.I.Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, P. Iyer, A. K. Bhatt, *J. Mol. Catal. Chem.*, **1997**, *120*, 101.; (b) R.I.Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, A. K. Bhatt, *J. Mol. Catal Chem A*, **1996**, *110*, 33.; (c) R.I.Kureshy et al. Polehydron, **1999**, *18*, 1773.
- ²² M.I. Fernandez, M. Fondo, A.M. Garcia-Deibe, B. Fernandez, M. J. Rodriguez et M. R. Bermejo, *Transition Metal Chem.*, **2002**, *27*, 416.
- ²³ (a) H. Luo, S. Liu, S. J. Rettig, C. Orvig, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 2272. (b) S. Liu, J. Steven, C. Orvig., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 4915.
- ²⁴ S. Kannan, S. Sivagamasundari, R. Ramesh and Y. Liu, *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 2251.
- ²⁵ F. A. El-saied, A.A. El-Asmy, W. Kaminsky, D.X.West, *Transition Met. Chem.*, **2003**, *28*, 954.
- ²⁶ Z. Guo, G. Faraglia, S. Sitran, *Transition Met. Chem.*, **1995**, *20*, 91.
- ²⁷ Sau-Fun Tan, Kok-Peng Ang et Hari Lakshmi Jayachandran, *Transition Met. Chem.*, **1984**, *9*, 390.
- ²⁸ F. Arndt, *Org. Synth.*, **1960**, *20*, 26.
- ²⁹ G. Marpadga, S.R. Gaddam, M.C. Ganorkar, *Transition Met. Chem.*, **1996**, *21*, 101.
- ³⁰ J.G.Horsfall, *Bot. Rev.*, **1945**, *11*, 357
- ³¹ I. J. S. Fairlamb, A. K. Duhme-Klair, J. M. Lynam, B. E. Moulton, C. T. O'Brien, P. Sawle, J. Hammad & R. Motterlini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 995.
- ³² I.J.S.Fairlamb, J.M.Lynam, I.E.Taylor, A.C.Whitwood. *Organometallics*, **2004**, *23*, 4964.
- ³³ (a) A. V. Manaev, K. V. Tambov, and V. F. Traven. *Russian J. Org. Chem.*, **2008**, *44*, 1054, (b) K. Ramkumar, K. V. Tambov, R. Gundla, A. V. Manaev, V. Yarovenko, V. F. Traven, & N. Neamati, *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, **16**, 8988.
- ³⁴ a) A. Souizi, A. Robert, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1982**, *295II*, 571. (b) A. Souizi, A. Robet, *Synthesis*, **1982**, 1059.
- ³⁵ A. Dolbecq, M. Fourmigue, P. Batail, C. Coulon, *Chemistry of materials*, **1994**, *6*, 1413
- ³⁶ J. A. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, . J. C. Cole, A. K. Howard Judith, *Synthesis*, **1995**, *6*, 675.
- ³⁷ J. D. Bu'Lock, H. G. Smith., *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 502.
- ³⁸ Rahul R. Nagawade ,VijayV. Khanna , Sachin S. Bhagwat , Devanand B. Shinde , *Eur. J. Med. Chem.*, **2005**, *40*, 1325.
- ³⁹ (a).A. Banerji, A. K. Siddhanta, **1980**, *49*, 20. (b).E.Suzuki, R. Hamajima, S. Inoue, *Synthesis*, communications March **1975**
- ⁴⁰ (a) J. F. Lamère, I. Malfant, A. Sournia-Saquet, P. G. Lacroix, J. M. Fabre, L. Kaboub, T. Abbaz, A. Gouasmia, I. Asselberghs, K. Clays., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 805. (b) B. Insuasty, C. Atienza, C. Seoane, N. Martin, J. Garn, J. Orduna, R. Alcal, B. Villacampa. *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 6986. (c) S-G. Liu, I. Prez, N. Martin, L. Echegoyen. *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 9092. (d) I. Pérez, S-G. Liu, N. Martin, L. Echegoyen., *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 3796.(e) T. Imakubo, T. Iijimu, K. Kobayashi, R. Kato, *Synth. Met.*, **2001**, *120*, 899. (f) J. Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 269.
- ⁴¹ J. N. Collie, *J. Chem. Soc.*, **1900**, *77*, 976.
- ⁴² W. Dieckmann, F. Breast, *Ber. Deutsch., Chem. Gesell.*, **1904**, *37*, 3387
- ⁴³ E. Marcus, J.F. Stephen and J.K.Chan., *J. Heter. Chem.*, **1969**, *6*, 13.
- ⁴⁴ F. D. Chattaway, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 2495.

-
- ⁴⁵ James L. Bloomer, S. Munir, H. Zaidi, Joseph T. Strupezewski, Christian S. Brosz, Lydia A. Gudzyk, *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 3615.
- ⁴⁶ Heydar Shojaei, Zhen Li-Böhmer, and Paultheo von Zezschwitz, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5091.
- ⁴⁷ T.M.Harris, C.M.Harris, C.K.Brush, *J. Org. Chem.*, **1970**, *35*, 1329.
- ⁴⁸ R. Bacardit, M. Moreno-Manas & R. Pleixats, *J. Heterocyclic Chem.*, **1982**, *19*, 157.
- ⁴⁹ J. L. Bloomer, S. Munir, H. Zaidi, J. T. Strupczewski, C. S. Brosz and L. A. Gudzyk, *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 3615.
- ⁵⁰ E. Suzuki, R. Hamajima and S. Inoue, *Synthesis*, **1975**, 192.
- ⁵¹ K. B. Sharpless et R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7154
- ⁵² Y Shizuri, K. Uchida and S. Yamamura. *Chem. Lett.*, **1987**, 1381.
- ⁵³ Köster, G; Hoffmann, R. W. *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 987.
- ⁵⁴ (a).P Frère, K Boubekour, Michel J, P Batail and A Gorgues, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3741 (b). P. Leriche, A. Gorgues, M. Jubault, J. Becher, S. Uriel, J. Orduna and J. Garin., *Synth. Met.*, **1995**, *70* , 1143.
- ⁵⁵ V.K. Mahesh, R.S. Gupta, *Indian journal of chemistry*, **1974**, *12*, 570.
- ⁵⁶ Sultan Afridi A, Alan Katritzky R, Ramsden CAN, . *Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 1428 .
- ⁵⁷ B. Djerrari, E. Essassi, J. Fifani. *Bull. Soc. Chem. Fr.*, **1991**, *128*, 521.

Chapitre 3:

Synthèse de ligand pyr-N=N-TTF et sa complexation avec le zinc, molybdène et tungstène

I. Rappel bibliographique sur les molécules de type Nsp^2 tetrathiafulvalènes :

Après avoir décrit dans le chapitre 2 la synthèse des ligands 2-pyrone-TTF et étudié leurs comportements électrochimiques, nous nous sommes demandé dans quelle mesure un autre hétérocycle connu pour ses propriétés coordinantes, tel que la pyridine, pourrait lui aussi être greffée sur un cœur TTF pour donner de nouveaux ligands électroactifs qui seraient capables de complexer divers métaux. En effet, nous avons trouvé, de par notre recherche bibliographique, que la pyridine a été déjà greffée sur le cœur TTF via différentes fonctions et que le premier TTF-pyridine a été synthétisé en 1984 par Okamoto et al¹

Nous décrirons dans ce chapitre, les exemples reportés dans la littérature, concernant les ligands TTF électroactifs contenant un atome d'azote sp^2 ainsi que la synthèse de leurs complexes. Nous présenterons, ensuite, notre propre approche synthétique concernant ce type de ligands et sa coordination avec les métaux.

I.1 Synthèse de ligands électroactifs contenant un atome d'azote sp^2 :

La synthèse des ligands électroactifs contenant un atome d'azote sp^2 , comme site potentiel de coordination, a été largement décrite dans la littérature. Parmi les hétérocycles greffés sur le cœur TTF on distingue: la pyridine, bipyridine, pyrazine, thiopicoline, etc...

I.1.1. Pyridine :

a. Directement attachée au cœur TTF:

Le but de la synthèse du premier ligand TTF-pyridine (schéma) était de coupler un système TTF riche en électrons π avec un complexe métallique pour aboutir à une seule structure conjuguée qui forme un polymère¹. Ce composé a été obtenu à haute pression par réaction de bis-(2-pyridyl)acétylène avec le CS_2 (schéma 69)

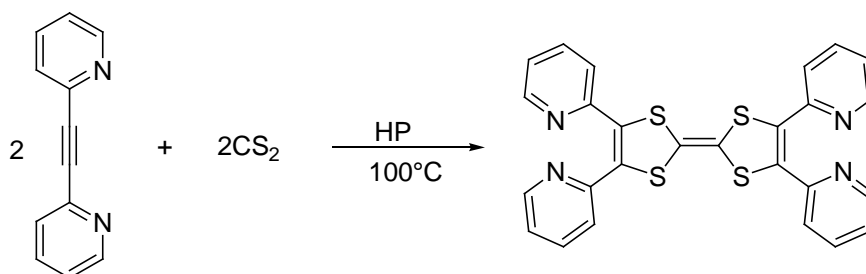


Schéma 69: Structure du premier ligand TTF-pyridine

Ce premier travail a été suivi par la synthèse du TTF monosubstitué par un groupe pyridyle réalisé par Iyoda et al. en 1992 à l'aide d'une réaction de couplage entre le trialkylstannyl-TTF et la 2-bromopyridine.²(schéma 70).

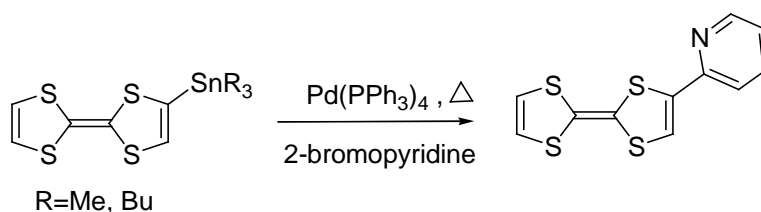


Schéma 70: Synthèse de monopyridyl-TTF

En utilisant la même méthode de synthèse, d'autres travaux mettant en évidence un transfert de charge intramoléculaire (ICT) ont été, par la suite, réalisés³ Le schéma suivant regroupe des exemples de ce type de ligands.

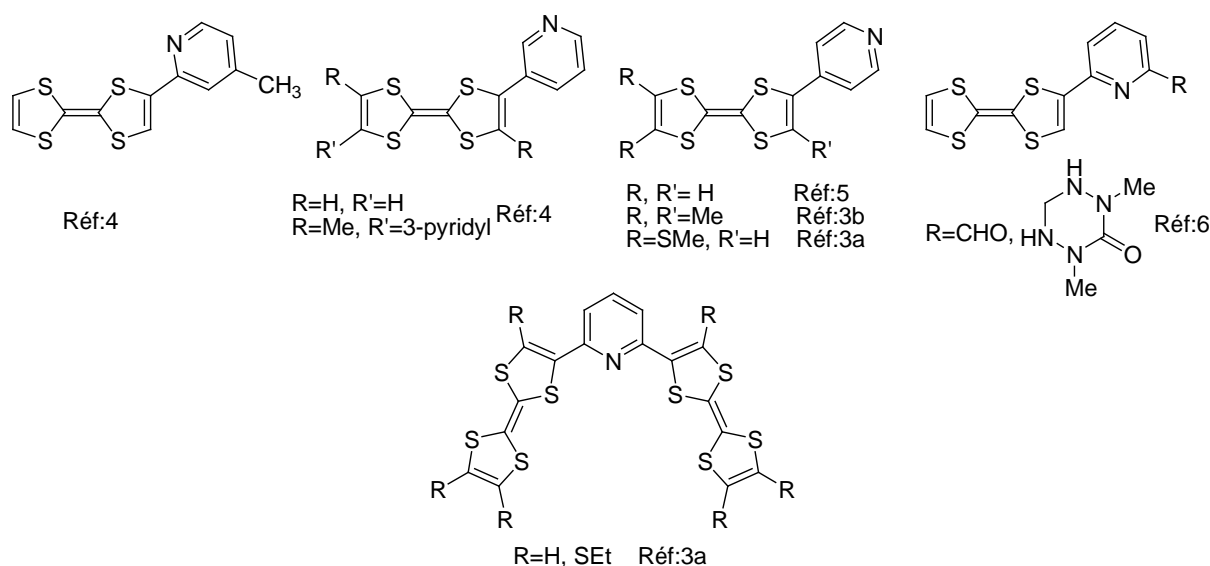


Schéma 71: Exemples de ligands TTF-pyridine (réf³, réf⁴, réf⁵, réf⁶)

Signalons qu'il a été constaté que la pyridine directement liée au cœur TTF n'a pas d'effet significatif sur les propriétés redox de celui-ci. Les potentiels d'oxydation restent très proches de ceux des dérivés non substitués.

b. Pyridine attachée au cœur TTF avec des groupes espaceurs:

b.1. espaceur conjugué:

La pyridine peut être attachée au cœur TTF à l'aide d'une variété de chaînes conjuguées faisant intervenir des liaisons: éthyléniques, acétyléniques, ou encore des groupements imine, amide ou ester.

Le premier exemple utilisant un espaceur éthylénique a été décrit en 1999 par Cassoux et al⁷. Il a été obtenu par une réaction de Wittig (schéma 6). D'autres dérivés suivant la même approche de synthèse ont été préparés et étudiés autant que précurseurs de diads donneurs-accepteurs où le N-méthylpyridinium joue le rôle de l'accepteur⁸

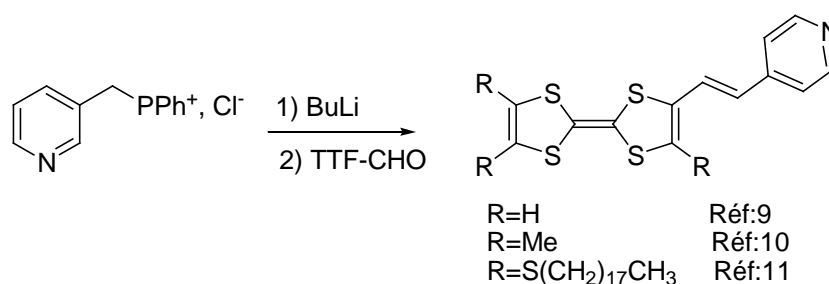


Schéma 72: Synthèse de pyridyléthényl-TTF(réf⁹, réf¹⁰, réf¹¹)

A cause de son avantage de pouvoir participer aux liaisons de coordination avec les métaux, le groupement imine est plus utilisé que la liaison éthylénique comme groupe espaceur entre la pyridine et le cœur TTF. Deux approches de synthèse de ces ligands électroactifs ont été décrites dans la littérature: La première, utilise une condensation entre le formyl TTF avec la 2-aminopyridine.¹² Tandis que la deuxième, utilise une aza-Wittig réaction entre le formyl-TTF et un iminophosphorane.¹³(schéma 73)

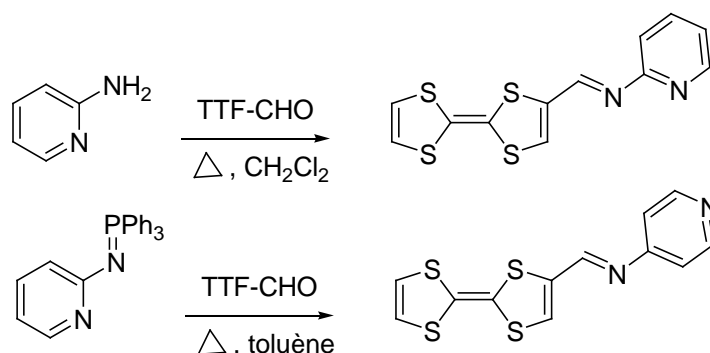


Schéma 73: Deux approches de synthèse de pyridylimino-TTF

Notons que grâce à ses propriétés coordinantes, ce genre de ligand a été récemment étudié dans le dosage du Pb^{+2} afin de détecter sa présence dans l'environnement.¹⁴

Dans le but d'étudier la communication électronique entre le TTF et la pyridine, une série de dérivés acétylénique-TTF ont été récemment synthétisés par Wu et al.¹⁵ La synthèse des pyridylethynyl-TTFs a été réalisée suivant la réaction de couplage de Sonogoshira entre l'iodo-TTFs et les ethynylpyridines (schéma 74)

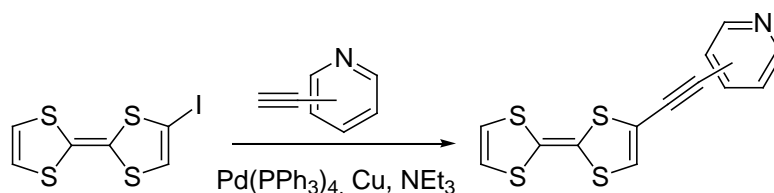


Schéma 74: Synthèse de pyridylethynyl-TTFs

Il a été constaté que le remplacement du groupe éthylénique par un groupe acétylénique entre la pyridine et le TTF conduit à un déplacement vers les valeurs positives du premier et du second potentiels d'oxydations et que les interactions intramoléculaires par transfert de charge sont plus petites¹⁵

b.2. Espaceur non conjugué

La pyridine peut être aussi attachée au cœur TTF à travers un groupe espaceur non conjugué comme le groupement ethyledithio ou bien la fonction amide ou ester. Le schéma montre le chemin d'accès aux dérivés ethyléniques dithioles TTF (EDT-TTF) par une réaction de couplage croisé¹⁶

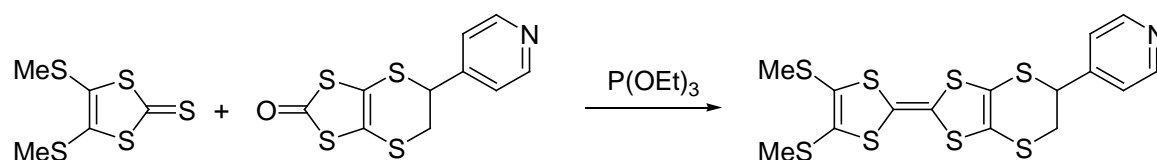


Schéma 75: Synthèse de pyridyl-EDT-TTF par un couplage croisé

Dans le but de fonctionnaliser les dérivés de pyridyl-TTF avec de nouvelles liaisons hydrogènes, les groupements amido-pyridyne et ester ont été introduits.

La préparation se fait, dans le cas de l'amido pyridine, en faisant réagir les acétyl-TTF sur les dérivés amino-pyridine (schéma)¹⁷. Par contre, elle se fait, dans le cas des esters, par réaction des TTF portant une fonction alcool avec les chlorures d'acyl amino-pyridine¹⁸.

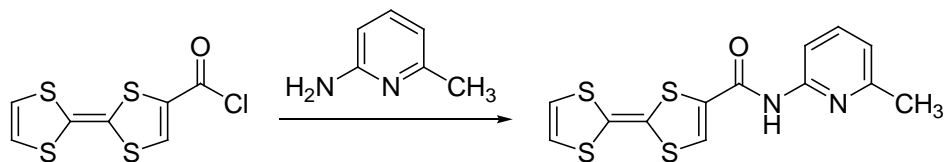


Schéma 76: Synthèse de pyridyl-amido-TTF

Des liaisons hydrogènes ont été observées dans les dérivés amido en solution¹⁸ et d'autres observées en état solide, dans des motifs spécifiques, dues au caractère donneur/accepteur des groupements amide et pyridine¹⁹

Des exemples de ligands pyridino-TTF et autres contenant une fonction amide ou ester sont représentés dans le schéma 77.

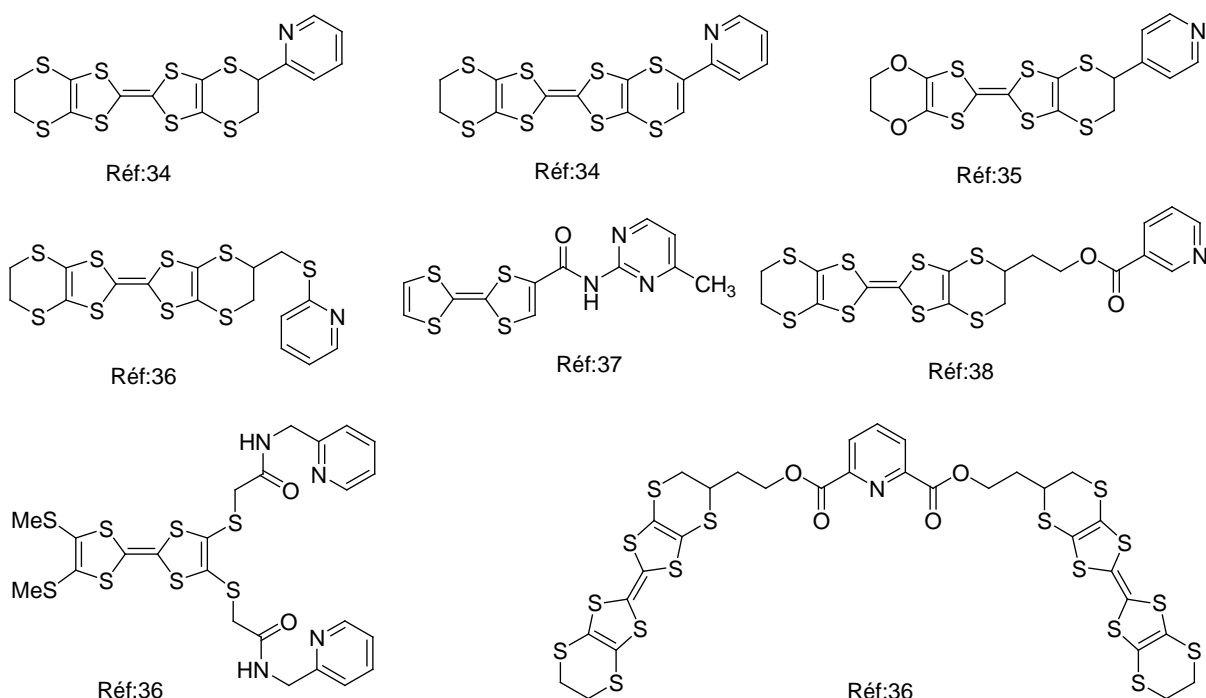


Schéma 77: Quelques ligands pyridino-TTF^{19 20 21 22 23}

I.1.2. Dérivés de thiopicoline :

La façon la plus simple d'obtenir des TTF fonctionnalisés avec des thiopicolines est l'alkylation des thiolates ou dithiolates avec des halopicolines (schéma). Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Kilburn et al en 1989 lors de la synthèse d'un macrocycle contenant un TTF et deux unités pyridines.²⁴

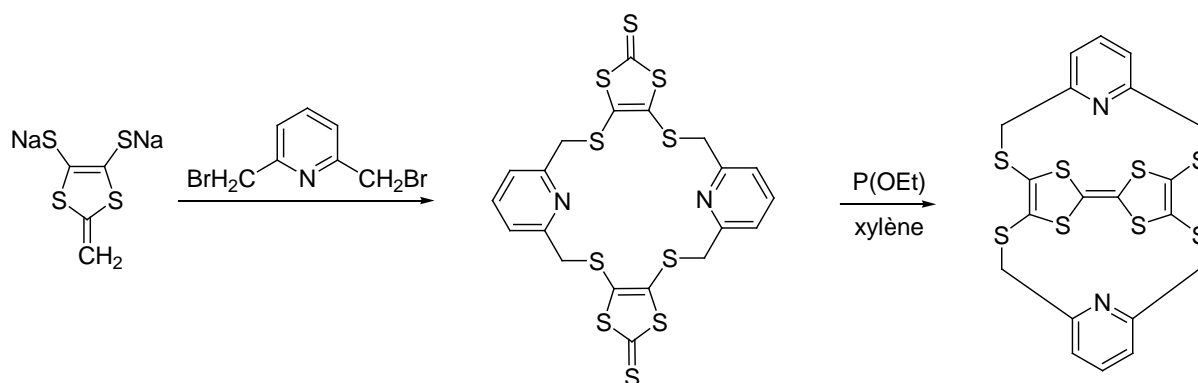


Schéma 78: Synthèse d'un TTF fonctionnalisé avec une fonction thiopicoline

L'alkylation des groupements thiolates qui se trouvent déjà sur un cœur TTF en présence d'agents bis-électrophiles permet la formation de dérivés contenant deux unités TTF liées soit par un seul espaceur thiopicoline soit deux. Le schéma regroupe quelques exemples de dérivés thiopicolines

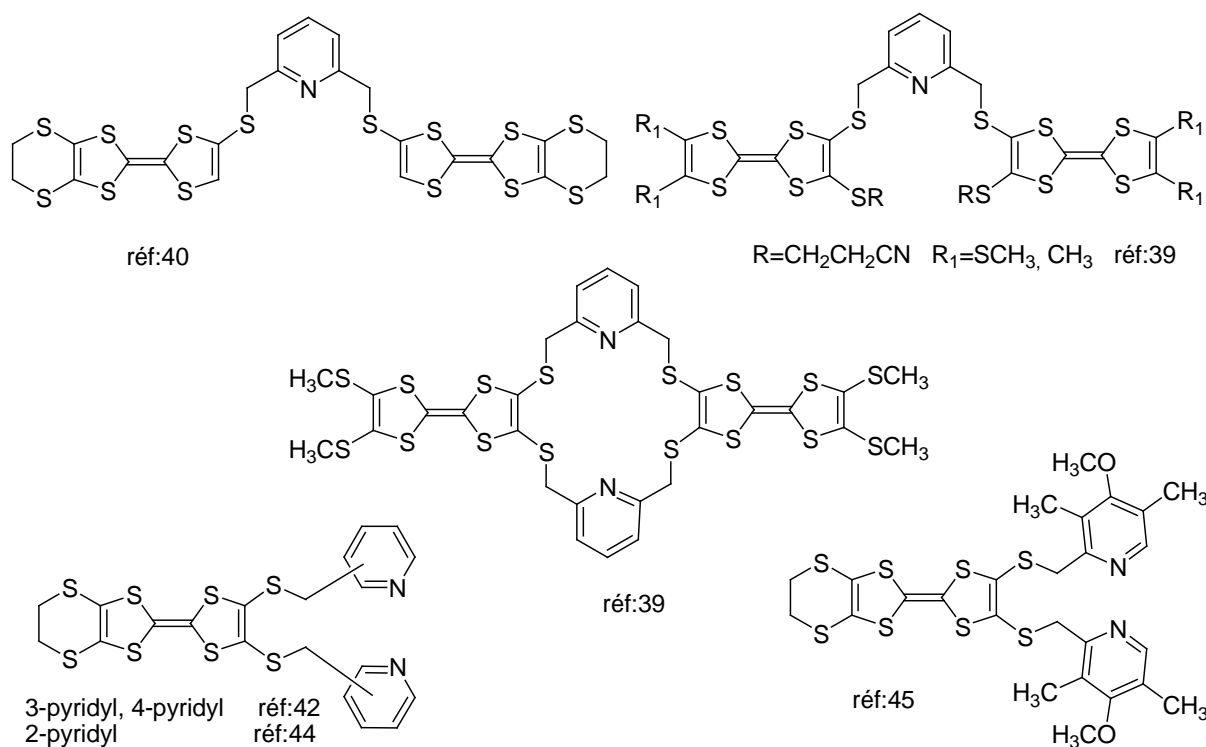


Schéma 79: Quelques dérivés thiopicolines^{24 25 26 27 28}

Il a été constaté que les composés ayant deux unités TTF présentent trois vagues d'oxydation réversibles dont les deux premières monoélectroniques, dues à la flexibilité du groupe espaceur et la formation d'un dimère- π qui stabilise les espèces radicaux cations formés. Alors que la troisième vague diélectronique est due à la répulsion entre les deux radicaux cations conduisant à la formation d'une structure ouverte qui s'oxyde en bis dication^{25, 26, 29}

Récemment, une série de mono, bis et tetrakis(pyridylmethylthio)-TTF a été synthétisée. La synthèse de tetrakis(pyridylmethylthio)-TTF peut se faire selon deux chemins décrits dans le schéma suivant (schéma 80)^{26, 30, 30}

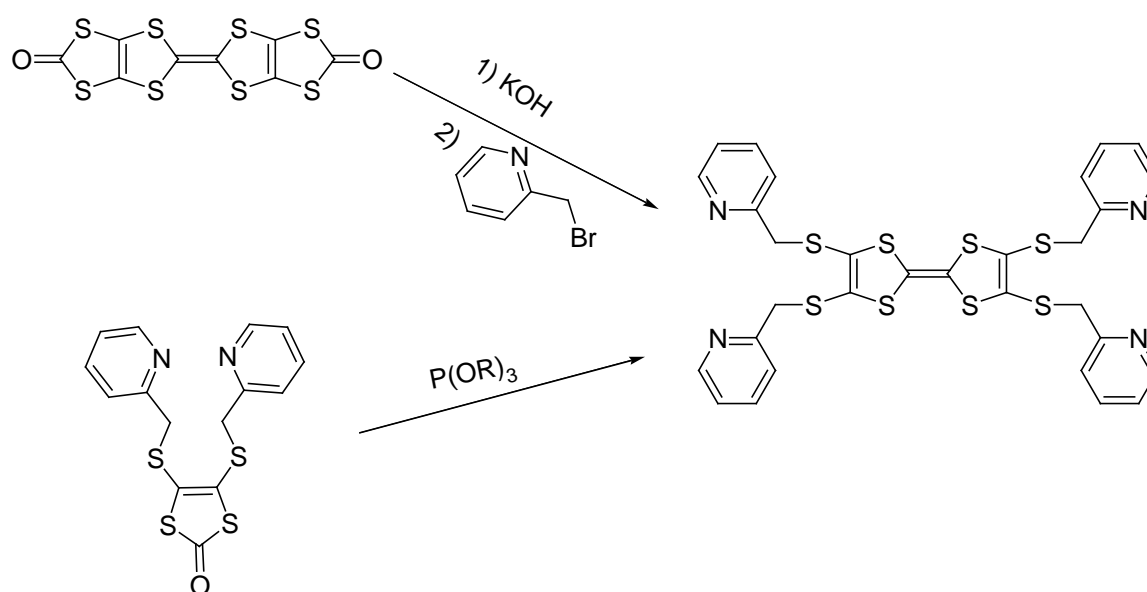


Schéma 80: Synthèse de tetrakis(pyridylmethylthio)-TTF

Il est important de noter que le soufre a été remplacé par le sélénium dans le groupe espaceur thiopyridyl (schéma 81) et que la position de substitution de la pyridine n'a pas d'effet sur le potentiel d'oxydation³¹

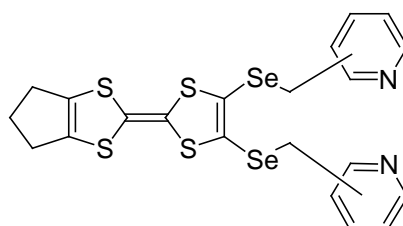


Schéma 81:

I.1.3. Ligands chélatants N-N: bipyridine:

Malgré la large utilisation du ligand 2,2'-bipyridine pour chélater plusieurs métaux, les dérivés bipyridines TTF ont été rarement étudiés dans la littérature. Leur synthèse passe par la même approche que les dérivés de la pyridine TTF. La bipyridine peut être attachée soit directement au cœur donneur soit à travers un groupe espaceur conjugué ou non conjugué. Decurtins et al ont choisi le couplage de Sonogashira pour attacher la bipyridine au cœur TTF avec un espaceur ethynyl. (schéma 82).³²

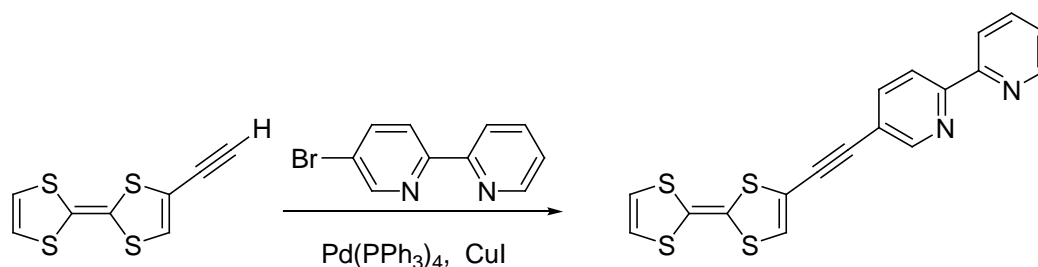


Schéma 82: Réaction de Couplage de "Sonogashira" des éthynyl-TTF.

La réaction des différents chlorures d'acyl-TTF avec 5-amino-2,2'-bipyridine et 5,5'-diamino-2,2'-bipyridine a permis à Avarvari et Batail de préparer des dérivés de 5-amido-2,2'-bipyridine TTF, et le 5,5'-diamido-2,2'-bipyridine bis-TTF.³³ Les tetrathiafulvalènes cyclophanes obtenus sous forme de dérivés *cis* et *trans* incorporant des bipyridines ont été également synthétisés.³⁴ Le schéma suivant regroupe des exemples de tous ces ligands.

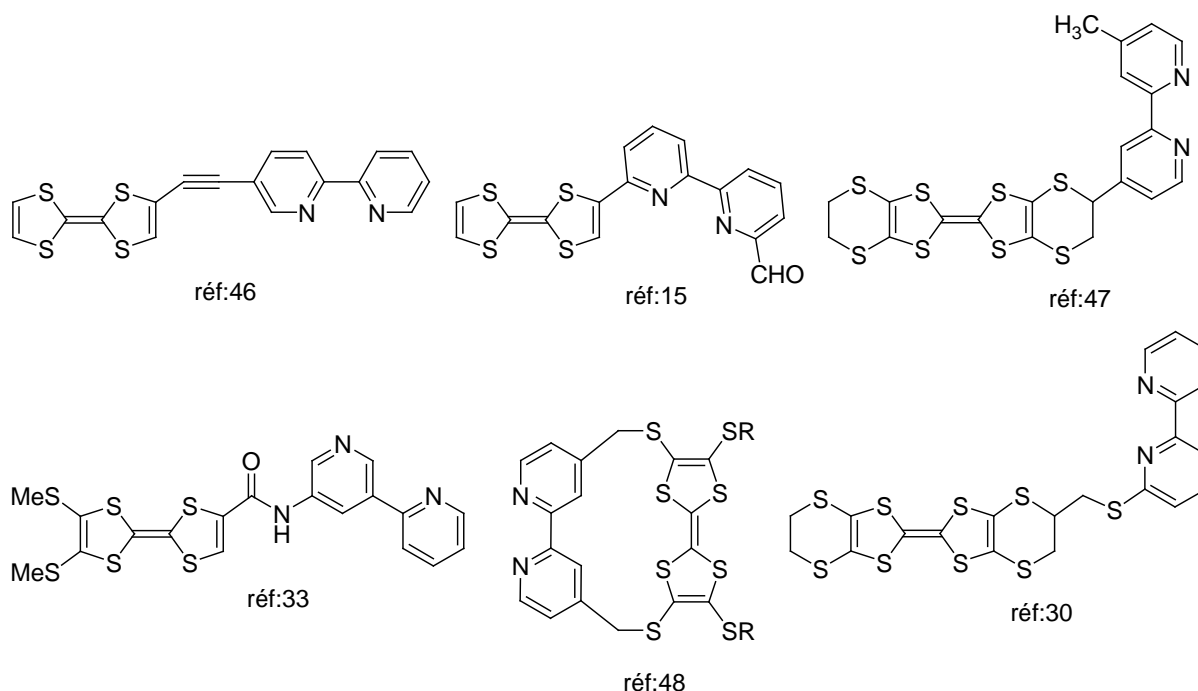


Schéma 83: Ligands N-N: bipyridine ^{33 15. 35 34 35 17}

I.1.4. Pyrimidine:

La pyrimidine est attachée au cœur TTF avec une fonction amide. La synthèse de ce ligand est réalisée à partir du 4-(chlorocarbonyl) tetrathiafulvalène et 2-aminopyrimidine-1-oxyde. (schéma 84)³⁶

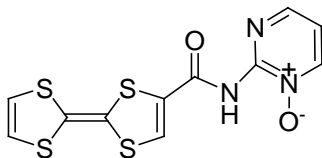


Schéma 84: Ligand tétrathiafulvalene-amido-2-pyrimidine-1-oxide.

I.1.5. Autres ligands chélatants, N-N:

Deux approches de synthèse sont utilisées pour préparer d'autres types de ligands N,N: la première approche concerne les diazafluorenes, leur synthèse suit le protocole présenté dans le schéma suivant (schéma 85).³⁷

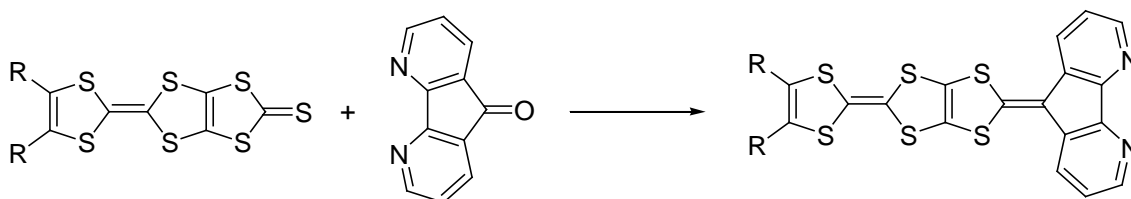


Schéma 85: Approche synthétique de diazafluorenes

La deuxième approche concerne les dipyrodopyrazines TTF, elle est représentée dans le schéma 86.³⁸

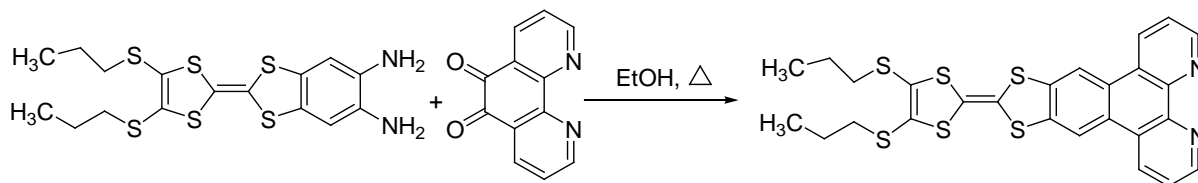


Schéma 86: Approche synthétique de dipyrodopyrazines TTF

Les terpyridines TTF²² peuvent aussi être préparés comme indiqué dans le schéma suivant:

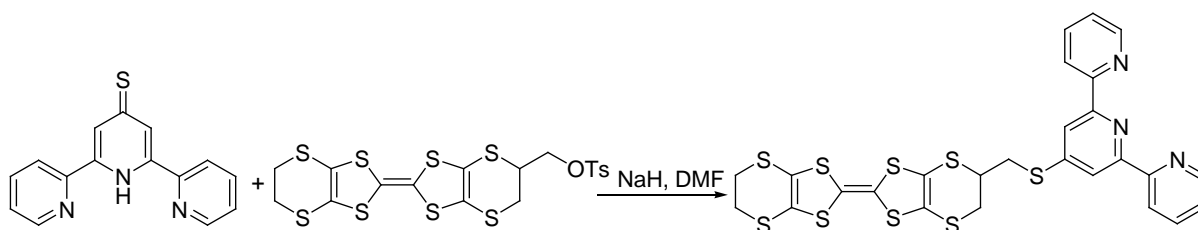


Schéma 87: approche synthétique des terpyridines-TTF

I.2. Synthèse de complexes de ligands électroactifs contenant un atome d'azote sp^2 :

La complexation des ligands contenant un atome d'azote sp^2 avec des métaux de transition n'a commencé à être décrite dans la littérature qu'à partir du début du 21^{ème} siècle. Parmi ces ligands complexés on trouve: les TTF-oxazolines³⁹, les salphen-TTF⁴⁰, les porphyrino-TTF⁴¹ et les pyridino et bispyridino-TTF que nous allons, particulièrement, décrire dans cette partie.

a. Les complexes des mono-pyridino-TTF:

La pyridine directement attachée au cœur TTF a été complexée d'une façon monométallique avec le cuivre⁴² et le nickel⁴³ qui coordinent deux unités pyridyl-TTF et d'une façon bimétallique avec le fer.⁴⁴ La synthèse des complexes du nickel et du cuivre est réalisée à partir du 4-pyridyl-TTF et $M(acac)_2$ qui forment des *trans* complexes neutres ayant une géométrie octaédrique. Le complexe du fer se prépare à partir de la bis(pyridine)-TTF et le dimère [pentaméthyl-cyclopentadienyl Fe Cl₂]₂. L'étude par diffraction des rayons X a montré que sa géométrie est un octaèdre distordu. Le schéma montre les structures de ces complexes.

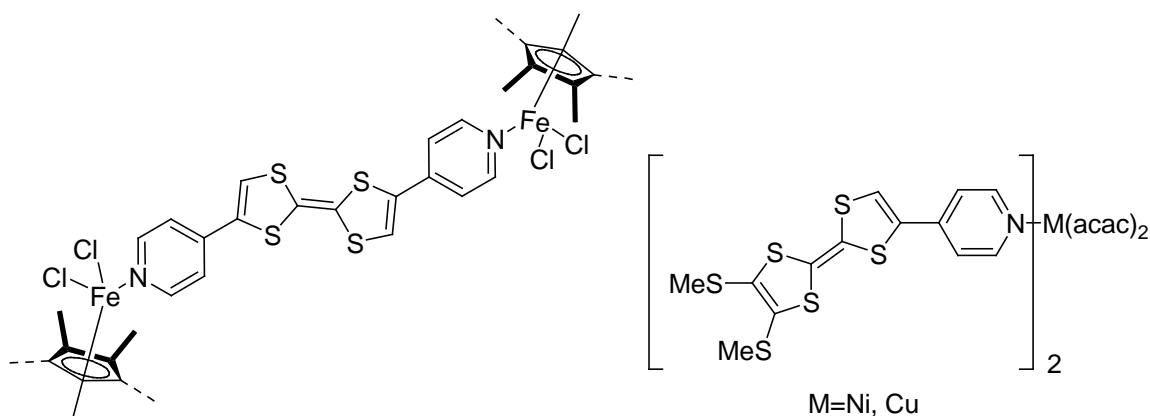


Schéma 88: [bis(pyridine)-TTF Fe Cl₂(pentaméthyl-cyclopentadienyl)₂],
[(pyridyl-bismethylthio-TTF)₂Ni(acac)₂] et [(pyridyl-bismethylthio-TTF)₂Cu(acac)₂]

La pyridine attachée au cœur TTF à l'aide d'un espaceur a été également complexée avec divers métaux. Dans le schéma suivant nous présentons des exemples de complexes de pyridino-TTF avec un espaceur éthylénique.

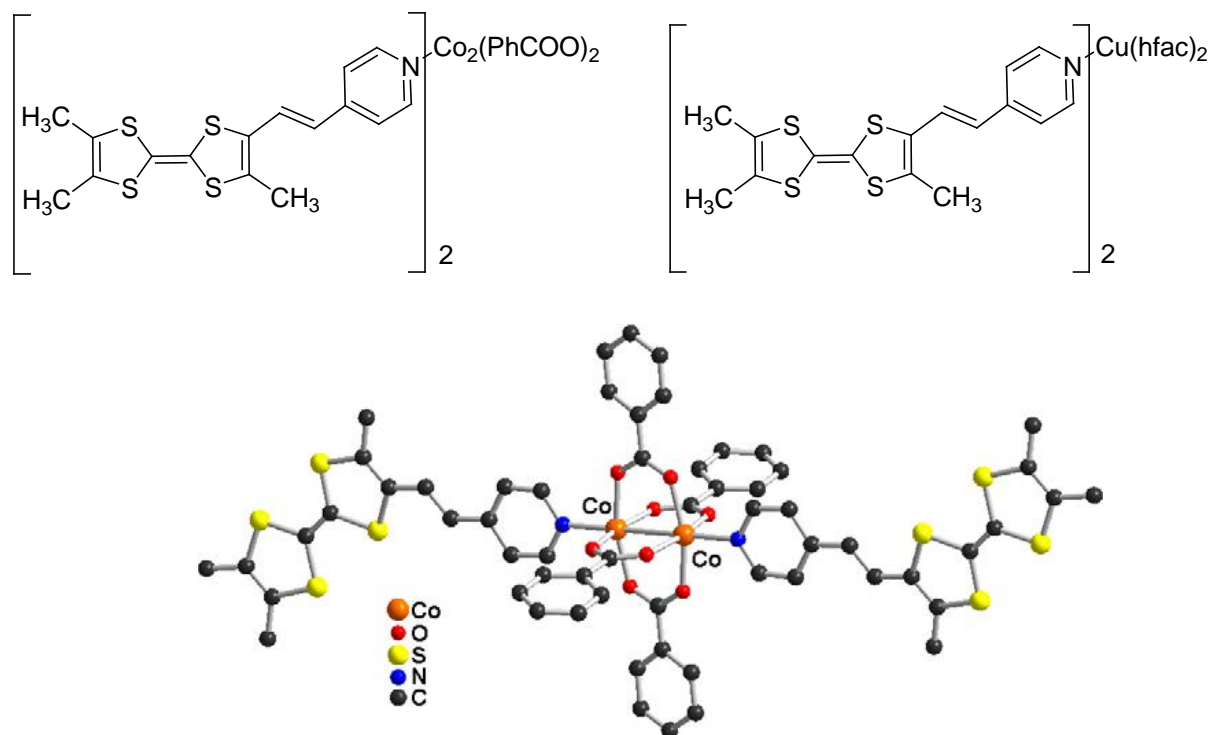


Schéma 89: $[(\text{pyr-C=C-TTF})_2\text{Co}_2(\text{PhCOO})_2]$ et $[(\text{pyr-C=C-TTF})_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$

Le premier exemple nous montre la complexation du TTF-éthényl-pyridine avec le Co^{II} en formant un dimère bimétallique qui se prépare par addition du ligand sur le benzoate de métaux, généré in situ, par oxydation des sels de métaux sur le benzaldéhyde. L'étude par diffraction des rayons X a montré que ce complexe a une géométrie carrée pyramidale distordue.^{10, 45} Le deuxième exemple nous montre un complexe du même ligand avec le Cu^{II} en formant un complexe dimérique monométallique. Ce complexe monométallique du Cu^{II} rapporté par Ouahab en 2001⁴⁶ se prépare par action du complexe $\text{Cu}(\text{hfac})$ sur le ligand TTF- $\text{CH}=\text{CH}$ -4-pyridine. Il s'agit d'une *trans* coordination et le complexe obtenu est de nature paramagnétique. Le ligand TTF- $\text{CH}=\text{CH}$ -pyridine a été récemment coordonné au Ru^{III} ⁴⁷, Mo_6X_8 ⁴⁸ et même aux terres rares⁴⁹. Le complexe de molybdène $[\text{Mo}_6\text{X}_8(\text{TTF-CH}=\text{CH-Py})_6]^{\text{a}4+}$ se prépare par réaction de du groupe précurseur $[\text{Mo}_6\text{X}_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)^{\text{a}6}$ avec 6 ligands pyridine. La coordination des ligands au groupe Mo_6X_8 se fait par l'intermédiaire de l'atome d'azote permettant un transfert de charge du ligand au groupe de métal.

Les complexes de Ln^{III} ($\text{Ln}=\text{La}$ et Nd) sont synthétisés par réaction entre le TTF-CH=CH-Pyridine et le tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonate) Ln^{III} pour donner le $\{[\text{La}(\text{hfac})_5][(\text{TTF-CH=CH-Py}^+)]_2\}$ et $\{[\text{Nd}(\text{hfac})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{TTF-CH=CH-Py}^+)]_2\}$. L'étude par diffraction des rayons X a montré que le complexe de La^{III} a une géométrie décatétraédrale alors que celui de Nd^{III} a une géométrie plafonnée antiprisme carrée distordu. Il a été observé des propriétés luminescentes, fluorescentes ainsi que magnétiques pour le complexe de Nd^{III} .⁴⁹

La pyridine liée au cœur TTF avec un pont acétylénique a également été coordonnée au cuivre. par Iyoda par action de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ou $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ sur le ligand:4',5'-bis(méthylthio)-4,5-bis(2-pyridyléthynyl)tétrathiafulvalène.⁵⁰ Les complexes obtenus sont des sels avec des possibilités de transfert de charge. Le troisième complexe est décrit comme un TTF cation radical associé avec un complexe de Cu^{I} .

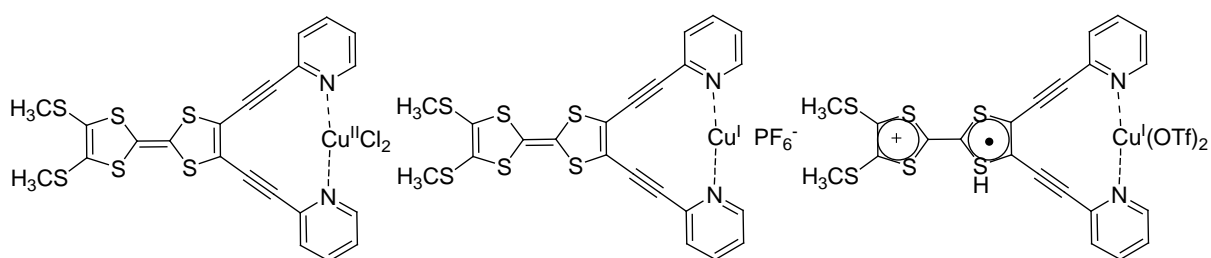


Schéma 90: $[(\text{bispyridyl-acéthylène-bisméthylthio-TTF})_2\text{Ni}(\text{acac})_2]$

Des complexes de la pyridine attachée par un espaceur imine ont été décrits. Le complexe de Cu^{II} représenté dans le schéma se prépare par réaction du ligand imine avec le $\text{Cu}(\text{hfac})_2$. Le Cu^{II} adopte, dans la structure obtenue, une géométrie octaédrique.⁵¹

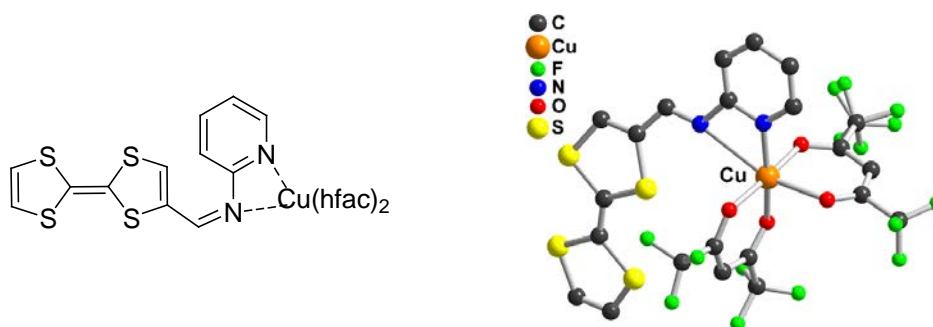


Schéma 91: $[(\text{pyridine-C=N-TTF})\text{Cu}(\text{hfac})_2]$

La pyridine attachée par une fonction amide au cœur TTF a été coordonnée au platine et palladium. Ces complexes ont été décrit en même temps que le ligand méta-pyridylcarbamoyl-TTF engagé dans une réaction de complexation avec le $[\text{Pd}(\text{dppp})]^{2+}$ et le $[\text{Pt}(\text{dppp})]^{2+}$ qui sont largement utilisés pour la construction d'assemblage moléculaire ou supramoléculaire en coordonnant les deux positions *cis* libre avec les ligands.⁵² La conformation du complexe de Pd est de type anti, les dimères centrosymétriques observés dans la structure correspondent à une paire d'énantiomères. Il a été noté une distorsion à la planarité d'un des deux cœurs TTF dans ce complexe⁵³

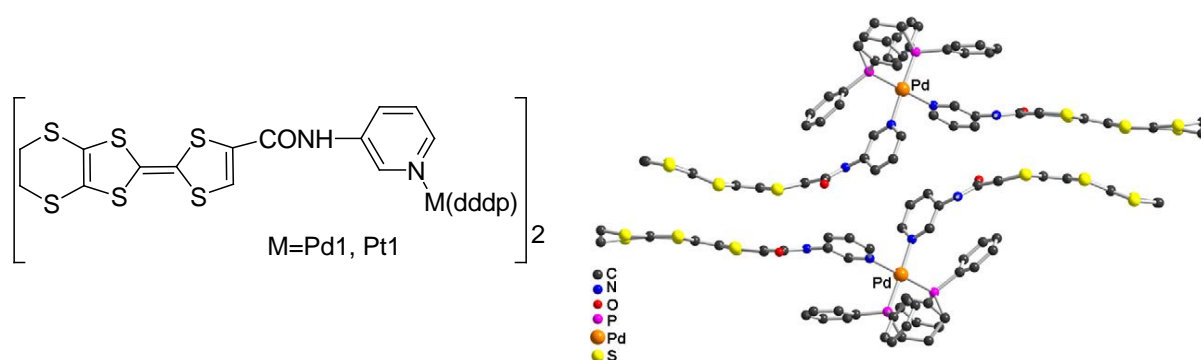


Schéma 92: $[(\text{TTF-amido-pyridine})\text{M}(\text{dddp})_2]$

Récemment, le ligand TTF contenant une amido-pyridine a été coordonné au sel $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$) pour donner des polymères ayant la structure: $\{[\text{Fe}(\text{TTF-amido-pyridine})_2[\text{M}(\text{CN})_4]] \cdot n\text{H}_2\text{O}\}^{54}$

La pyridine attachée au cœur TTF par un thioalkyl a été complexée par le Ni, Co et Zn (schéma 93). Les complexes du Ni et du Co ont été décrit par Liu et Decurtins. Leur synthèse se fait par action de chlorure de Ni ou le $\text{CoBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sur le bis-pyridine chélate TTFs. L'étude par diffraction des RX a montré que le TTF dans le complexe du Ni a une géométrie octaédrique⁵⁵ et qu'il est coplanaire avec le NiCl_2 . Par contre celui du cobalt montre une géométrie octaédrique distordue autour du Co^{II} central. Des mesures magnétiques ont confirmé que le complexe de Ni est diamagnétique ($S=1$).

Le complexe bimétallique Ni_2 qui se trouve sous forme de sel est obtenu par oxydation avec l'iode du complexe monométallique du Ni qui est lui à l'état neutre.⁵⁵

Le complexe de Zinc porphyrine avec le dérivé de pyridine TTF a une coordination axiale⁵⁶

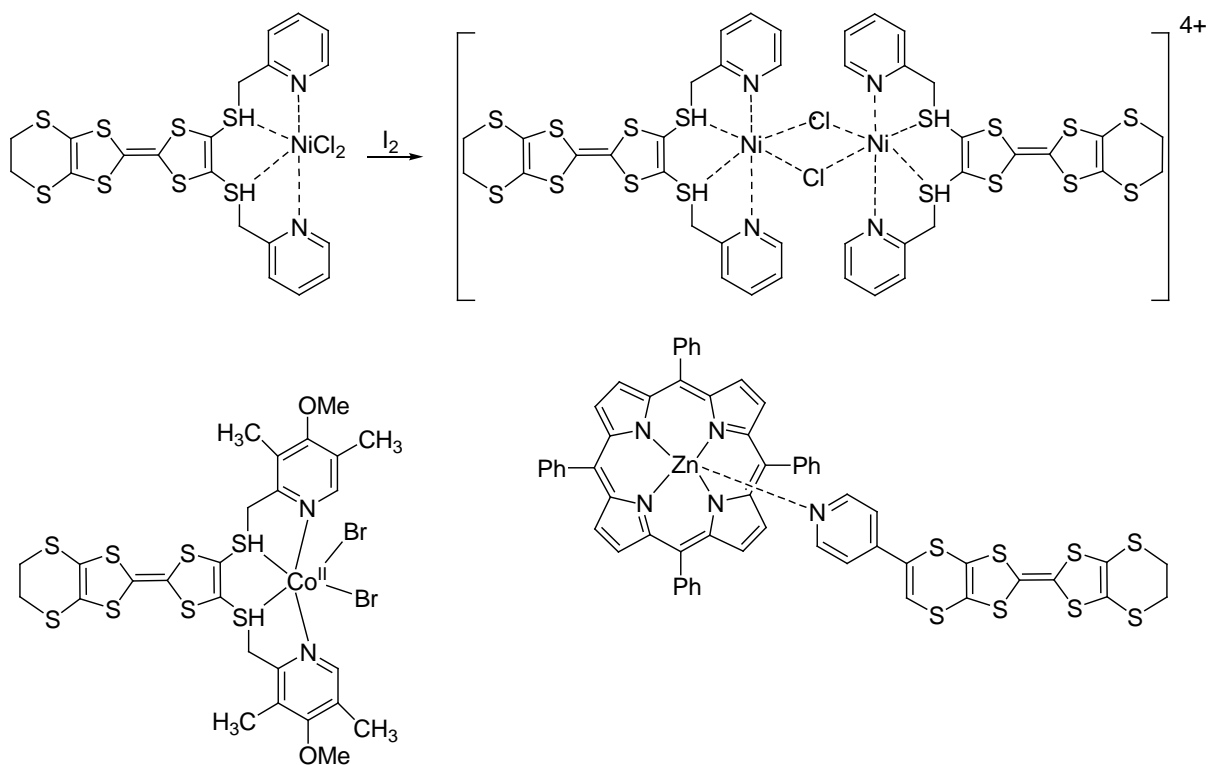


Schéma 93: [TTFbisthiométhyl-pyridine NiCl₂], [(TTFbisthiométhyl-pyridine Ni)₂Cl₂]
[TTFbisthiométhyl-pyridine Co^{II}Br₂] et [(TTFbisthiométhyl-pyridine)Zn(porphyrine)]

b. Les complexes bipyridino-TTF:

Le seul complexe de bipyridine attachée au cœur TTF par un pont acétylène est celui de Ru représenté dans le schéma 94.

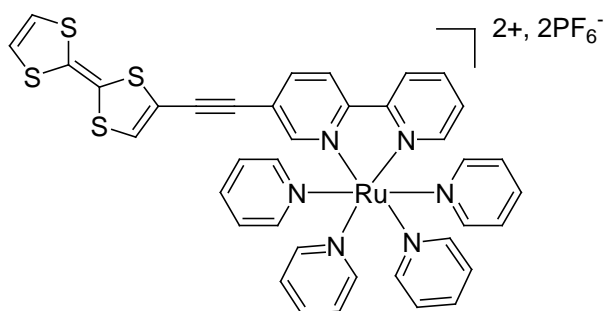


Schéma 94: [(éthynylTTF-bipyridyl)Ru(pirydyl)₄]²⁺, 2PF₆⁻

Ce complexe est synthétisé à l'aide de la réaction de couplage de Sonogashira entre l'éthynyl-TTF et le complexe de Ru^{II} contenant deux ligands bipyridine et un ligand 5-bromo-bipyridine.⁵⁷ L'étude électrochimique montre un shift de 0.21 et 0.22V par rapport au ligand pour le premier et deuxième potentiel d'oxydation. Il a été constaté aussi que l'excitation de ce complexe à $\lambda=460$ nm permet une émission phosphorescente à $\lambda=646$ nm malgré la possibilité d'un transfert d'électron du TTF au Ru⁺³.

Le ligand bipyridine attachée au cœur TTF par un thioalkyl a été aussi coordonné au Fe et Ru (schéma). Le complexe de fer est reporté par Ouahab et al.⁵⁸ Il est synthétisé par action d'un équivalent de $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]$ sur deux équivalents de ligand bipyridine-TTF dans le chloroforme. La coordination au centre métallique a lieu d'une façon *trans* et la géométrie est octaédrique. L'étude par spectroscopie UV-visible indique la présence d'un transfert de charge du métal au ligand.⁵⁹ Les complexes de Ru sont décrits par Compagna et al.⁶⁰ Il s'agit d'une coordination entre le ligand *cis*-bipy-TTF et le $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]^{2+}$ ou le $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{bis}(2\text{'-pyridyl-pyrazine})_2]^{6+}$. Le contre ion est dans chaque cas le PF_6^- . La caractéristique principale de ces complexes est leurs propriétés luminescentes.

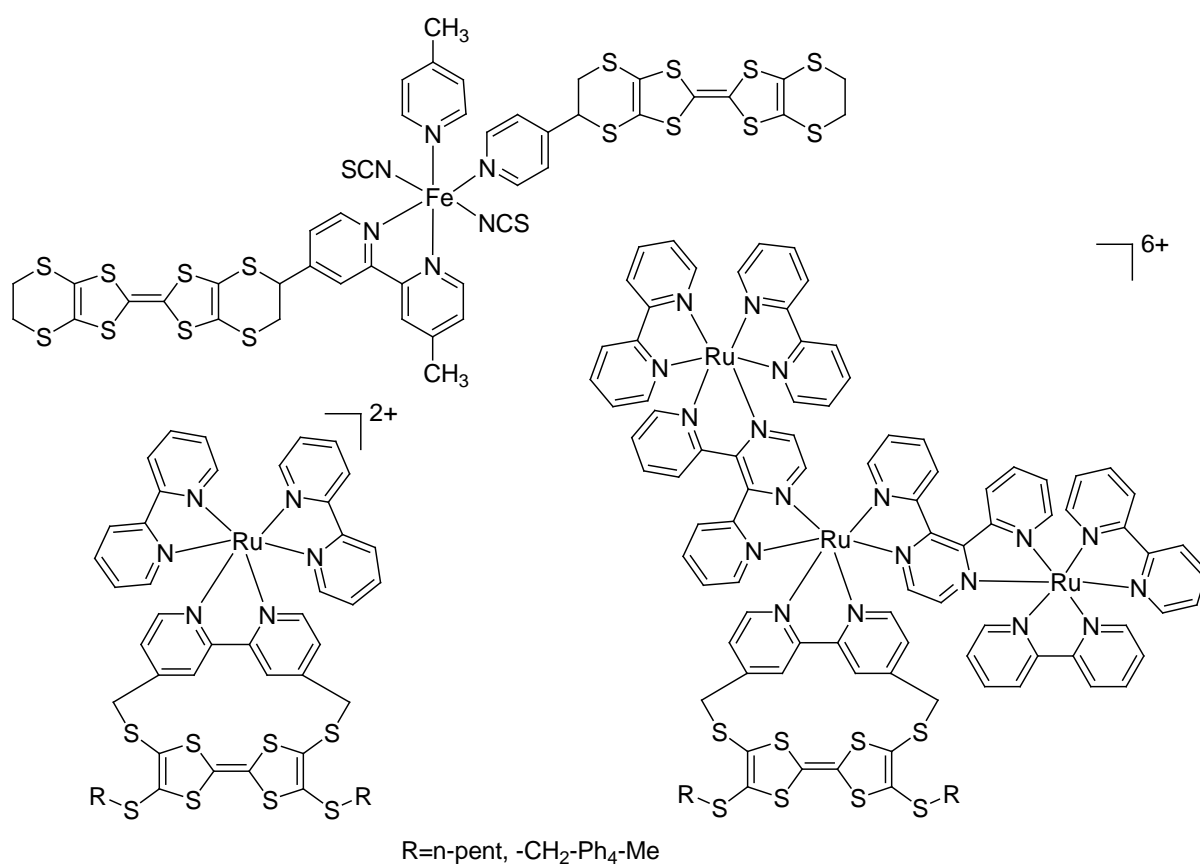


Schéma 95: $[(\text{TTF-thioalkyl-bipyridyl})_2\text{Fe}(\text{NCS})_2]$, $[(\text{TTF-thioalkyl-bipyridyl})\text{Ru}(\text{bipyridyl})_2]^{2+}$, $[(\text{TTF-thioalkyl-bipyridyl})\text{Ru}[(\text{bipy})_2\text{bis}(2\text{'-pyridyl-pyrazine})_2]\text{Ru}]^{6+}$.

Les ligands phénantrolines macrocycles-TTF ont également été complexés à divers métaux M^{I} et M^{II} .⁶¹ Nous reportons dans le schéma suivant un exemple de ces complexes avec le Cu^{II} .

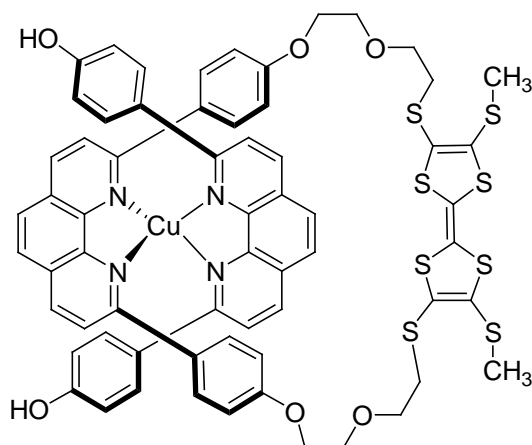


Schéma 96: [(phénantroline-macrocyclo-TTF)Cu]

Au fil de notre rappel bibliographique sur les ligands TTF, nous avons remarqué l'absence des ligands azine de TTF et pyridine ainsi que son précurseur l'hydrazone du TTF.

Nous développerons dans cette partie notre approche pour la synthèse de ce ligand et ses différents complexes.

II.Synthèse de l'hydrazone et bis hydrazone de TTF:

Nous avons synthétisé l'hydrazone de TTF **29** par action de l'hydrazine hydrate au reflux de l'acétonitrile pendant 3heures. Le rendement de la réaction est de 49%.

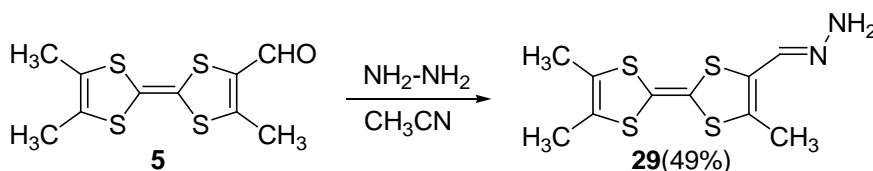


Schéma 97: synthèse de l'hydrazone de TTF

L'analyse par RMN ^1H nous montre la présence d'un singulet à $\delta=5.52$ ppm correspondant aux protons NH_2 et un autre à $\delta=7.62$ ppm correspondant au proton imine.

Nous avons voulu savoir l'effet d'attacher deux cœurs TTF par une fonction azine sur les propriétés électrochimiques, nous avons donc synthétisé une bis hydrazone en additionnant le TTF carboxaldéhyde **5** sur l'hydrazone **29** en quantité équimolaire dans le tétrahydrofurane et à température ambiante selon le schéma réactionnel suivant:

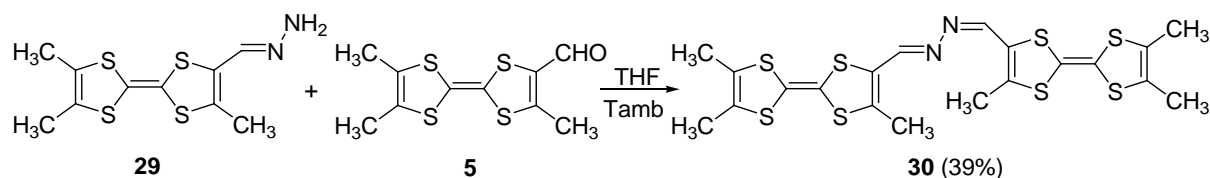


Schéma 98: synthèse de la TTFNN-TTF

III. Synthèse de l'azine de TTF et de la pyridine:

L'azine de TTF et de la pyridine est synthétisé sous atmosphère inerte par ajout d'une quantité équimolaire de la pyridine carboxaldéhyde sur l'hydrazone de TTF dans le THF à température ambiante. Le rendement de la réaction est de 59% (schéma 99).

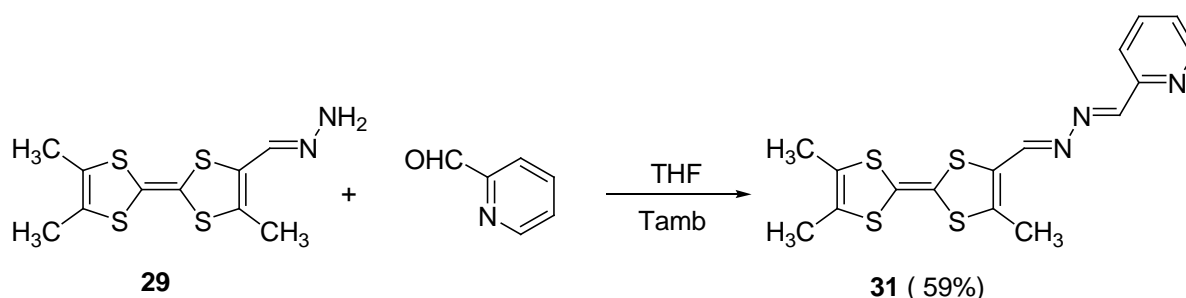


Schéma 99: synthèse de l'azine de TTF de la pyridine

L'étude par RMN ^1H dans le CDCl_3 du composé **31** montre la présence des signaux sous forme de singulets correspondants aux méthyles du cœur TTF à 1.96 ppm (6H) et 2.29 ppm (3H). et la présence de signaux correspondants aux CH de la pyridine à 7.35ppm (1H), 7.78 ppm (1H), 7.94 ppm (1H) 8.72 ppm (1H). Nous relevons la présence de signaux correspondants aux deux CH imines sous forme de singulets, l'un à 8.58 ppm (1H) et l'autre à 8.66 ppm (1H).

Etude par UV-Vis:

L'étude par UV a été réalisée dans le dichlorométhane, les valeurs des longueurs d'onde correspondantes à des absorptions maximales ainsi que les coefficients d'extinction calculés sont représentés dans le tableau suivant:

Tableau 10: valeurs des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'ondes

Composé	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
TTF-CHO 5	248	9201
	294	15794
	485	2806
Hydrazone-TTF 29	229	12979
	292	17679
	432	3406
TTF-NN-TTF 30	-	-
Pyridine carboxaldéhyde	237	99824
	270	50448
pyrNN-TTF 31	321	28900
	510	5700

On constate un effet hypsochrome accompagné d'un effet hyperchromique dans le composé **29** par rapport au composé **5** due certainement à la disparition de la fonction aldéhyde. Le composé **31** présente une bande d'absorption à faible énergie à $\lambda = 510$ nm due à un possible transfert de charge intramoléculaire entre le cœur TTF (donneur) et la partie accepteur d'électrons (NN-pyridine)

Etude électrochimique:

L'étude électrochimique des composés **29**, **30** et **31** nous montre deux vagues d'oxydation réversibles monoélectroniques typiques au cœur TTF. Par rapport au tétraméthyl TTF, nous ne constatons aucun changement dans les potentiels de demi-vague de l'hydrazone **29**. L'effet donneur du groupement hydrazine n'a pas d'influence sur l'électroactivité du cœur TTF.

Par contre, en comparant les valeurs de potentiels de demi-vague des composés TTF-NN-TTF et pyr-NN-TTF par rapport à l'hydrazone de TTF **29** et le triméthylTTF, nous constatons un déplacement vers les potentiels cathodiques sans, pour autant, atteindre les valeurs de potentiels d'oxydation du TTF carboxaldéhyde, ce qui confère un caractère électroattracteur au substituants pyridyle et triméthyl-TTF moins prononcé que celui du groupe aldéhyde.

Tableau 11: Potentiels d'oxydation des composés **29**, **30** et **31**

Conditions: CH₂Cl₂, Pt, Bu₄NPF₆

Composé	E _{1/2} ¹	E _{1/2} ²
TTFCHO 5	0.47	0.99
Triméthyl TTF 4	0.27	0.80
Hydrazone de TTF 29	0.29	0.80
TTF-NN-TTF 30	0.43	0.89
Pyr-NN-TTF 31	0.39	0.91

Afin d'aboutir à des structures organométalliques pouvant, éventuellement, posséder des propriétés redox intéressantes, nous avons décidé de complexer le ligand pyridino-TTF avec le zinc, le molybdène et le tungstène.

IV. Synthèse du complexe de zinc:

Nous avons synthétisé le complexe de zinc, sous atmosphère inerte, par addition d'une solution de chlorure de zinc dans le méthanol à une solution d'azine **31** dans le dichlorométhane dans un rapport équimolaire et à température ambiante.

Le virage vers la couleur verte est immédiat. Un suivi de l'évolution de la réaction par CCM a permis de nous indiquer que la réaction se termine après 1heure. Le rendement est de 91% (schéma 100). Nous avons mené plusieurs tentatives de recristallisation dans le but de confirmer sa structure mais le composé reste sous sa forme initiale: une poudre de couleur verte.

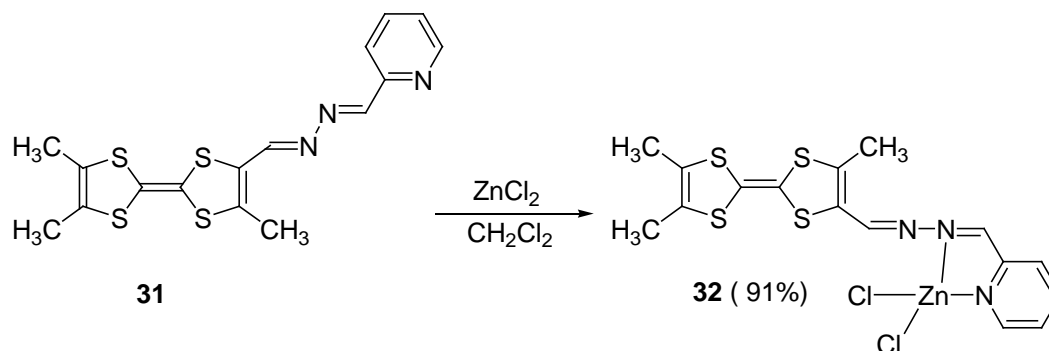


Schéma 100: Synthèse du complexe de (pyridyl-NN-TTF)ZnCl₂

V. Synthèse du complexe de Molybdène et tungstène:

a. Utilisation de l'hexacarbonylmolybdène

Nous avons synthétisé le complexe de molybdène par addition, sous atmosphère inerte, d'une quantité équimolaire d'hexacarbonylmolybdène sur l'azine solubilisé dans du toluène anhydre. Le complexe se forme après 20 minutes de reflux, sa formation est repérée par un changement de couleur vers le bleu foncé. La fin de la réaction est confirmée par un suivi CCM. Le produit obtenu est sous forme cristalline mais, malheureusement, les cristaux sont de mauvaise qualité. Le rendement est de 91%. Une colonne chromatographique dans le CH_2Cl_2 puis plusieurs tentatives de recristallisation sont entreprises sans, pour autant, obtenir un monocristal convenable à l'étude par diffraction des rayons X.

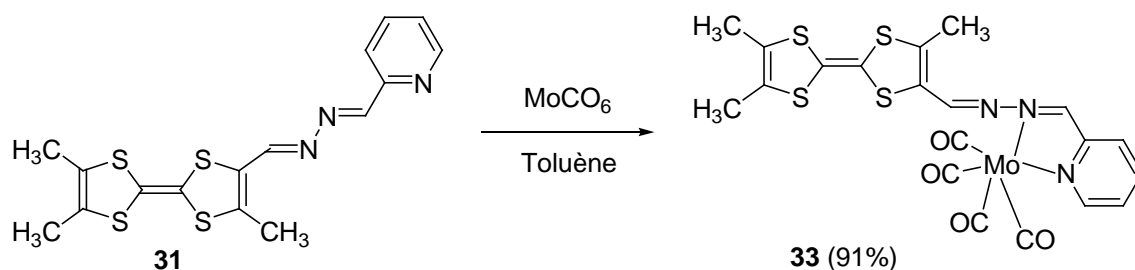


Schéma 101: Synthèse du complexe de (pyridyl-NN-TTF)Mo(CO)₄

b. Utilisation de complexes $\text{M}(\text{CO})_4(\text{piperidine})_2$

Nous avons également tenté la synthèse du complexe $\text{Me}_3\text{TTFNNpyrMo}(\text{CO})_4$ **33** en utilisant le complexe $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$ à la place du molybdène hexacarbonylé. En effet, Darensbourg a montré qu'il était possible de préparer les complexes $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) aisément à partir de métaux hexacarbonylés $\text{M}(\text{CO})_6$.⁶² Ces complexes métalliques ainsi formés, possèdent des ligands pipéridines labiles, ayant une isomérisation fixée *cis*, qu'il est facile de remplacer par d'autres ligands L. Nous avons donc, dans un premier temps, préparé les deux complexes de molybdène et de tungstène $\text{M}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$ suivant le protocole expérimental décrit par Darensbourg (Schéma 102).⁶³ Il est intéressant de noter que la coordination des deux ligands pipéridines sur le tungstène demande une température plus élevée et un temps de réaction plus long que pour le molybdène.

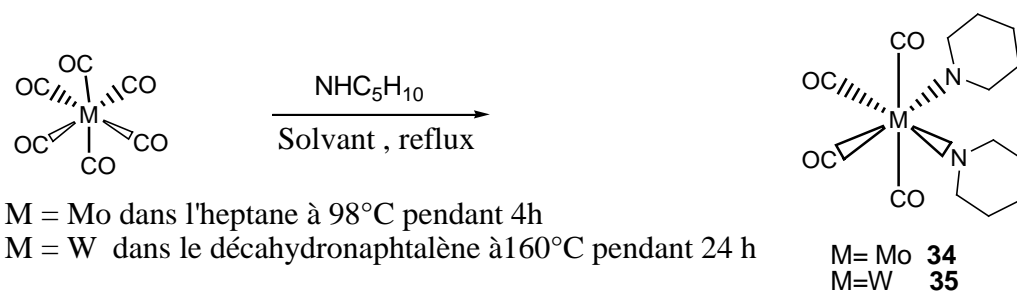


Schéma 102: Synthèse du complexe $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$

b. 1. Complexe de molybdène

Nous avons ensuite étudié la complexation du pyrNN-TTF **31** vis-à-vis du complexe *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$ **34** en ajoutant à une solution du TTF **31** à température ambiante et sous atmosphère inerte, 1 équivalent du complexe $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2$. Dans ces conditions la réaction est très rapide et un suivi de l'évolution du milieu réactionnel par chromatographie permet de déterminer qu'après 30 minutes la réaction est terminée. Le complexe est ensuite isolé et purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant le CH_2Cl_2 comme éluant. Dans ces conditions le complexe $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pyrNN-TTF})$ est obtenu avec un rendement de 53%.

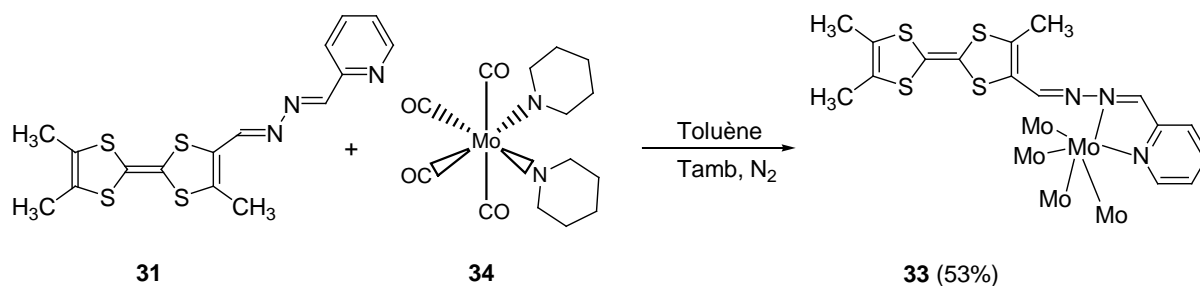


Schéma 103: Synthèse du complexe $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pyrNN-TTF})$

Le complexe cristallise par évaporation lente d'une solution de CH_2Cl_2 de $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{pyrNN-TTF})$. Des cristaux violets ont ainsi été obtenus et analysés par diffraction des rayons X. La résolution structurale de ce complexe indique qu'il cristallise dans le groupe monoclinique P21/c avec quatre molécules de complexe par maille. La structure moléculaire de ce complexe est représentée dans la figure 5. L'analyse de la structure montre que le molybdène est chélaté par le groupement azinopyridine du TTF **31** qui a remplacé les deux ligands pipéridino pour former un métallacycle à cinq chaînons. La mesure de l'angle N-Mo-N 72,22°(5) montre qu'il y a distorsion de l'octaèdre formé par les six ligands sur le métal, cette distorsion étant sans

doute due à la formation du métallacycle contraint à cinq chaînons. Le cœur TTF est quasi plan puisque les cycles dithioles présentent une déviation à la planéité selon l'axe S...S de 8 et 4°. D'autre part le pont conjugué et la pyridine sont également coplanaires avec le cœur TTF. On peut également observer la configuration anti sur le pont azino. En ce qui concerne les longueurs des liaisons métal-carbonyle, les longueurs des liaisons pour les carbonyles en position *trans* par rapport aux atomes d'azote et donc en *cis* entre eux, avec 1,960(2) et 1,963(2) Å sont bien inférieures aux longueurs des liaisons avec les deux autres carbonyles 2,043(2) et 2,065(2) Å. Cette différence a aussi été mise en évidence par Darensbourg⁶³ sur d'autres complexes *cis*-Mo(CO)₄(L)₂. Le cœur TTF présente des longueurs de liaison caractéristiques d'un TTF neutre notamment pour la double liaison C=C centrale, 1,346(2) Å.

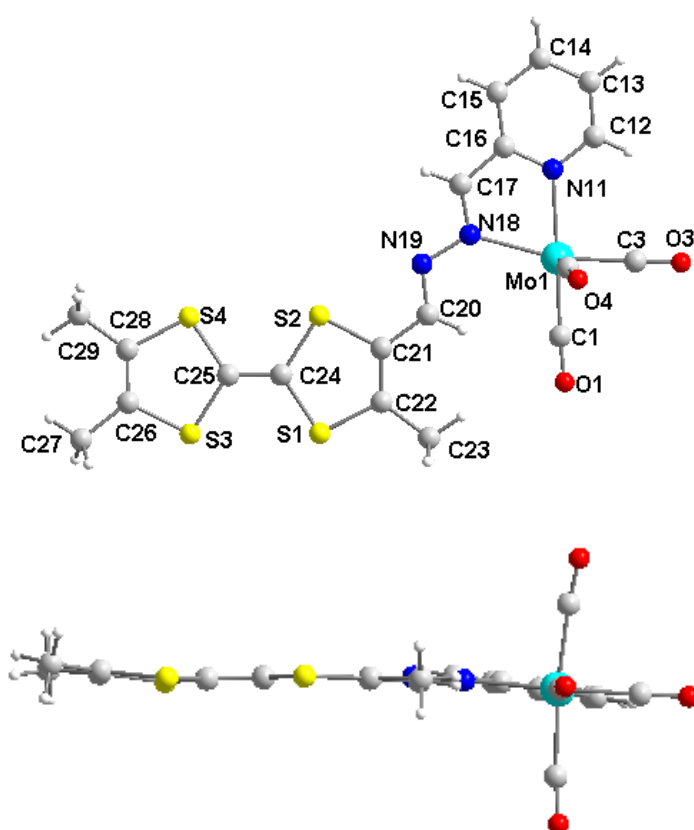


Figure 5: Structure moléculaire du complexe *cis*-Mo(CO)₄(pyrNN-TTF) **33**

b. 2. Complexe de tungstène

Nous avons ensuite étudié la réactivité du TTF azinopyridine **31** vis-à-vis du complexe *cis*-W(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂ **35** en utilisant une quantité stœchiométrique du TTF **31** et du complexe *cis*-W(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂ en solution dans CH₂Cl₂. Comme cela a déjà été observé pour les complexes de tungstène hexacarbonyle, pour complexer le cœur azinopyridine au métal il faut chauffer le milieu réactionnel pendant 4 h au reflux du CH₂Cl₂. Après

évaporation du solvant et chromatographie sur gel de silice en utilisant le CH_2Cl_2 comme éluant on obtient après une évaporation lente des solutions le complexe *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4(\text{pyrNN-TTF})$ sous la forme de cristaux violets avec un rendement de 46 %.

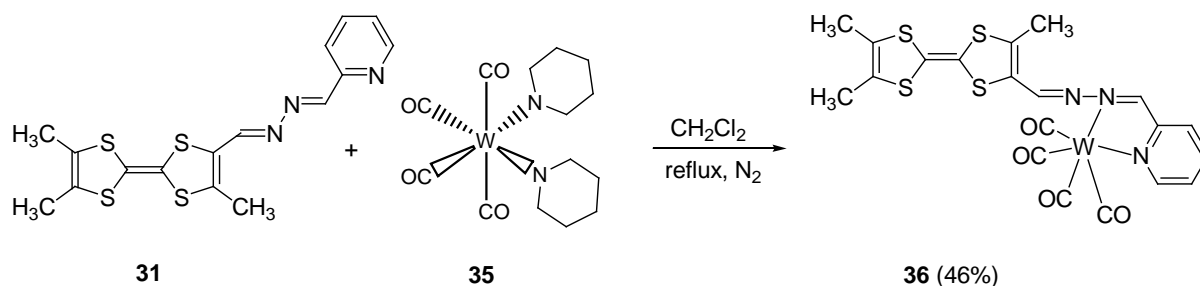


Schéma 104: Synthèse du complexe $\text{W}(\text{CO})_4(\text{pyrNN-TTF})$

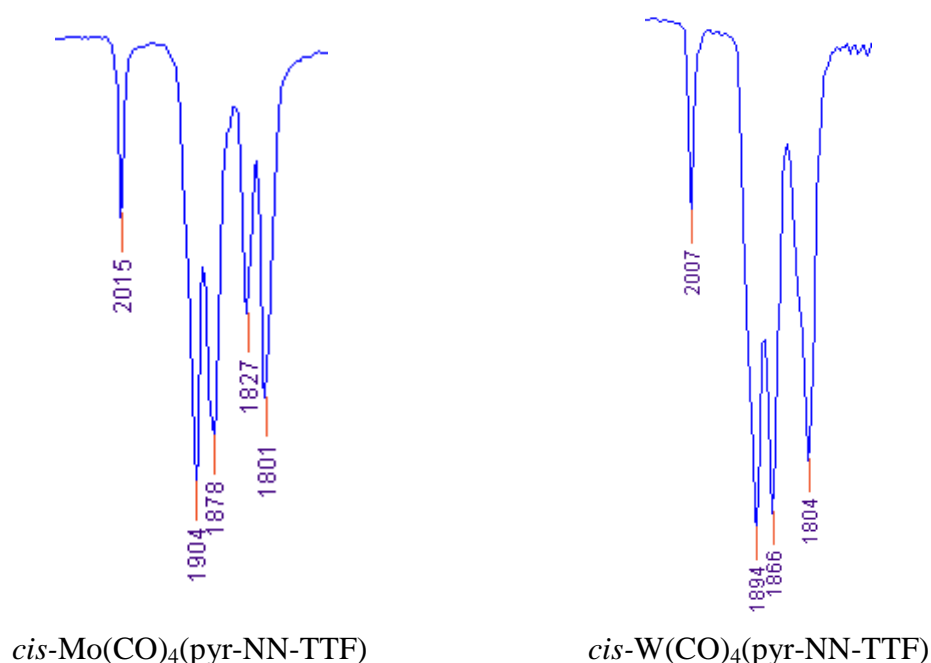


Figure 6: Spectre IR en ATR montrant les vibrations CO des complexes de molybdène et de tungstène

Les spectres infrarouge des complexes de molybdène et de tungstène sont représentés figure 6. Ces spectres permettent de mettre en évidence les bandes de vibration des carbonyles. Les bandes intenses de ces fonctions pour le complexe de molybdène à 1827, 1878, 1904, 2015 cm^{-1} et pour le complexe de tungstène à 1804, 1866, 1894, 2007 cm^{-1} , correspondent pour chacun à la signature d'un fragment $\text{M}(\text{CO})_4^{64}$, avec les deux groupements NN *cis* coordonnés.

L'étude du complexe de tungstène par diffraction des rayons X montre que le complexe **35** cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace P2/c. La structure moléculaire de ce complexe est représentée Figure 7. En ce qui concerne les caractéristiques structurales, comme le laissait présager l'analyse par infra-rouge, le complexe de tungstène présente les mêmes caractéristiques que le complexe de molybdène : coplanarité du cœur TTF et de la fonction de coordination (pyrNN), formation d'un métallacycle à cinq chaînons.

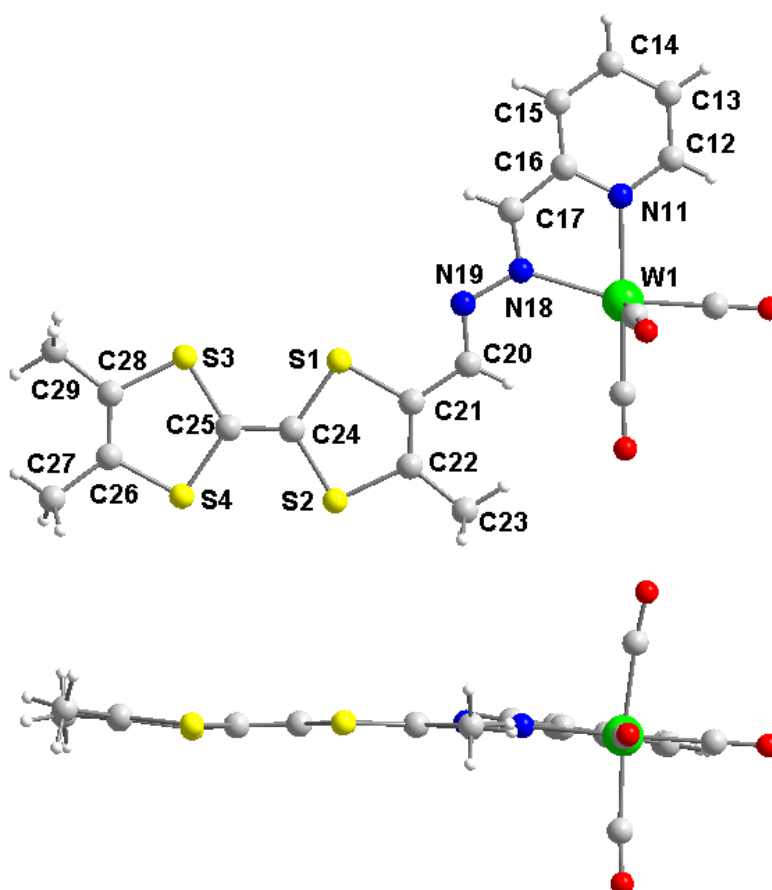


Figure 7: Structure moléculaire du complexe *cis*-W(CO)₄(pyrNN-TTF) **36**

En ce qui concerne les longueurs des liaisons métal-carbonyle, on observe là encore des longueurs de liaisons W-CO pour les carbonyles en position *trans* par rapport aux atomes d'azote, (1.961(2) Å) bien inférieures aux longueurs des liaisons avec les deux autres carbonyles 2,045(2) et 2,032(2) Å. Cette différence a aussi été mise en évidence par Darensbourg⁶⁴ sur d'autres complexes *cis*-Mo(CO)₄(L)₂. Le cœur TTF présente des longueurs de liaison caractéristiques d'un TTF neutre notamment N-W-N 72.20(5)

Etude par UV-vis des trois complexes :

Nous avons étudié par spectroscopie UV-Vis le ligand pyrNN-TTF et ses complexes de Zn, Mo et W, les spectres sont réalisés dans le dichlorométhane. Nous représentons dans le

tableau 12 les longueurs d'onde correspondantes aux absorptions maximales ainsi que les coefficients d'extinction calculés.

Tableau 12: Valeurs des coefficients d'extinction en fonction des longueurs d'ondes

Composé	λ (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Azine 31	321	28900
	510	5700
complexe de Zn 32	313	26671
	363	21783
	649	6447
complexe de Mo 33	259	31900
	300	25000
	336	19200
	564	4700
complexe de W 36	256	17400
	305	16700
	322	16500
	551	2860

Nous constatons que tous les complexes reportés dans le tableau 11 absorbent fortement dans la zone $\lambda=250$ nm et $\lambda=360$ nm et présentent une bande d'absorption à basse énergie à $\lambda =649$ nm (**32**), $\lambda=564$ nm (**33**) et $\lambda=551$ nm. (**36**) dû à un transfert de charge entre le cœur TTF(donneur d'électrons) et la partie azinopyridine-métal qui est un accepteur d'électrons plus fort que l'azinopyridine.

Etude par voltammétrie cyclique

Afin d'étudier l'influence du métal sur les propriétés redox des TTF, et celles du TTF sur le métal, nous avons fait l'étude des différents complexes par voltammétrie cyclique. Les voltammétries cycliques ont été enregistrées dans les conditions suivantes: CH₂Cl₂, Bu₄N⁺, PF₆⁻, 0,1M, électrode Pt, ECS, à température ambiante, vitesse de balayage de 100 mV.s⁻¹.

Pour comparer l'influence du ligand pyrNN-TTF sur les propriétés redox du métal nous avons également étudié les deux complexes métalliques de départ, le *cis*-

Mo(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂ et le *cis*-W(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂. Les potentiels des différents composés analysés sont réunis dans le tableau 13.

Tableau 13: Valeurs des potentiels d'oxydations des complexes

cis-M(CO)₄(pyrNN-TTF) et ZnCl₂(pyrNN-TTF).

Composé	E _{1/2} ¹	E _{irr}	E _{1/2} ¹
pyrNN-TTF 31	0.39		0.91
Mo(CO) ₄ (NHC ₅ H ₁₀) ₂ 34		0.43	
Mo(CO) ₄ (pyrNN-TTF) 33	0.43	0.84	0.95
W(CO) ₄ ((NHC ₅ H ₁₀) ₂) 35		0.43	
W(CO) ₄ (pyrNN-TTF) 36	0.45	0.78	0.86
ZnCl ₂ (pyrNN-TTF) 32	0.46	0.86	0.90

Pour chacun des complexes de départ le *cis*-Mo(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂ et le *cis*-W(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂, on observe sur les voltamogrammes une vague d'oxydation irréversible correspondant à l'oxydation du centre métallique. Cette vague est irréversible, car l'oxydation du métal s'accompagne d'une perte d'un ligand carbonyle.

Les voltamogrammes des complexes pyrNN-TTF présentent trois vagues d'oxydation, la première réversible, la seconde irréversible et la troisième réversible. La première et la troisième vague monoélectroniques correspondent respectivement à l'oxydation du cœur TTF en cation radical puis en dication alors que la deuxième vague irréversible correspond à l'oxydation du centre métallique. Si on compare les potentiels d'oxydation du TTF NNpyr **31** avec ceux du complexe Mo(CO)₄(PyrNN-TTF) **33**, on constate que les potentiels sont déplacés vers des valeurs plus anodique de + 40 mV ce qui traduit une légère influence du métal sur le cœur TTF au travers du pont azino. Par contre on observe dans le cas du potentiel d'oxydation du métal un effet plus conséquent puisqu' un déplacement de + 410 mV vers des valeurs plus anodiques. Ceci s'expliquerait par l'effet électroattracteur généré par le TTF cation radical lié via la fonction de coordination au métal.

Conclusion:

Au cours de ce chapitre, nous avons reporté, pour la première fois, la synthèse du ligand pyrNN-TTF ainsi que son précurseur l'hydrazine-TTF. Nous l'avons par la suite complexé avec 3 métaux à différents degrés d'oxydation: Zn^{II} , Mo^{VI} et W^{VI} . Tous les composés ont été caractérisés par toutes les méthodes spectrales (RMN¹H, ¹³C, IR, masse, analyse élémentaire,...). Nous les avons, particulièrement, étudié, par spectroscopie UV-Visible.

Nous avons montré, grâce à l'étude par diffraction des Rayons X, que les complexes du Mo et W forment un métallacycle à cinq chaînons et présentent une coplanarité du cœur TTF et de la fonction de coordination (pyrNN). Le complexe de molybdène cristallise dans le groupe monoclinique P21/c alors que celui du tungstène cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace P2/c.

Les propriétés électrochimiques ont été étudiés par voltamétrie cyclique où nous avons analysé l'influence du métal sur les propriétés électrochimiques du TTF et l'influence du TTF sur les propriétés électrochimiques du métal. Nous avons trouvé une légère influence du métal sur le coeur TTF et un effet plus conséquent du TTF sur le métal qu'on a interprété par l'effet électroattracteur généré par le TTF cation radical lié via la fonction de coordination au métal.

-
- ¹ T. Nagawa, Y. Zama, Y. Okomoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 2035.
- ² M. Iyoda, Y. Kuwatani, N. Ueno, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 158.
- ³ (a) M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki, *Chem; Lett.*, **1994**, 2369.
- ⁴ S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 9275.
- ⁵ L. Wang, B. Zhang, J. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6860.
- ⁶ M. Chahma, X. S. Wang, A. van des Est, M. Pilkington, *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 2750.
- ⁷ (a) R. Andrew, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *3*, 737. (b) R. Andrew, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1575.
- ⁸ H. Xue, X.-J. Tang, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 9727. (b) N. Benbellat, K. S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen, A. Gouasmia, *J. -M. Chem.*, **2007**, *46*, 3807.
- ⁹ (a) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *3*, 737; (b) R. Andreu, I. Malfant, P.G. Lacroix, P. Cassoux, *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1575.
- ¹⁰ N. Benbellat, K.S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen, A. Gouasmia, J.-M. Fabre, L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10440.
- ¹¹ R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, G.J. Ashwell, M.A. Amiri, R. Hamilton, *Thin Sol.Films.*, **2002**, *408*, 236.
- ¹² M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3807.
- ¹³ J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 269.
- ¹⁴ W. JingJing, W. XiaoJun, G. Yan, T. ChenHo & WU Li. Zhu, *Sci China Ser B-Chem.*, **2009**, *52*, 765.
- ¹⁵ Y.-P. Zhao, L.-Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 3632.
- ¹⁶ L. M. Goldenberg, J. Y. Becker, O. P.-T. Levi, V. Y. Khodorkovsky, M. R. Bryce, M. C. Petty, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 475.
- ¹⁷ A. S. F. Boyd, G. Cooke, F. M. A. Duclairoir, V. M. Rotello, *Tetrah. Lett.*, **2003**, *44*, 303.
- ¹⁸ H. Lu, W. Xu, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.*, **2005**, 4777.
- ¹⁹ W. Xu, D. Zhang, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1245.
- ²⁰ A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, O. Cador, Y. Yoshida, G. Saito, *New. J. Chem.* **2005**, *29*, 1135.
- ²¹ J. -P. Griffiths, R. J. Brown, P. Day, C. J. Matthews, B. Vital, J. D. Wallis, *Tetrah. Lett.*, **2003**, *44*, 3127.
- ²² A. S. F. Boyd, G. Cooke, F. M. A. Duclairoir, V. M. Rotello, *Tetrah. Lett.*, **2003**, *44*, 303.
- ²³ B. Girmany, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, K. S. Varma, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, J. Becher, G. Bojesen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 1406.
- ²⁴ S. Bouguessa, K. Hervé, S. Golhen, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *New. J. Chem.*, **2003**, *27*, 560.
- ²⁵ C. Jia, D. Zhang, X. Guo, S. Wan, W. Xu, D. Zhu, *Synthesis*, **2002**, 2177.
- ²⁶ C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *Synth. Met.*, **2003**, *132*, 249.
- ²⁷ S.-X. Liu, S. Dolder, E.B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *C. R. Chimie.*, **2003**, *6*, 657.
- ²⁸ M. Mosimann, S.-X. Liu, G. Labat, A. Neels, S. Decurtins, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, *360*, 3848.
- ²⁹ S.-X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington, S. Decurtins, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 3160.
- ³⁰ A. C. Brooks, P. Day, S. I. G. Dias, S. Rabaça, I. C. Santos, R. T. Henriques, J. D. Wallis, M. Almeida., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3084.
- ³¹ N. Benbellat, Y. Le Gal, S. Golhen, A. Gouasmia, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4237.

- ³² C. Goze, S.-X. Liu, C. Leiggener, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser, S. Decurtins, *Tetrahedron.*, **2008**, *64*, 1345.
- ³³ (a) D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigué, & N. Avarvari, **2009**, *253*, 1398
- ³⁴ S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C.J. Kleverlaan, J. Becher, A.P. Sørensen, P. Hascoat, N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 4461.
- ³⁵ K. Hervé, S.-X. Liu, O. Cador, S. Golhen, Y. Le Gal, A. Bousseksou, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3498.
- ³⁶ Fabrice Pointillart, Yann Le Gal, Stéphane Golhen, Olivier Cador, and Lahcène Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4631.
- ³⁷ K. Sako, Y. Misaki, M. Fujiwara, T. Maitani, K. Tanaka, H. Tatemitsu, *Chem. Lett.*, **2002**, 592.
- ³⁸ (a) C. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggener, A. Neels, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 3804 (b) C. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggener, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Commun.*, **2006**, 1878.
- ³⁹ A.M. Madalan, C. Réthoré, N. Avarvari, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, *360*, 233.
- ⁴⁰ J.-C. Wu, S.-X. Liu, T.D. Keene, A. Neels, V. Mereacre, A.K. Powell, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 3452.
- ⁴¹ (a) S. Sadaïke, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 161.; (b) P.A. Liddell, G. Kodis, L. de la Garza, J.L. Bahr, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Helv. Chim. Acta.*, **2001**, *84*, 2765.; (b) X. Xiao, W. Xu, D. Zhang, H. Xu, H. Lu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2557.
- ⁴² (a) A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, O. Cador, Y. Yoshida, G. Saito, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1135.; (b) Q.-Y. Zhu, Y. Liu, Y. Zhang, G.-Q. Bian, G.-Y. Niu, J. Dai, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10065.
- ⁴³ L. Wang, B. Zhang, J. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6860.
- ⁴⁴ Y.-F. Han, J.-S. Zhang, Y.-J. Lin, J. Dai, G.-X. Jin, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 4545.
- ⁴⁵ (a) K.S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, *Chem. Commun.*, **2007**, 280. (b) K.S. Gavrilenko, S.V. Punin, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, V.V. Pavlishchuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12246.
- ⁴⁶ F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J.-P. Sutter, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 6541.
- ⁴⁷ (a) F. Pointillart, Y. Le Gal, S. Golhen, Olivier Cador, and Lahcène Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9730. (b) A. C. Brooks, P. Day, S. I. G. Dias, S. Rabaça, I. C. Santos, R. T. Henriques, J. D. Wallis & M. Almeida, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3084. (c) WANG JingJing, WANG XiaoJun, GENG Yan, TUNG ChenHo & WU LiZhu, *Sci China Ser B-Chem.*, **2009**, *52*, 765.
- ⁴⁸ Y/G. Prabusankar, Y. Molard, S. Cordier, S. Golhen, Y. Le Gal, C. Perrin, L. Ouahab, S. Kahlal and J.-F. Halet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2153.
- ⁴⁹ F. Pointillart, O Maury, Y. Le Gal, S. Golhen, O. Cador, and L. Ouahab, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 7421.
- ⁵⁰ E. Isomura, K.-I. Tokuyama, T. Nishinaga, M. Iyoda, *Tetrah. Lett.*, **2007**, *48*, 5895.
- ⁵¹ M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3807.
- ⁵² (a) P.J. Stang, J. Fan, B. Olenyuk, *Chem. Commun.*, **1997**, 1453 (b) J. Fan, J.A. Whiteford, B. Olenyuk, M.D. Levin, P.J. Stang, E.B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 2741 (c) T. Habicher, J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1916. (d) F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P.J.A. Weber, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 894.

-
- ⁵³ T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3697.
- ⁵⁴ V. Martínez, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, R. Ballesteros, N. Ortega-Villar, V. M. Ugalde-Saldívar, R. Moreno-Esparza and J. A. Real., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 303.
- ⁵⁵ (a) M. Mosimann, S.-X. Liu, G. Labat, A. Neels, S. Decurtins, *Inorg. Chim. Acta.*, **2007**, *360*, 3848. (b) S.-X. Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 4801.
- ⁵⁶ S.-X. Liu, S. Dolder, E.B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *C. R. Chimie.*, **2003**, *6*, 657.
- ⁵⁷ C. Goze, S.-X. Liu, C. Leiggenger, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser, S. Decurtins, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 1345.
- ⁵⁸ K. Hervé, S.-X. Liu, O. Cador, S. Golhen, Y. Le Gal, A. Bousseksou, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, L. Ouahab, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3498.
- ⁵⁹ S. Schenker, P.C. Stein, J.A. Wolny, C. Brady, J. J. McGarvey, H. Toftlund, A. Hauser, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 134.
- ⁶⁰ S. Campagna, S. Serroni, F. Puntoriero, F. Loiseau, L. De Cola, C.J. Kleverlaan, J. Becher, A.P. Sørensen, P. Hascoat, N. Thorup, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 4461.
- ⁶¹ K.S. Bang, M.B. Nielsen, R. Zubarev, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2000**, 215.
- ⁶² Darensbourg, D., Kump, R.; *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 268.
- ⁶³ (a) Cotton, A. , Darensbourg, D. , Klein, S. , Kolthammer, B. ; *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 294. (b) Cotton, A. Darensbourg, D. , Klein, S. ; Kolthammer, B. , *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1651. (c) Cotton, A., Darensbourg, D. , Klein, S., Kolthammer, B., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 2661.
- ⁶⁴ C.S. Kraihanzel, F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, **1963**, *2*, 533.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons pu coupler, pour la première fois, le DHA-H et ses dérivés au tétraméthyl-TTF à l'aide d'un espaceur conjugué, à savoir la double liaison C=C en utilisant la réaction de Wittig, et à l'aide d'un pont azino en utilisant une réaction de condensation entre le TTF carboxaldéhyde et l'hydrazone de DHA-H. Nous avons caractérisé ces nouveaux composés TTF obtenus par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C , spectroscopie UV-visible, spectroscopie de masse et analyse élémentaire. Nous avons montré grâce à l'étude par diffraction des rayons X que la présence de ces hétérocycles ne perturbe pas la structure du cœur TTF. De même l'étude des propriétés redox et optiques de ces nouveaux ligands fait apparaître un transfert de charge entre l'hétérocycle greffé (DHA), accepteur d'électrons, et le cœur TTF, donneur d'électrons.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'augmentation de l'extension spatiale de ces nouvelles molécules TTF sur les propriétés électrochimiques et ceci en synthétisant deux structures bis pyrone TTF, où on utilise l'espaceur C=C ou le pont azino. Nous avons constaté que dans le cas de l'espaceur C=C, l'effet de l'extension spatiale n'est pas significatif. Par contre dans le cas de l'espaceur azino, un déplacement des potentiels vers les valeurs anodiques est constaté ce qui démontre une diminution du caractère donneur du cœur TTF. Nous avons également montré qu'il était possible de complexer le TTF ligand comportant le motif DHA relié par un espaceur azino avec le difluorure de bore. L'étude électrochimique et spectroscopique montre que la complexation du ligand azino avec le fragment BF_2 a pour effet d'accroître le transfert de charge entre le TTF et le ligand complexé en diminuant significativement le caractère donneur du TTF.

Nous avons synthétisé de façon originale le ligand pyrNN-TTF ainsi que son précurseur l'hydrazine-TTF. Nous l'avons par la suite complexé avec trois métaux à différents degrés d'oxydation: Zn^{II} , Mo^0 et W^0 . Tous les composés ont été caractérisés par différentes méthodes spectrales (RMN ^1H , ^{13}C , IR, masse, analyse élémentaire). Nous les avons particulièrement étudiés par spectroscopie UV-Visible. Nous avons montré, grâce à l'étude par diffraction des Rayons X, que les complexes du Mo et W forment un métallacycle à cinq chaînons et présentent une coplanarité du cœur TTF et de la fonction de coordination (pyrNN). Les structures des complexes de molybdène et de tungstène ont été analysées par diffraction des rayons X ce qui a permis d'établir que, là encore, le pont azino participe à la complexation. Les propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltamétrie cyclique où nous avons analysé l'influence du métal sur les propriétés électrochimiques du TTF et l'influence du TTF sur les propriétés électrochimiques du métal. Nous avons trouvé une légère

influence du métal sur le cœur TTF et un effet plus conséquent du TTF sur le métal que nous avons interprété par l'effet électroattracteur généré par le TTF cation radical lié via la fonction de coordination au métal.

Partie expérimentale

Les produits commerciaux sont utilisés sans aucune purification. Le tetrathiafulvalène et le dioxane sont distillés sur sodium-benzophénone, le toluène sur du sodium, alors que le dichlorométhane et le tétrachlorure de carbone sont distillés sur le pentoxyde de phosphore (P_2O_5).

Les points de fusion inférieurs à 250 °C ont été déterminés sur banc chauffant Köfler, et ceux supérieurs à 250°C ont été déterminés sur un appareil utilisant un capillaire.

Les réactions sont suivies par chromatographie sur couche mince (silica de gel 60F254-Merck). Les plaques CCM sont révélées par lampe UV à 254 nm.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur les spectromètres à transformée de Fourier, BRUCKER AC 200 ou BRUCKER AC 300P respectivement à 200 MHz et 300MHz. pour 1H , à 75 MHz pour ^{13}C et 81 MHz pour ^{31}P . Ils sont tous enregistrés à température ambiante, dans des solvants deutérés. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au triméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne pour les spectres.

Les spectres de masse ont été enregistrés en mode electrospray positif (ESI) à l'aide d'un spectromètre de masse haute résolution MS/MS WATERS Q-T

Les spectres UV- visible sont enregistrés à l'aide d'un Uvikon XL et d'un VARIAN Carry5000. La concentration des solutions des produits à analyser est de l'ordre de 10^{-5} mol/L.

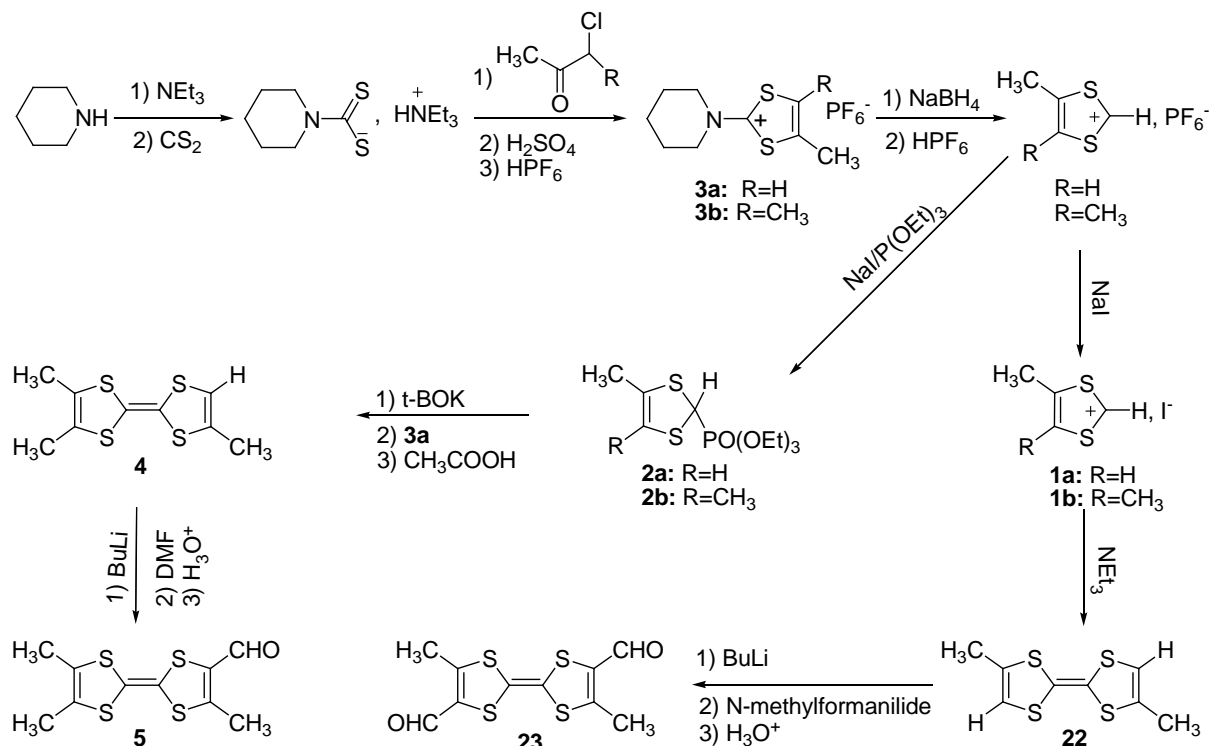
Les analyses élémentaires ont été effectuées au CRMPO de Rennes.

Les mesures électrochimiques sont réalisées par voltamétrie cyclique dans le dichlorométhane à l'aide d'un potentiostat EGG model 362 équipé d'une table traçante KIPP et ZONEN en utilisant $n-Bu_4NPF_6$ (0.1M) comme électrolyte support. Les analyses sont effectuées dans une cellule de 5mL avec une électrode de platine, une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une contre électrode en carbone vitreux.

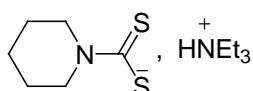
Les voltamogrammes ont été enregistrés à température ambiante avec une vitesse de balayage de 100 mV.S^{-1} .

Chapitre 1

Synthèse des précurseurs de TTF et de TTF carboxaldéhyde et bis carboxaldéhyde



Sel de dithiocarbamate:

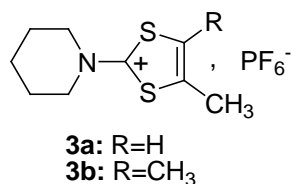


Dans un bécher de 500 mL, on introduit 24.7 g (0.25 mol) de pipéridine, 35 mL (0.25 mol) de triéthylamine et 100 mL de tétrahydrofurane. Le mélange est refroidi à 0°C. On ajoute sous une bonne agitation et goutte à goutte 15 mL (0.25mol) de disulfure de carbone. Une fois l'addition terminée, l'agitation est poursuivie 1/2 h. On filtre le précipité formé sur büchner et on le lave à l'éther diéthylique puis on le sèche. Le rendement est de 78%.

PF (°C): 170

RMN¹H(D₂O): 1.18(m, 9H, 3CH₃), 1.54(m, 6H, 3CH₂), 3.11(q, 6H, 3CH₂), 4.17(m, 4H, 2CH₂).

Sel pipéridinodithiolium: 3



Dans un ballon de 250 mL, muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 26.25 g (0.1 mol) du sel dithiocarbamate, 50 mL d'éthanol 95°C et 0.11 mol de la cétone halogénée (8.8mL de chloroacétone ou 10.2 mL de 3-chloro-2-butanone) Le mélange est porté au reflux pendant 5h. L'éthanol est ensuite évaporé sous vide, on obtient une huile. Après extraction avec le dichlorométhane et lavage 3 fois à l'eau. On sèche la phase organique avec du MgSO₄ et par la suite on évapore le solvant, on obtient une huile.

Dans un autre ballon de 250 mL, on refroidi à 0°C 15 mL d'acide sulfurique concentré. On introduit l'huile obtenue précédemment en fractions. On dilue avec 150 mL d'eau, ensuite on ajoute goutte à goutte 15 mL d'acide hexafluorophosphorique (60% dans l'eau). Le précipité jaune qui apparait est filtré, lavé avec l'eau et extrait au dichlorométhane. Après séchage avec MgSO₄ et évaporation du solvant on obtient un solide de couleur beige qu'on recristallise dans l'éthanol 95° pour obtenir des cristaux blancs. Le rendement est de 56% pour le composé **3a** et de 52% pour le composé **3b**.

3a:

RMN¹H(CDCl₃): 1.75-1.91(m, 6H, 3CH₂), 2.45(s, 3H, CH₃), 3.71-3.85(m, 4H, 2CH₂), 6.93-6.94(m, 1H, CH).

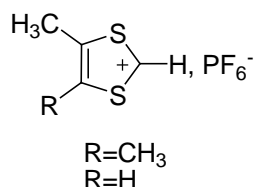
RMN¹³C(CDCl₃): 16.39, 21.47, 24.87, 24.95, 56.38, 57.39, 116.92, 136.32, 187.81.

3b:

RMN¹H(CDCl₃): 1.79-1.90 (m, 6H, 3CH₂), 2.29(s, 6H, 2CH₃), 3.75-3.79(m, 4H, 2CH₂)

RMN¹³C(CDCl₃): 13.68, 21.48, 24.92, 56.47, 128.30, 184.60.

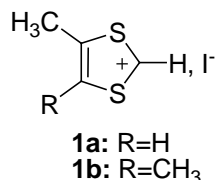
Sel dithiolium PF₆



Dans un erlenmeyer de 250 mL, on introduit 3.4 g (0.01 mol) du composé **3a** ou bien 3.5g (0.01mol) du composé **3b** solubilisé dans 100 mL d'éthanol 95° est refroidi à 0°C. On additionne par petites fractions 0.4g (0.01mol) de borohydrure de sodium. L'agitation est

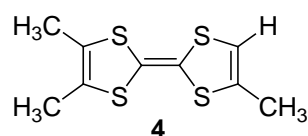
maintenue 15 minutes au maximum à 0°C. Le mélange est ensuite hydrolysé avec 100 mL d'eau et extrait au dichlorométhane (2 x 100 mL). Après séchage au MgSO₄, le solvant est évaporé. On obtient un rendement de 58% (R=H) et de 72% (R=CH₃).

Sel iododithiolium: **1**



Dans un ballon de 100 mL, On dissout dans un minimum d'acétonitrile 3.19 g (0.02 mol) de NaI qu'on refroidit à 0°C. On ajoute, par fractions, sous une forte agitation une solution préparée à partir de 5.84 g (0.02 mol) du sel dithiolium PF₆ (R=CH₃) ou bien (0.02 mol) du sel dithiolium PF₆ (R=H) dans un minimum d'acétonitrile. Le précipité jaune formé est lavé au diéthyléther, séché sous vide et mis au frigo. Le rendement en composé **1a** est de 97% et en **1b** est de 67%.

4',5,5'-triméthyl-2,2'-bi-1,3-dithiole: **4**



Dans un ballon tricol de 250 mL et sous atmosphère inerte est introduite 10.33 g (0.04 mol) du composé **1b** en suspension dans l'acétonitrile. On additionne 6.71 mL (0.04 mol) de triéthylphosphite et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Après évaporation de l'acétonitrile, le résidu est solubilisé dans le tétrahydrofurane distillé et refroidi à -90°C. Une suspension de 4.48 g (0.04 mol) de t-BuOK dans 25 mL de THF distillé est additionnée goutte à goutte. Le mélange est agité pendant 10 minutes. On additionne par la suite 13.81 g (0.04 mol) du composé **3a** et on laisse sous agitation jusqu'à ce que la température descende à -20°C. On dilue avec 170 mL de diéthylether, Le solide qui se forme en suspension est filtré à travers la célite et lavé avec le diéthylether. Le filtrat est concentré au rotavapeur jusqu'à atteindre un volume de 100 mL puis dilué avec 100 mL du toluène. On

ajoute par fractions 15 mL d'acide acétique et on laisse 1 heure sous agitation puis on lave deux fois avec l'eau et une fois avec une solution saturée en hydrogénocarbonate de sodium. On sèche avec MgSO_4 puis on évapore le toluène. On obtient une huile qu'on purifie par flash chromatographie en utilisant le toluène comme éluant.

Après évaporation du solvant, on obtient 5.67 g d'un composé solide de couleur orange. Le rendement est de 68%.

PF (°C): 115

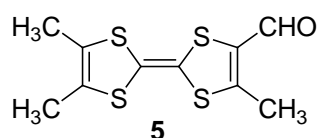
RMN¹H (CDCl₃): 1.97(s, 6H, 2 $\underline{\text{CH}_3}$), 2.09(s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 5.88(s, 1H, $\underline{\text{CH}}$).

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à: 0.32V, 0.23V et 0.84V, 0.76V.

$E_{1/2}^1 = 0.27\text{V}$

$E_{1/2}^2 = 0.8\text{V}$

4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi-1,3-dithiole-4-carbaldehyde: 5



Dans un ballon tricol de 250 mL et sous atmosphère inerte, on place 1g du composé **4** qu'on solubilise dans 75 mL de tétrahydrofurane distillé et qu'on refroidi à -80°C. On additionne goutte à goutte 3 mL (4.8 mmol) de BuLi (1.6M dans l'hexane). On laisse sous agitation à -80 °C pendant 30 minutes. On additionne par la suite 0.5 mL de DMF et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 4 h (le bain de réfrigération est enlevé) Une hydrolyse du mélange est alors effectuée avec une solution d'H₂SO₄ (2N), un virage de la solution vers le violet est alors immédiat. Le THF est évaporé et la solution est extraite deux fois au dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies et lavées deux fois avec l'eau, ensuite séchées sur MgSO₄. Après évaporation, le solide obtenu est purifié par colonne chromatographique de gel de silice en utilisant comme éluant un mélange de dichlorométhane/pentane (1/1). On obtient un composé solide de couleur marron-noire. Le rendement est de 72%.

PF (°C): 228

RMN¹H(CDCl₃): 1.98 (s, 6H, 2 $\underline{\text{CH}_3}$), 2.47 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 9.70 (s, 1H, $\underline{\text{CHO}}$),

UV-Visible: $\lambda_1(\text{nm})$: 248 $\epsilon_1(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 9201$; $\lambda_2(\text{nm})$: 294 $\epsilon_2(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 15794$;

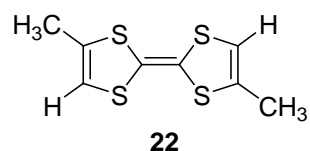
$\lambda_3(\text{nm})$: 485 $\epsilon_3(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}) = 2806$.

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à: 0.48V, 0.42V et 0.99V, 0.96V.

$$E_{1/2}^1=0.45V$$

$$E_{1/2}^2=0.96V$$

(2E)-4-methyl-2-(4-methyl-1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiole



Dans un erlenmeyer de 50 mL, 1g (4.098 mmol) de sel dithiolium **1a** est mis en solution dans 15 mL d'acétonitrile. 1 mL de triéthylamine est ajoutée goutte à goutte. L'agitation est maintenue 4h à température ambiante. L'acétonitrile est évaporé, le résidu est repris au dichlorométhane, lavé à l'eau et séché sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, une flash chromatographie sur gel de silice est réalisée avec le dichlorométhane. Le produit obtenu (entre solide et huile) est repris par une petite quantité d'éther, on obtient alors un solide orange. La masse est de 0.36g, soit un rendement de 77%.

RMN¹H(CDCI₃): 1.99(2s, 6H, 2CH₃), 5.78(s, 2H, 2CH).

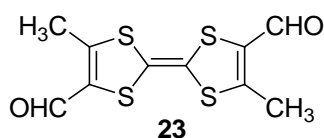
RMN¹³C(CDCI₃): 16.49, 110.83, 112.82, 131.66.

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à: 0.29V, 0.23V et 0.76V, 0.83V.

$$E_{1/2}^1=0.26V$$

$$E_{1/2}^2=0.79V$$

(2E)-2-(4-formyl-5-methyl-1,3-dithiol-2-ylidene)-5-methyl-1,3-dithiole-4-carbaldehyde



Dans un ballon tricol de 250 mL et sous atmosphère inerte, on place 0.57g du composé **22** qu'on solubilise dans 50 mL de tétrahydrofurane distillé et qu'on refroidit à -80°C. On additionne goutte à goutte 6 mL de BuLi (1.6M dans l'hexane). On laisse sous agitation à -80 °C pendant 30 minutes. On additionne par la suite 1.2 mL de N méthylformanilide et on laisse sous agitation à température ambiante pendant 4 heures (le bain de réfrigération est enlevé) Une hydrolyse du mélange est alors effectuée avec une solution d'H₂SO₄ 2N. Le THF est,

alors, évaporé et la solution est extraite deux fois au dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies puis concentrées au rotavapeur. Le précipité est filtré puis lavé à l'eau ensuite à l'éthanol chaud. On sèche sous la pompe. On obtient 0.35g d'un composé solide de couleur rouge-grenat. Le rendement est de 50%.

PF (°C)>260

RMN ¹H(CDCI₃): 2.44 (s, 6H, CH3) , 2.61 (s, 6H, CH3), 9.79(s, 2H, 2CHO)

RMN ¹H(DMSO): 9.68, (s, 1H, CHO), 9.70 (s, 1H, CHO)

RMN ¹³C(DMSO): 13.55, 14.04, 14.08, 25.07, 123.09, 132.73, 153.97, 180.93, 181.10.

UV-Visible: λ₁(nm): 273 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 17985; λ₂(nm): 303 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 14920;

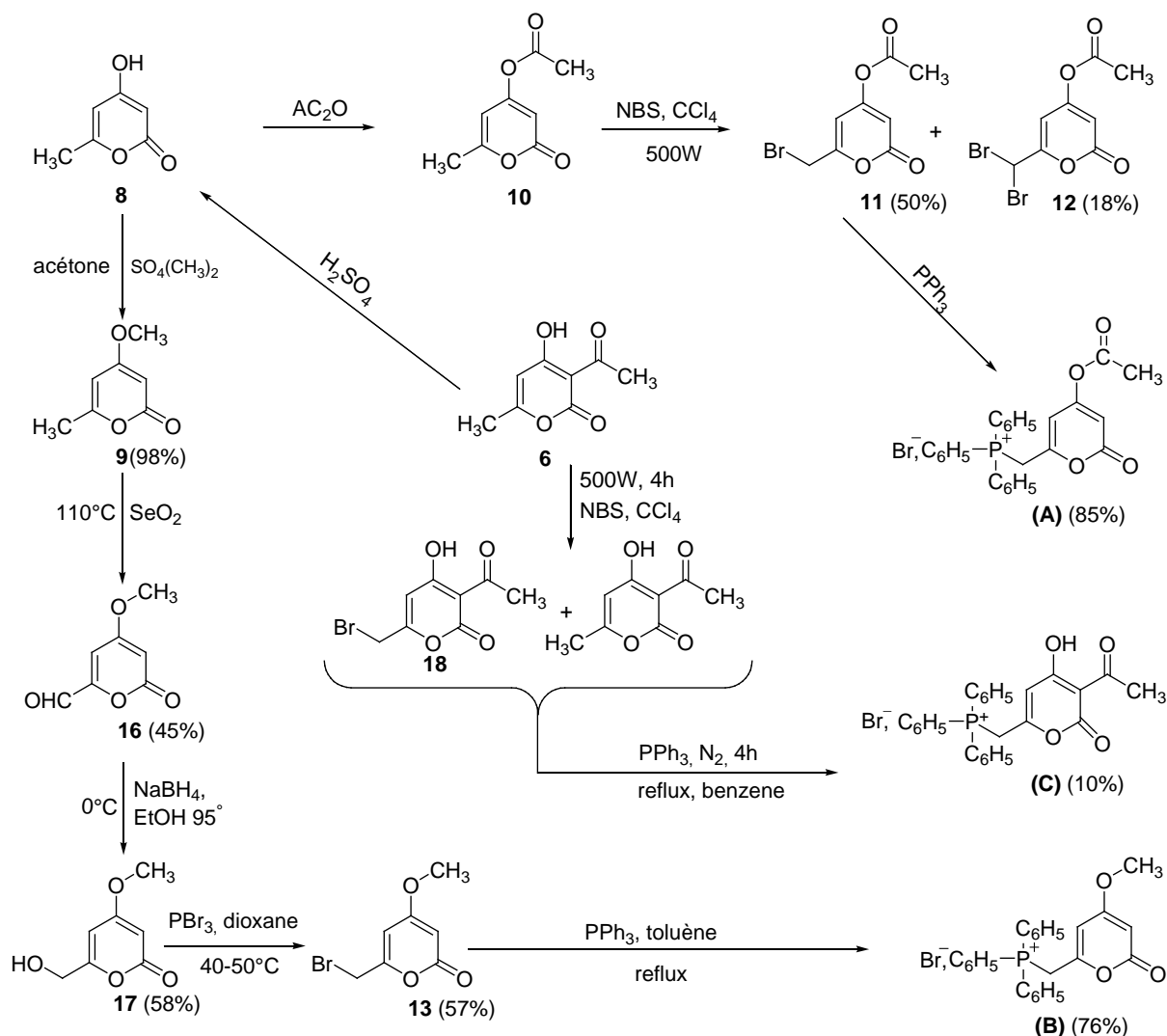
λ₃(nm): 314 ε₃(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 14294; λ₄(nm): 486 ε₄(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 2929

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à: 0.73V, 0.67V et 1.19V, 1.12V.

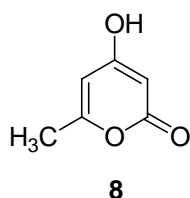
E_{1/2}¹=0.7V

E_{1/2}²=1.15V

Synthèse des sels phosphonium de la 4-acétate-2-pyrone, la 4-méthoxy-2-pyrone et de l'acide déhydroacétique et de leurs précurseurs.



4-hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-one **8:**



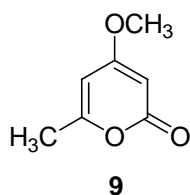
On solubilise 25.2 g d'acide déhydroacétique **6** dans 50 mL d'acide sulfurique concentré 95%. On chauffe progressivement jusqu'à 120°C . On maintient cette température pendant 90 min. Le mélange réactionnel est versé ensuite dans 0.2 kg de glace. Le précipité

formé est filtré puis lavé avec l'eau jusqu'à faible acidité des eaux de lavage (pH= 5-6). On sèche sous la pompe à vide. On obtient 85% de 4-hydroxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one **8**

PF (°C): 187

RMN ¹H: (DMSO): 2.12 (s, 3H, CH₃), 5.20 (d(J=2.0), 1H, CH), 5.92 (d(J=0.9), 1H, CH), 11.77 (s, 1H, OH)

4-méthoxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one **9**:



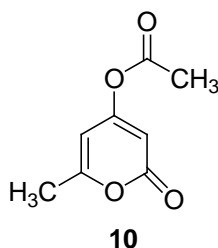
Dans un ballon tricol on place 12.6g du composé **8**, 50g de carbonate de potassium et 12g de diméthylsulfate. On verse 300 mL d'acétone séchée sur K₂CO₃ et on chauffe à reflux pendant 8 heures. Après filtration de carbonate de potassium et évaporation sous vide du solvant on obtient un composé solide de couleur jaunâtre qu'on recristallise dans le diéthyléther. Le rendement est de 98%.

PF (°C): 87

RMN ¹H (CDCl₃): 2.14 (s, 3H, CH₃), 3.73 (s, 3H, OCH₃); 5.33(d(J=0.2), 1H, CH), 5.71(m, 1H, CH)

RMN ¹³C (CDCl₃): 19.79, 55.80, 87.28, 100.35, 162.02, 164.95, 171.30.

6-méthyl-2-oxo-2*H*-pyran-4-yl acetate **10**:



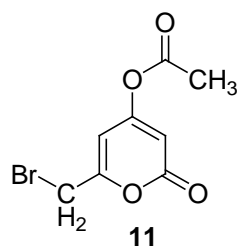
Dans un ballon bicol on met 12g (71.36mmol) de 4-hydroxy-6-méthyl-2*H*-pyran-2-one **8** et 20,19 g de MgSO₄ sous argon, on introduit 80 mL de toluène distillé, 9.6 mL d'anhydride acétique et 2 gouttes d'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux pendant 4h. Après refroidissement du mélange réactionnel, on filtre le MgSO₄ et On le lave plusieurs fois avec le toluène. Les phases liquides sont réunies et lavées 3 fois avec une solution saturée

en NaHCO₃ ensuite séchées sur MgSO₄ Après évaporation du toluène, on obtient une huile qu'on recristallise dans un mélange de (toluène/pentane). On obtient 40% d'un solide jaunâtre
PF (°C): 50

RMN ¹H (CDCl₃): 2.27(d (J=0.6), 3H, CH₃); 2.29(s, 3H, CH₃); 5.97(m, 1H, CH); 6.04 (m, 1H, CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃): 20.07, 21.27, 100.99, 101.29, 163.03, 163.31, 163.75, 166.90.

6-(bromomethyl)-2-oxo-2H-pyran-4-yl acetate **11**:



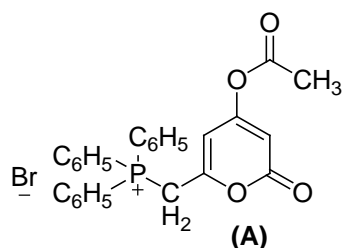
Sous atmosphère inerte, on dissout 0;68g de la pyrone **10**, 0.8g de N-bromosuccinimide et 0.028g de peroxyde de benzoyle dans 40 mL de tétrachlorure de carbone fraîchement distillé. On porte le mélange à reflux pendant 8h. On filtre le précipité formé et on le lave plusieurs fois au tétrachlorure de carbone. Dans une ampoule à décanter on extrait 3 fois à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ ensuite évaporée sous vide. Après séparation sur colonne chromatographique en utilisant le dichlorométhane comme éluant on obtient 25% d'un solide blanc, le 6-(bromomethyl)-2-oxo-2H-pyran-4-yl acétate **11**

PF (°C): 89°C

RMN ¹H (CDCl₃): 2.29 (s, 3H, CH₃), 4.14(s, 2H, CH₂); 6.18(d(J=2.0), 1H, CH), 6.27(d(J=1.9), 1H, CH)

RMN ¹³C (CDCl₃): 21.25, 26.32, 102.97, 103.48, 159.46, 161.99, 162.26, 166.75.

Bromure de [(4-acetoxy-2-oxo-2H-pyran-6-yl)methyl](triphenyl)phosphonium (A):



Dans un ballon bicol, on place sous argon 0.20g de pyrone bromée **11** et 14.4mL de toluène distillé, on agite pendant 5 min. On ajoute par la suite 0.23g de triphénylphosphine

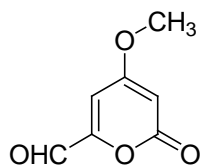
solubilisée dans 7mL le toluène distillé. Le mélange est porté à reflux pendant 21h. Le précipité formé est filtré sur büchner et lavé au toluène. On obtient 85% d'un solide blanc.

PF (°C): 235°C

RMN ¹H(CDCl₃): 2.29 (s, 3H, CH₃); 4.95 (d(J=14.8), 2H, CH₂); 6.27(t(J=2.1), 1H, CH); 6.76(q, 1H, CH); 7.71(m, 15H, 15CH)

RMN ¹³C(CDCl₃): 21.30, 29.25, 29.92, 103.21, 103.25, 108.22, 108.34, 116.47, 117.62, 130.31, 130.46, 134.12, 134.26, 135.45, 135.48, 153.14, 153.30, 161.57, 161.59, 162.21, 162.26, 166.75.

4-methoxy-2-oxo-2H-pyran-6-carbaldehyde **16**:



16

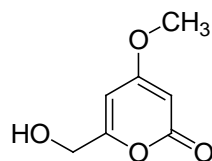
Dans un ballon bicol de 50 mL, on introduit sous azote 0.28g (2mmol) du composé **9** solubilisé dans 20 mL de dioxane distillé. On ajoute 0.31g (2.79mmol) de dioxyde de sélénium et on chauffe avec une bonne agitation pendant 2h à 80-90°C, 1h à 100°C, 2h à 110°C. On rajoute 0.34g (3.06 mmol) de dioxyde de sélénium et on maintient le chauffage à cette température pendant 1h. On rajoute encore 0.31g (2.79 mmol) de dioxyde de sélénium tout en maintenant le chauffage à 110°C pendant encore 16h. On filtre et on lave avec 50mL de dioxane suivi d'un lavage avec un mélange de dichlorométhane/méthanol (20/1). Après évaporation du solvant et séparation sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange dichlorométhane/méthanol (39/1), on obtient 45% d'un solide de couleur jaunâtre.

PF (°C): 272

RMN ¹H (DMSO): 3.80 (s, 3H, CH₃), 6.00 (d(J=2.3), 1H, CH), 7.13 (d(J=2.3) ,1H, CH), 9.44, (s, 1H, CHO)

RMN ¹³C (DMSO): 57.06, 94.57, 112.66, 153.66, 161.26, 169.01, 184.34

6-(hydroxymethyl)-4-methoxy-2H-pyran-2-one **17**



17

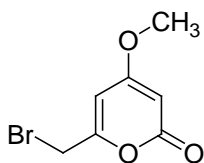
Dans un erlenmeyer, on solubilise 0.6g (3.89mmol) du composé **16** dans 75mL d'éthanol 95°. Sous agitation et à 0°C, on ajoute 0.19 g (0.5mmol) de NaBH₄ par petites fractions. La solution devient rougeâtre. On la maintient à 0°C pendant 10 min. On enlève le bain de glace et on la laisse revenir à température ambiante pendant 5 autres min. On arrête la réaction et on la traite avec 80mL d'une solution saturée de NH₄Cl. On concentre la solution dans le rotavapeur et on extrait deux fois avec le dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un rendement de 58% d'un composé solide de couleur jaunâtre

PF (°C):.176°C

RMN ¹H (DMSO): 3.79 (s, 3H, OCH₃), 4.19(dd, 2H CH₂), 5.55 (d(J=2.3), 1H, CH), 5.64(t(J=6.1), 1H, OH), 6.09(m, 1H, CH)

RMN ¹³C (DMSO): 56.30, 59.31, 87.58, 97.88, 163.21, 165.40, 170.93.

6-(2-bromoethyl)-4-methoxy-2H-pyran-2-one **13**:



13

Dans un ballon bicol de 50mL, on solubilise 0.1g (0.64mmol) du composé **17** dans 10 mL de dioxane anhydre. On rajoute 0.74mL (0.70mmol) de tribromure de phosphore (solution 1M dans le dichlorométhane). On chauffe à 40-50°C pendant 1h et on la laisse sous agitation à température ambiante pendant un jour. Le mélange réactionnel est ensuite traité avec 20mL d'une solution saturée en NaHCO₃. On extrait avec 3x20 mL de dichlorométhane.

La phase organique est séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant on obtient une huile.

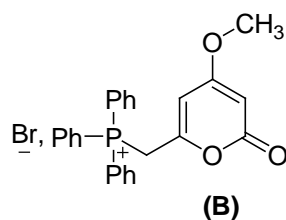
Une chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant un mélange de dichlorométhane/méthanol a permis d'obtenir 57% d'un solide blanc.

PF (°C): 93

RMN ^1H (CDCl_3): 3.76 (d(J=3.6), 3H, OCH₃) , 4.09 (d(J=3.3), 2H, CH₂), 5.46(m 1H, CH), 6.07(m, 1H, CH)

RMN ^{13}C (CDCl_3): 25.59, 55.18, 88.53, 101.32, 157.52, 162.49, 169.35.

Bromure de [(4-méthoxy-2-oxo-2H-pyran-6-yl)methyl](triphenyl)phosphonium (B):



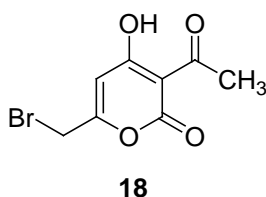
Dans un ballon tricol de 100mL, on solubilise sous azote 0.23g (1.03mmol) du composé **8** dans 10mL de toluène distillé. On ajoute goutte à goutte 0.3g (1.14mmol) de triphénylphosphine solubilisée dans 10mL de toluène. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 2h. Le précipité blanc formé est filtré et séché sous la pompe à vide. On obtient un rendement de 76%.

PF (°C): 250

RMN ^1H (CDCl_3): 3.63 (s, 3H, OCH₃), 5.22 (d(J=1.6), 1H, CH), 5.52(d(J=14.9), 2H, CH₂), 6.90(d(J=2.1), 1H, CH), 7.59-7.86 (m, 15H, 15CH) .

RMN ^{13}C (CDCl_3): 29.09, 29.77, 56.21, 88.99, 89.02, 106.89, 107.01, 116.60, 117.76, 130.26, 130.43, 134.07, 134.20, 135.38, 135.42, 152.20, 152.35, 162.75, 162.77, 170.62, 170.66.

3-acétyl-6-(bromométhyl)-4-hydroxy-2H-pyran-2-one **18**

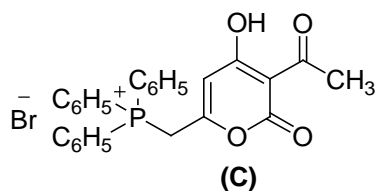


On solubilise sous azote 1.68g (10mmol) du composé **6** et 1.68g (10mmol) de NBS dans 50 mL de tétrachlorure de carbone séché sur la potasse. On irradie, sous agitation, le mélange avec une lampe de 500W pendant 4h. Après refroidissement, on filtre le précipité formé et on évapore le solvant. L'huile obtenue est traitée avec une petite quantité d'éther diéthylique puis filtrée sur büchner. On obtient 0.5g d'un solide blanc formé du composé **18** et le DHA. Le pourcentage du composé **18** dans le mélange est de 62%.

PF (°C): 110.

RMN ¹H (CDCl₃): 2.70(s, 3H, CH₃), 4.11(s, 2H, CH₂), 6.24(s, 1H, CH).

Sel de phosphonium de 3-acétyl-6-(bromométhyl)-4-hydroxy-2H-pyran-2-one (C)



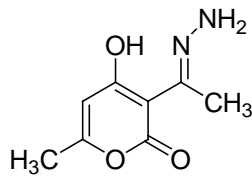
On solubilise 0.21g du mélange formé du composé **18** et DHA dans 5 mL de benzène anhydre. On lui additionne, goutte à goutte, sous azote une solution de 0.25g de triphénylphosphonium dans 5mL de benzène anhydre. On porte le mélange à reflux pendant 4h. Le précipité orange formé est filtré puis recristallisé dans l'éthanol absolu. On obtient des aiguilles transparentes. La masse obtenue est de 0.20g.

PF (°C): 244

RMN ¹H (CDCl₃): 2.50(s, 3H, CH₃), 5.80-5.85(d(J=15.3), 2H, CH₂), 6.93(d(J=2.8), 1H, CH), 7.64-7.73(m, 15H, 15CH).

RMN ¹³C (CDCl₃): 18.39, 29.77, 30.11, 30.44, 58.20, 100.33, 100.35, 107.27, 107.37, 116.55, 117.71, 130.32, 130.49, 134.07, 134.21, 135.47, 135.51, 159.31, 159.45, 159.50, 180.27, 180.29, 205.16.

Synthèse de 3-[(1-hydrazono)ethyl]-4-hydroxy-6-méthyl- 2-pyrone 25



25

Dans un ballon de 250mL, on dissout 8.4g (49.95mmol) de l'acide déhydroacétique **1** dans 100mL d'éthanol 95°. On ajoute goutte à goutte 2.42 mL d'hydrazine hydrate. La formation d'un précipité de couleur beige est immédiate. On laisse sous agitation pendant une nuit. On concentre le mélange réactionnel au rotavapeur puis on filtre et on sèche sous vide. On obtient 6.72g d'un composé solide de couleur jaune. Le rendement est de 74%.

PF (°C): 228°C.

RMN ¹H (CDCl₃): 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.68 (s, 3H, CH₃), 4.33 (s, 2H, NH₂) 5.64 (d(J=0.5), 1H, CH).

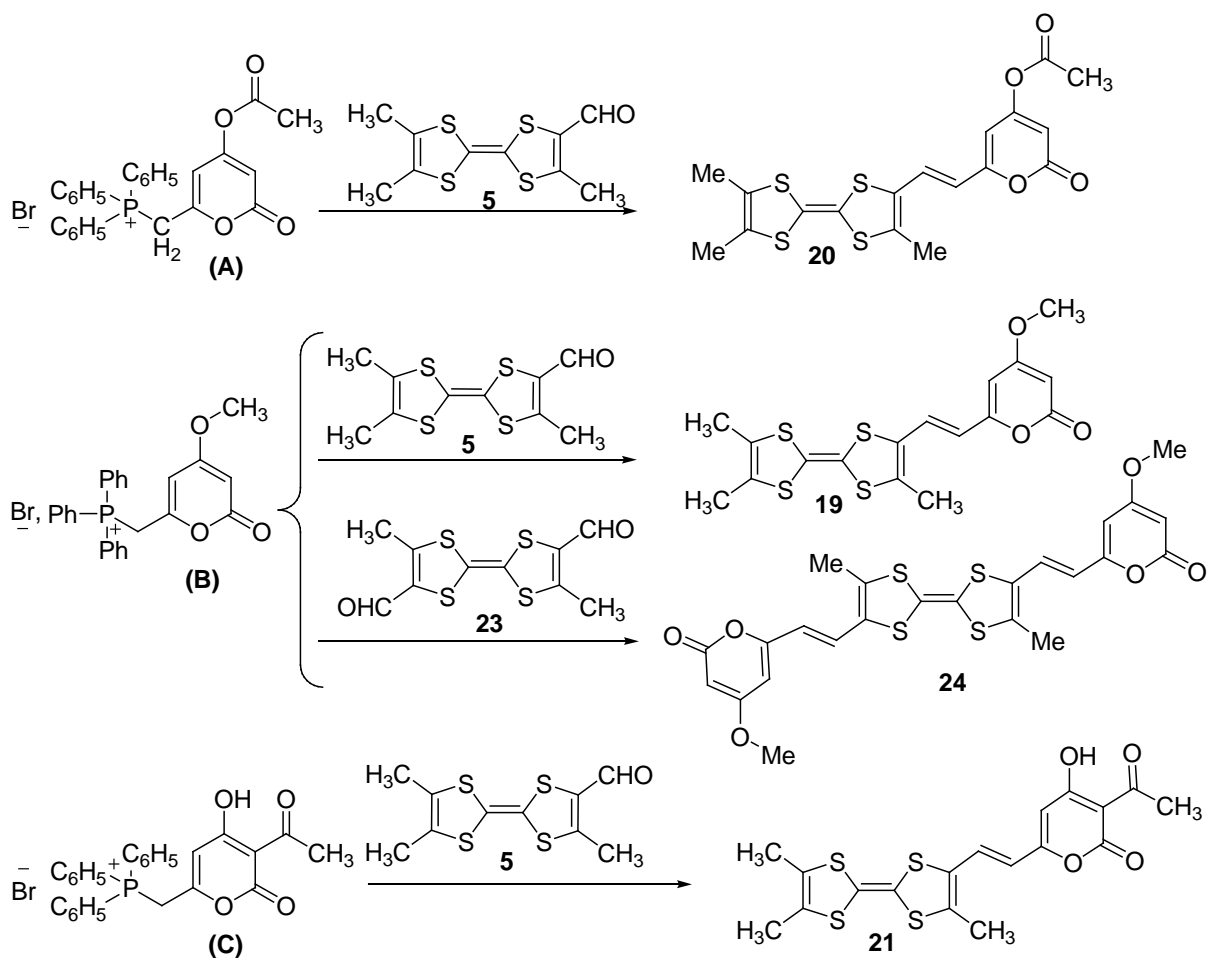
Masse calculée: 182.06914. Masse trouvée: 182.0693

Analyse élémentaire: calculé: C: 52,74 H: 5,53 N:15,38.

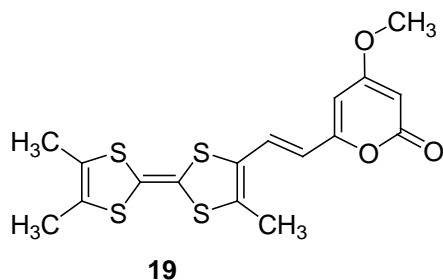
Trouvé: C: 52,61 H: 5,46 N:15,11.

UV-Visible: λ_1 (nm):236 ϵ_1 (L.mol⁻¹cm⁻¹) = 11020, λ_2 (nm):316 ϵ_2 (L.mol⁻¹cm⁻¹) = 12510

Les réactions de couplage



4-methoxy-6-[(E)-2-(4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi-1,3-dithiol-4-yl)vinyl]-2H-pyran-2-one **19**:



Dans un ballon de 25 mL, on solubilise 100 mg (0.20mmol) du composé **(B)** et 60 mg (0.22mmol) du composé **5** dans 8 mL de dichlorométhane. Après 5 min d'agitation à température ambiante, on ajoute 0.2 mL d'une solution de NaOH (1N). On continue l'agitation pendant 2 h. Un lavage avec l'eau est effectué deux fois. La phase organique est séchée avec

MgSO₄. Le solvant est ensuite évaporé. Le produit obtenu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice utilisant comme éluant un mélange de dichlorométhane/ether (1/1). On obtient 80 mg (55%) d'un précipité de couleur rouge foncé.

Par évaporation à l'air libre du solvant dichlorométhane/éther, on obtient des cristaux.

PF (°C): 252

RMN ¹H (CDCl₃): 1.96(s, 6H, CH₃), 2.21(s, 3H, CH₃), 3.82(s, 3H, CH₃), 5.51(d(J=15.3), 1H, CH), 6.02(d(J=2.19), 1H, CH), 6.27(d(J=2.2), 1H, CH), 7.20(d(J=15.3), 1H, CH).

RMN ¹³C (CDCl₃): 13.69, 14.40, 53.43, 55.93, 88.81, 101.73, 122.80, 128.41, 128.57, 131.83, 131.91, 131.94, 132.01, 132.14, 133.21, 163.85, 170.94.

Masse théorique: 395.9982. Masse trouvée (m/z): 395.9973

Analyse centésimale: (C₁₀H₁₂N₂S₄): Théorique: C% (51.49), H% (4.07), N% (0.00), S (32.34)

Trouvé: C% (49.09), H% (4.07), N% (0.00), S (29.73)

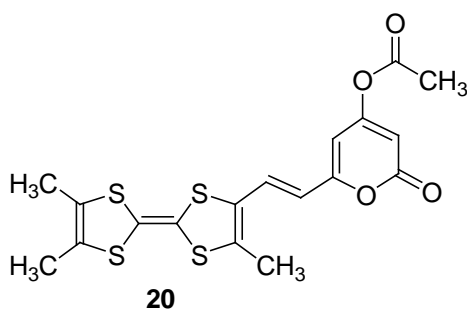
UV-Visible: λ₁(nm): 231 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 8418.58 ; λ₂(nm): 348 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 10334.79; λ₃(nm): 393 ε₃(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 2619.25

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles : 0.41V, 0.35V et 0.9V, 0.83V

E_{1/2}¹ = 0.38V

E_{1/2}² = 0.865V

6-((1E)-2-(5-méthyl-2-(4,5-diméthyl-1,3-dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl)vinyl)-2-oxo-2H-pyran-4-yl acetate:



Dans un ballon bicol de 250 mL, on place sous atmosphère inerte 0.1565g (0.3 mmol) du composé (A), 0.055g (0.2mmol) du composé 5, 0.55g (0.4mmol) de K₂CO₃ anhydre et 5 mg de 6-éther-couronne 18 dans 20 mL de dichlorométhane distillé. Le mélange est porté à reflux pendant 3h. Après refroidissement, on traite le mélange avec 8 mL d'acide acétique puis on procède au lavage avec 3x100 mL de H₂O. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé. Le mélange obtenu sous forme solide est purifié par colonne

chromatographique sur gel de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant. Le composé **20** est obtenu sous forme solide noir avec un rendement de 12%.

PF (°C): 228-230

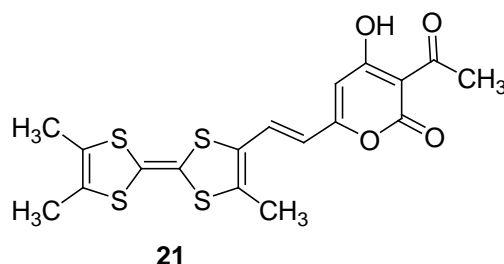
RMN ¹H(C₆D₆): 1.30(s, 3H, CH₃), 1.32(s, 6H, 2CH₃), 1.44(s, 3H, CH₃), 5.25(d(J=1.8), 1H, CH), 5.53(d(J=15.1), 1H, CH), 5.94(d(J=1.9), 1H, CH), 6.97(d(J=15.1), 1H, CH).

RMN ¹³C(C₆D₆): 11.78, 12.07, 18.89, 100.88, 101.02, 118.98, 121.59, 121.70, 122.99, 125.76, 137.03, 157.73, 160.15, 161.19, 164.77.

UV-Visible: λ₁(nm): 231 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 16634.54 ; λ₂(nm): 261 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 15845.51; λ₃(nm): 348 ε₃(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 22587.78; λ₄(nm): 521 ε₄(L.mol⁻¹cm⁻¹)= 7540.48.

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles: E_{1/2}¹ = 0.39V E_{1/2}² = 0.86V

3-acetyl-4-hydroxy-6-((1E)-2-(5-methyl-2-(4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiol-4-yl)vinyl)-2H-pyran-2-one 21:



Dans un ballon bicol de 100 mL, on place sous atmosphère inerte 0.303g (0.6mmol) du composé (**C**), 0.109g (0.4mmol) du composé **5**, 110 mg (0.8mmol) de carbonate de potassium anhydre et 10 mg de 6-éther-couronne 18 dans 20 mL de dichlorométhane distillé. Le mélange est porté au reflux pendant 3h. On rajoute 110 mg de carbonate de potassium anhydre et 10 mg de 6-éther-couronne 18. Après 8h de reflux, on arrête la réaction et on laisse refroidir, on traite le mélange avec 8 mL d'acide acétique puis on procède au lavage avec 3x100 mL d'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé. Le mélange obtenu sous forme solide est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant le dichlorométhane comme éluant. On obtient un solide sous forme de poudre noire.

Le rendement est de 72%.

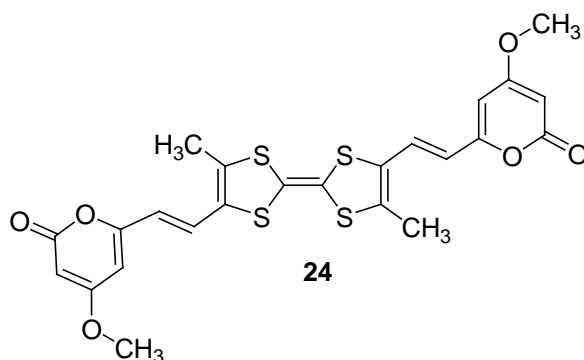
PF (°C): 264-265.

RMN ^1H (DMSO): 1.95(s, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$), 2.28(s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 2.55(s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 6.16(d(J=15.3), 1H, $\underline{\text{CH}}$), 6.60(s, 1H, $\underline{\text{CH}}$), 7.29(d(J=15.3), 1H, $\underline{\text{CH}}$).

UV-Visible: λ_1 (nm): 233 ϵ_1 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)= 6867.1524 ; λ_2 (nm): 298 ϵ_2 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)= 6874.976; λ_3 (nm): 378 ϵ_3 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)= 14001.344; λ_4 (nm): 567 ϵ_4 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)= 4028.4144

Volta ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$) deux vagues réversibles: $E_{1/2}^1 = 0.37\text{V}$ $E_{1/2}^2 = 0.85\text{V}$

4-methoxy-6-[4-methoxy-6-[(E)-2-(5,5'-diiméthyl-2,2'-bi-1,3-dithiol-4-yl)vinyl]-2H-pyran-2-one]-yl-2H-pyran-2-one **24**



Dans un ballon de 25 mL, on solubilise 140 mg (0.29mmol) du composé (**B**) et 40 mg (0.14 mmol) du composé **5** dans 8 mL de dichlorométhane. Après 5 min d'agitation à température ambiante, on ajoute 0.4 mL d'une solution de NaOH (1N). On continue l'agitation pendant 2 h. Un lavage avec de l'eau est effectué deux fois. La phase organique est séchée avec MgSO_4 . Le solvant est ensuite évaporé. Une purification par colonne chromatographique sur gel de silice utilisant un mélange de dichlorométhane/éther (1/1). On obtient 42% d'un précipité de couleur rougeâtre Les cristaux sont obtenus par évaporation à l'air libre du solvant dichlorométhane/éther.

RMN ^1H (CD_3COCD_3): 2.21(s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 3.88(s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 5.51(d(J=15.3), 1H, $\underline{\text{CH}}$), 6.02(d(J=2.2), 1H, $\underline{\text{CH}}$), 6.28(d(J=2.2), 1H, $\underline{\text{CH}}$), 7.20(d(J=15.3), 1H, $\underline{\text{CH}}$).

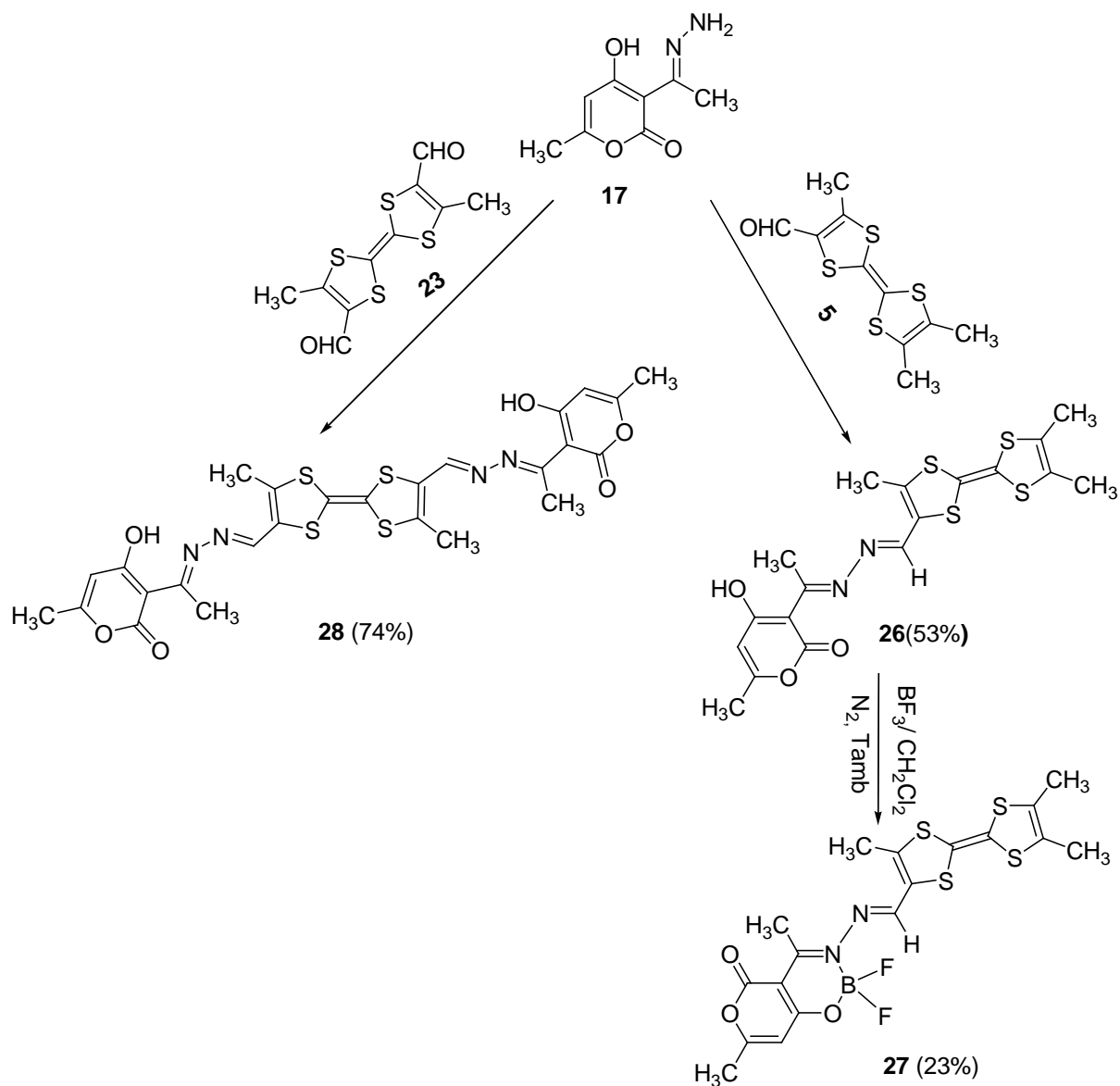
RMN ^{13}C (CDCl_3): 13.14, 13.82, 56.20, 89.13, 102.27, 113.99, 121.62, 123.56, 158.37, 161.31, 162.87, 163.98, 171.29.

UV-Visible: λ_1 (nm):232 ϵ_1 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)= 24234; λ_2 (nm):349 ϵ_2 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)= 26914; λ_3 (nm):485 ϵ_3 (L.mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)=6905

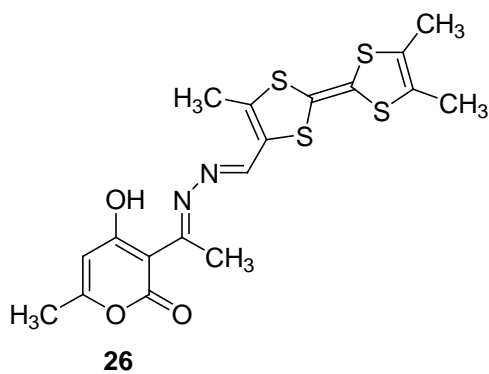
Volta ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$) deux vagues réversibles: 0.41V, 0.35V et 0.9V, 0.83V.

$E_{1/2}^1 = 0.38\text{V}$

$E_{1/2}^2 = 0.865\text{V}$



4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi-1,3-dithiole-4-carbaldehyde [(1E)-1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)ethylidene]hydrazone 26:



Dans un ballon bicol de 50 mL, on dissout sous azote 0.2g(0.7mmol) du composé **5** dans 10mL de tetrahydrofurane anhydre. On ajoute 0.132 g du composé **25** et 2mL d'acide chlorhydrique (2N). On porte le mélange réactionnel à reflux du THF pendant 2h. Après refroidissement, le précipité formé est filtré et séché sous vide. Une colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant l'éluant: dichlorométhane/méthanol (9.8/0.2) a permis d'avoir un produit solide de couleur marron-violet avec un rendement de 53%.

PF(°C): 274

RMN ¹H (CDCl₃): 1.96(s, 6H, CH₃), 2.17(d (J=0.7), 3H, CH₃), 2.26(s, 3H, CH₃), 2.88(s, 3H, CH₃), 5.67(d (J=0.8), 1H, CH), 8.02(s, 1H, CH).

RMN ¹³C(CDCl₃): 12.70, 12.72, 13.48, 16.06, 18.97, 95.18, 105.87, 112.07, 121.70, 122.12, 142.60, 142.87, 142.99, 162.03, 162.78, 171.67, 183.59.

Masse Théorique : 438.02003. Masse Trouvée : 438.0194.

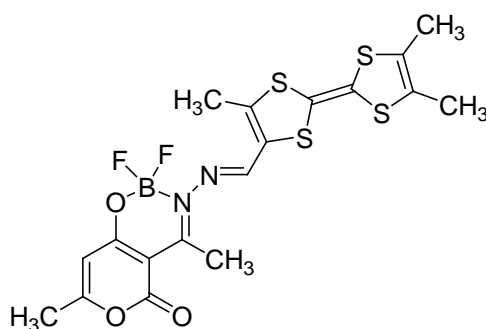
UV-Visible: λ₁(nm):369 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹)=34400, λ₂(nm):383 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹)=36300, λ₃(nm):525 ε(L.mol⁻¹cm⁻¹)=6600.

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles : 0.35V, 0.41V et 0.90V, 0.84V

E_{1/2}¹=0.38V

E_{1/2}²=0.87V

(4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi-1,3-dithiole-4-carbaldehyde [(1E)-1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)ethylidene]hydrazone)BF₂ 27:



27

Dans un ballon tricol de 100mL, on dissout sous azote 0.14g (0.32mmol) du composé **26** dans 20 mL de dichlorométhane distillé. On ajoute 0.14 mL (0.96mmol) de triéthylamine séchée sur la potasse. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 10 minutes. On ajoute 0.16mL d'éthérate à 48%, un changement de couleur vers le bleu est alors apparu. On continue l'agitation pendant 64heures. Après lavage 2 fois avec une solution saturée en NaHCO₃ et séchage sur MgSO₄, on évapore le solvant et on fait une colonne

chromatographique en utilisant le dichlorométhane comme éluant. On obtient 23% d'un composé solide de couleur verte.

PF (°C) > 260

RMN ¹H (CDCl₃): 1.96(s, 6H, CH₃), 2.33(d(J=3.9), 6H, CH₃), 2.92(s, 3H, CH₃), 6.06(s, 1H, CH), 8.65(s, 1H, CH).

UV-Visible: λ₁(nm):369 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹)=34080, λ₂(nm):558 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹)=6699

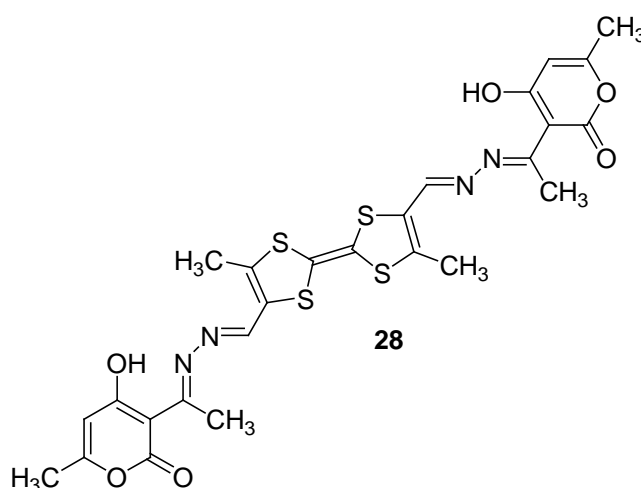
Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à : 0.46V, 0.41V et 0.97V, 0.91V.

E_{1/2}¹=0.43V

E_{1/2}²=0.94V

Masse théorique: 486.01832. Masse trouvée: 486.0184

5,5'-dimethyl-2,2'-bi-1,3-dithiole-4, 5'-di-carbaldehyde- bis-[(1E)-1-(4-hydroxy-6-methyl-2-oxo-2H-pyran-3-yl)ethylidene]hydrazone 28



Dans un ballon bicol de 50 mL, on dissout sous azote 0.2g (0.69mmol) du composé **10** dans 10 mL de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute 0.28g (1.5 mmol) du composé **25** et 2mL d'acide chlorhydrique (2N). On porte le mélange réactionnel à reflux pendant 2h. Après refroidissement, on filtre le précipité formé, on le lave avec le tétrahydrofurane et on le sèche sous vide. On obtient 74% d'un solide noirâtre ayant une très faible solubilité dans tous les solvants usuels.

PF (°C): >260

RMN ¹H (CDCl₃): 2.18(s, 3H, CH₃), 2.29(d(J=3.0), 3H, CH₃), 2.90(d(J=5.7), 3H, CH₃), 5.75(m, 1H, CH), 8.12 (s, 1H, CH).

UV-Visible: $\lambda_1(\text{nm}): 231$ $\epsilon_1(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})= 40700$, $\lambda_2(\text{nm}): 368$ $\epsilon_2(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})= 61200$,
 $\lambda_3(\text{nm}): 384$ $\epsilon_3(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})= 66800$, $\lambda_4(\text{nm}): 506$ $\epsilon_4(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})= 17800$.

Masse théorique: 616.05787

Masse trouvée: 616.0582

Volta ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NBu}_4\text{PF}_6$) deux vagues réversibles: 0.59V, 0.56V et 1.02V, 1V.

$$E_{1/2}^1=0.57\text{V}$$

$$E_{1/2}^2=1.01\text{V}$$

PF (°C): 215 (décomposition).

RMN¹H(CDCl₃): 1.94(s, 6H, 2CH₃), 2.12 (s, 3H, CH₃), 5.52 (s, 2H, NH₂), 7.62 (s, 3H, CH)

RMN¹³C(CDCl₃): 13.53, 14.03, 76.95, 77.39, 77.90, 122.53, 122.92, 127.27, 139.57, 147.32.

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles: 0.32V, 0.84V et 0.77V, 0.26V.

E_{1/2}¹=0.29V

E_{1/2}²=0.80V

Masse théorique: 287.98834

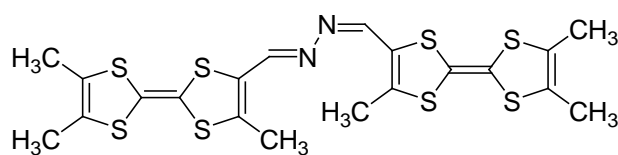
Masse trouvée (m/z): 287.9873

Analyse centésimale: (C₁₀H₁₂N₂S₄): Théorique: C% (41.64), H% (4.19), N% (9.71), S (44.46)

Trouvé: C% (41.34), H% (4.27), N% (9.87), S (44.82)

UV-Visible: λ₁(nm): 229 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹)=12979, λ₂(nm): 229 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹)=17679,
λ₃(nm): 432 ε₃(L.mol⁻¹cm⁻¹)=3409.

1,2-bis((5-méthyl-2-(4,5-diméthyl-1,3-dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl)méthylène)hydrazine 30



30

Dans un ballon bicol de 50mL, on solubilise sous azote 14.7mg (0.05mmol) d'hydrazone **29** dans 15mL de THF distillé. On laisse 10 min sous agitation. On rajoute par la suite 13.9mg (0.05mmol) du composé **5**. On laisse encore s'agiter pendant 1h. On évapore le solvant et on recristallise dans le méthanol. On obtient 10mg d'un solide violet-noirâtre Le rendement est de 36%.

PF (°C): >260

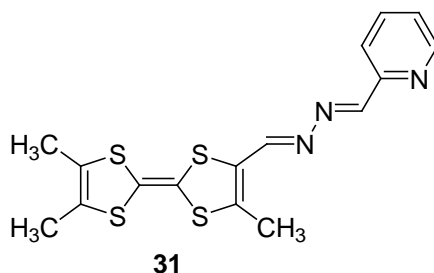
RMN¹H(CDCl₃): 1.95(s, 12H, 4CH₃), 2.25 (s, 6H, 2 CH₃), 8.44 (s, 2H, 2CH),

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à: 0.43V, 0.92V et 0.44V, 0.87V.

E_{1/2}¹=0.435V

E_{1/2}²=0.895V

(14E,15E)-1-((5-méthyl-2-(4,5-diméthyl-1,3-dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiol-4-yl)méthylène)-2-((pyridin-2-yl)méthylène)hydrazine 31



Dans un ballon bicol de 50mL, on solubilise sous azote 0.18 g (0.623mmol) d'hydrazone **29** dans 15mL de THF distillé. On laisse 10 min sous agitation. On rajoute par la suite 0.065mL (0.686mmol) du 2-carboxaldéhyde pyridine, la couleur rougeâtre-violet apparait dans 10 min. On laisse encore s'agiter pendant 1h. On évapore le solvant et on recristallise dans le méthanol. On obtient 0.14g d'un solide rougeâtre. Le rendement est de 59%.

PF (°C): 224°C.

RMN¹H(CDCl₃): 1.96 (s, 6H, 2 $\underline{\text{CH}_3}$), 2.29 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$), 7.35 (m, 1H, $\underline{\text{CH}}$), 7.78 (td, 1H, $\underline{\text{CH}}$), 7.94(d(J=7.9), 1H, $\underline{\text{CH}}$), 8.58 (s, 1H, $\underline{\text{CH}}$), 8.66(s, 1H, $\underline{\text{CH}}$), 8.72 (d(J=4.2), 1H, $\underline{\text{CH}}$).

RMN¹³C(CDCl₃): 12.6, 12.7, 13.4, 104.4, 111.0, 121.5, 121.9, 122.2, 123.9, 125.9, 135.5, 142.5, 149.1, 151.7, 152.2, 161.1.

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à: 0.36V, 0.42V et 0.94V, 0.88V.

$E_{1/2}^1=0.39\text{V}$

$E_{1/2}^2=0.91\text{V}$

Masse calculée: 377.0149

Masse trouvée: 377.0143

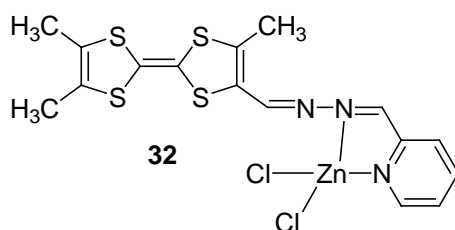
Analyse élémentaire: calculé: C: 50.90 H: 4.00 N:11.03 S:33.97

Trouvé: C: 50.5 H: 4.03 N:10.88... S:34.45

UV-Visible (CH₂Cl₂): $\lambda_1(\text{nm})$: 321 $\epsilon_1(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})= 28900$, $\lambda_2(\text{nm})$: 510 $\epsilon_2(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})= 5700$

IR(KBr):2982, 2911, 2847, 2402, 2300, 1737, 1613, 1582, 1535,....

Complexe $ZnCl_2(\text{pyr-N,N-TTF})$ **32**:



On solubilise à température ambiante 0.12g (0.318mmol) d'hydrazone **30** dans 10mL de dichlorométhane. On additionne par la suite 0.043g (0.318mmol) de chlorure de Zinc solubilisé dans 5mL du méthanol. Un virage vers la couleur vert foncé est immédiat. On laisse le mélange réactionnel s'agiter pendant 1h. Le précipité est filtré et séché sous la pompe. On obtient 91%.d'un solide vert.

PF (°C): 255°C

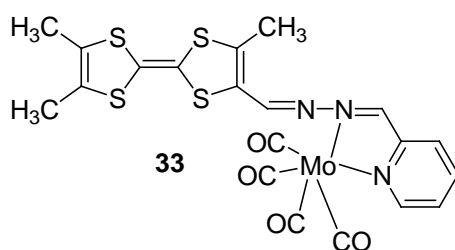
RMN¹H(DMSO): 1.95(s, 6H, 2 $\underline{CH_3}$), 2.35 (s, 3H, $\underline{CH_3}$), 7.50-7.54 (m 1H, \underline{CH}), 7.94-7.97 (t(J=7.6), 1H, \underline{CH}), 8.03 (d(J=8.1), 1H, \underline{CH}), 8.48 (s, 1H, \underline{CH}), 8.71 (d(J=4.0), 1H, \underline{CH}).

Volta (CH_2Cl_2/NBu_4PF_6) deux vagues réversibles à : 0.45V, 0.48V, 0.86V et 0.97V, 0.84V.

UV-Visible (CH_2Cl_2): λ_1 (nm): 313 ϵ (L.mol⁻¹cm⁻¹)=26671, λ_2 (nm): 363 ϵ_2 (L.mol⁻¹cm⁻¹)=21783, λ_3 (nm): 649 ϵ_3 (L.mol⁻¹cm⁻¹)=6447.

IR(KBr): 3414, 3106, 2917, 2852, 2460, 1727, 1643,

Complexe *cis*- $Mo(CO)_4(\text{pyr-N,N-TTF})$ **33**



Méthode (A)

Dans un ballon bicol de 50mL, on solubilise sous azote 0.1g (0.264mmol) d'hydrazone **31** dans 15mL de toluène distillé. On additionne par la suite 0.07g (0.264mmol) d'hexacarbonylmolybdène et on porte à reflux pendant 20 min. Un changement de couleur vers un bleu foncé apparait. On continue le reflux encore pendant 40 min. On laisse refroidir pendant 2 jours. On récupère par filtration 0.21g d'un précipité cristallin de couleur noir. Le rendement est de 91%.

PF (°C): > 400°C

RMN¹H(CDCl₃): 1.97 (s, 6H, 2CH₃), 2.51 (s, 3H, CH₃), 7.43 (m, 1H, CH), 7.78 (d, 1H, CH), 7.93 (td, 1H, CH), 8.88 (s, 1H, CH), 9.18 (d, 1H, CH), 9.37 (s, 1H, CH)

RMN¹³C(CDCl₃): 13.6, 13.7, 15.0, 104.7, 122.7, 123.0, 125.7, 126.0, 128.2, 137.0, 150.4, 153.5, 154.8, 160.7, 202.5, 222.5.

Analyse centésimale: (C₁₀H₁₂N₂S₄): Théorique: C% (41.03), H% (2.58), N% (7.18), S (21.90)

Trouvé: C% (40.28), H% (2.55), N% (6.96), S (21.66)

Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles à +0.45V, 0.4V et 0.97V, 0.84V.

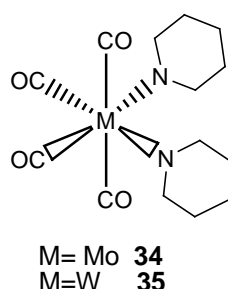
E_{1/2}¹=0.42V

E_{1/2}²=0.90V

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ₁(nm): 259 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 31900, λ₂(nm): 300 ε₂(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 25000, λ₃(nm): 336 ε₃(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 19200, λ₄(nm): 564 ε₄(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 4700.

IR(KBr): 2015, 1904, 1878, 1827.

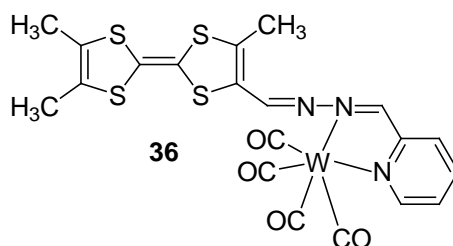
Méthode (B):



Les complexes M(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂ **34** et **35** ont été préparés selon la référence 63 par action de la pipéridine sur M(CO)₆. La réaction se déroule dans l'heptane à 98 °C pendant 4h dans le cas du M = Mo et dans le décahydronaphtalène à 160°C pendant 24h dans le cas du M = W.

Dans 15 mL de dichlorométhane sec et dégazé on dissout 0,12g (0,32mmol) de TTF pyridine 2-carboxaldéhyde hydrazone **31**. On ajoute 0,12g (0,32mmol) du complexe de molybdène bipipéridine **34**. Le milieu se colore immédiatement en violet. Le TTF complexé est obtenu sous forme de cristaux violets par évaporation lente du solvant. Le rendement est de 53 %.

Complexe *cis*-W(CO)₄(pyr-N,N-TTF) **36**



Dans 15mL de dichlorométhane sec et dégazé, on dissout 0,12g (0,32mmol) de TTF pyridine 2-carboxaldéhyde hydrazone **35**. On ajoute le complexe de tungstène bipyridine 0,15g; (0,32mmol). Le milieu se colore progressivement en violet. On chauffe au reflux du dichlorométhane pendant 4h. Le TTF complexé est obtenu sous forme de cristaux violets par évaporation lente du solvant. Le rendement est 46 %

PF (°C) > 400

RMN ¹H (CDCl₃): 1,96 (s, 6H, CH₃), 2,51(s, 3H, CH₃), 7,41(m, 1H, CH); 7,85(d(J=9.0), 1H, CH), 7,95(m, 1H, CH), 9,13(s, 1H, CH), 9,30(d(J=6.0), 1H, CH), 9,40(s, 1H, CH),
RMN¹³C:(CDCl₃): 13.7, 15.1, 114.2, 122.7, 123.0, 125.5, 126.6, 128.3, 136.8, 151.0, 153.3, 154.3, 155.2, 162.1, 197.9, 214.4.

Analyse centésimale: (C₂₀H₁₅N₃O₄S₄W): Théorique: C(%) 35.67; H(%) 2.25, N(%) 6.24, S(%) 19.00.

Trouvée: C(%) 35.26, H(%) 2.19, N(%) 6.21, S(%) 19.45.

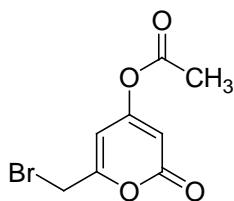
Volta (CH₂Cl₂/NBu₄PF₆) deux vagues réversibles: 0,47V; 0,42V et 0,92V;0,81V; et une vague non réversible : 0,78V

UV-Visible (CH₂Cl₂): λ₁(nm) = 256nm ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹) =17400, λ₂(nm) = 305 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 16700, λ₃(nm) = 322 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 16500, λ₄(nm) =551 ε₁(L.mol⁻¹cm⁻¹) = 2900

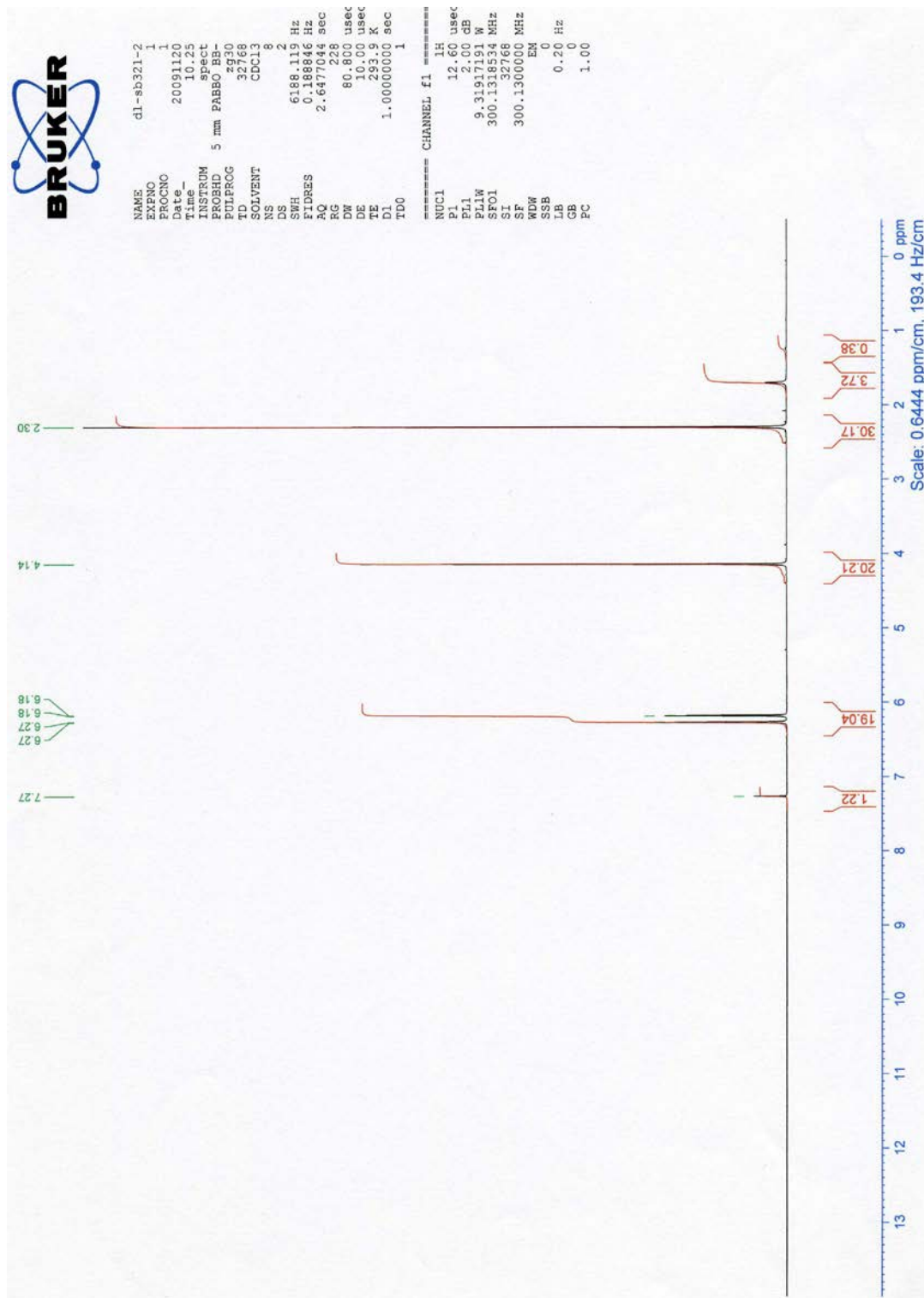
IR: 1804, 1866, 1894, 2007

Annexes

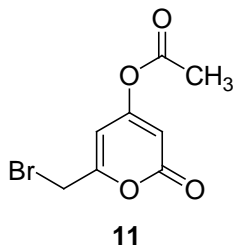
Annexe 01



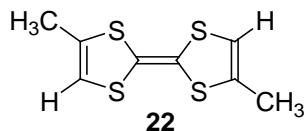
11



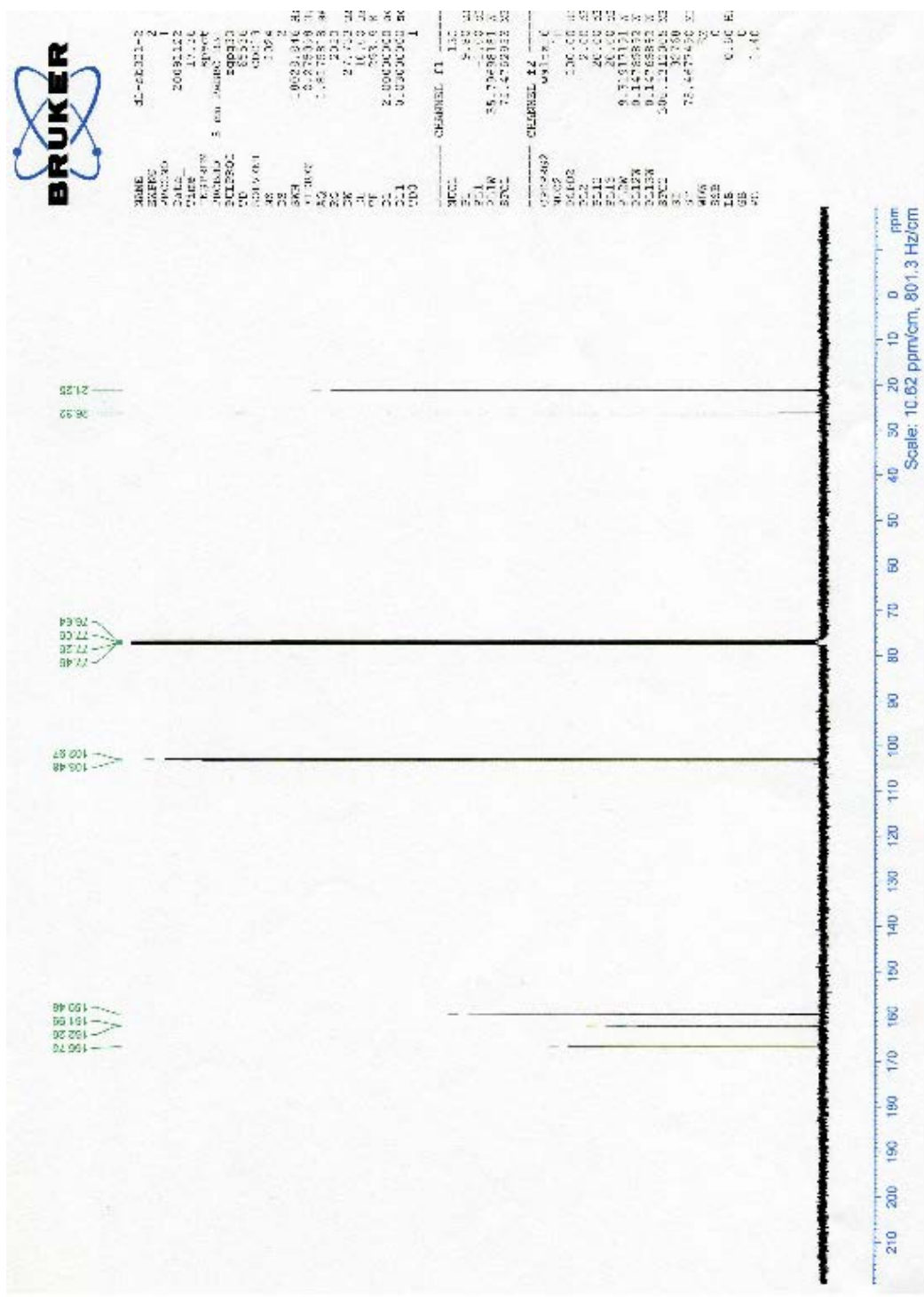
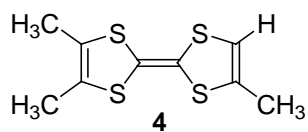
Annexe 02



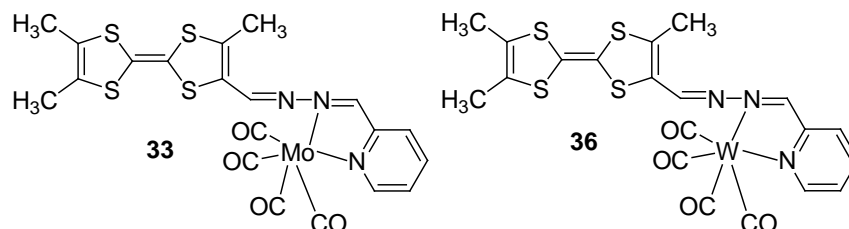
Annexe 03



Annexe 04



Annexe 06

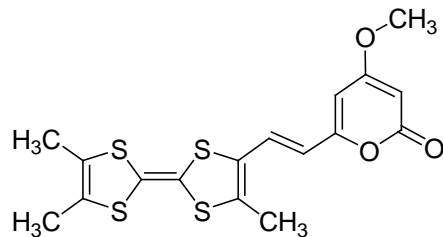


Données cristallographiques et les paramètres de raffinement des structures **33** et **36**

Structure parameter	<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (pyr-N,N-TTF) 33	<i>cis</i> -W(CO) ₄ (pyr-N,N-TTF) 36
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₅ MoN ₃ O ₄ S ₄	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₄ S ₄ W
Molecular weight	585.53	673.44
Cryst system	monoclinic	monoclinic
Space group	P21/c	P21/c
a(Å)	13.0502(4)	12.9869(4)
b(Å)	11.9330(4)	11.9288(4)
c(Å)	14.5247(5)	14.5255(5)
α(deg)	90	90
β(deg)	99.1040(10)	99.2590(10)
γ(deg)	90	90
V (Å ³)	2233.41(13)	2220.94(13)
T (K)	100(2)	100(2)
Z	4	4
D _{calc} (g/cm ³)	1.741	2.014
μ(mm ⁻¹)	0.995	5.611
Total reflections	35874	29386
unique data (R _{int})	5090 (0.034)	5078 (0.0384)

obs reflections ($I > 2\sigma(I)$)	4755	4843
R_1, wR_2	0.0196, 0.0502	0.014, 0.0342
R_1, wR_2 (all data)	0.0216, 0.0514	0.0153, 0.0348
GoF	1.067	1.066

Annexe 05



19

Données cristallographiques et les paramètres de raffinement de la structure **19**

Structure parameter	4-methoxy-6-[(<i>E</i>)-2-(4',5,5'-trimethyl-2,2'-bi-1,3-dithiol-4-yl)vinyl]-2 <i>H</i> -pyran-2-one 19
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ S ₄
Molecular weight	396.571
Cryst system	monoclinic
Space group	C2/c
a(Å)	20.486(4)
b(Å)	10.744(2)
c(Å)	19.216(4)
α(deg)	90.00
β(deg)	105.43(3)
γ(deg)	90.00
V (Å ³)	4077.0(14)
T (K)	293(2)
Z	2
Dcalc(g/cm ³)	1.434
μ(mm ⁻¹)	0.611