

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE
USTHB/ALGER

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : **Fazia DERRIDJ**

Sujet :

Synthèse de ligands hétéro-aromatiques, caractérisation et application à la complexation du Zinc (II) et du Cadmium (II)

Soutenue le 30 / 06 / 2009, devant le jury composé de :

Mr M. MOUZALI	Professeur, USTHB	Président
Mme S. DJEBBAR	Professeur, USTHB	Directeur de thèse
Mr A. KHELIFA	Professeur, USDB	Examineur
Mme C. RABIA	Professeur, USTHB	Examineur
Mr M. TRARI	Professeur, USTHB	Examineur
Mr A. ELIAS	Maître de conférence, UMMTO	Examineur
Mr H. DOUCET	Directeur de recherche, U. Rennes 1	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et Organométalliques de l'UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes sous la Direction de Mme S. DJEBBAR, Professeur à l'U.S.T.H.B.

Madame Djebbar Safia m'a inculqué le gout de la recherche. Son sérieux, sa droiture, ainsi que la confiance qu'elle a placée en moi m'ont servi de guide tout au long de ce travail. Qu'elle veuille bien accepter ma profonde reconnaissance pour l'aide et les conseils qu'elle m'a prodigué. Je la remercie également pour sa gentillesse et sa patience.

Monsieur le Professeur O. Benali-Baitich, Directeur du Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire (Chimie de Coordination), qui m'a toujours conseillé ; je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Dix-Neuf, pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire à l'UMR 6226 Sciences chimiques de l'Université de Rennes, pour sa disponibilité et ses utiles recommandations. Je le remercie aussi pour ses qualités humaines et particulièrement l'accueil qu'il a réservé aux stagiaires étrangers.

Ma reconnaissance va en premier à Monsieur Henri Doucet, Directeur de Recherche à l'UMR 6226 Sciences Chimiques de l'Université de Rennes, Je lui témoigne toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa grande patience à mon égard, et surtout pour son aide scientifique. Je le remercie également pour sa gentillesse ainsi que pour ses qualités humaines. Je le remercie aussi pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens aussi à remercier vivement Monsieur Christian Bruneau, Directeur de Recherches et Directeur du Laboratoire l'UMR 6226 Sciences chimiques de l'Université de Rennes ainsi que Madame Florence Genest, Directeur de Recherches à l'UMR 6226 Sciences Chimiques de l'Université de Rennes pour m'avoir accueilli dans leurs Laboratoires, je les remercie également pour leurs aides et leurs gentillesse. Je remercie également Cédric, Chargé de recherche et Christophe Darcel, Professeur, pour leurs aides et encouragements.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Mouzali, Professeur à l'U.S.T.H.B qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. J'exprime ma vive reconnaissance à Madame C. RABIA, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Je suis très honorée de la participation à ce jury de Monsieur Elias Abdehamid, Maître de Conférence à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou. Je remercie également Monsieur M .A. Khelifa Maître de Conférence à l'Université de Blida de faire partie du jury. Je remercie vivement Monsieur Trari, Professeur à l'USTHB pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les chercheurs du Laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique Moléculaire de l'U.S.T.H.B pour leur soutien, particulièrement à Drifa qui m'a donné un sacré coup de main, Affaf, Karim, Achour , Chafia, Karima, Nabila, Sihem et Sabah.

J'ai également une pensée émue pour les Docteurs Franc Pozgan, Raluca, Katia, pour leurs aides et les moments de détente qui m'ont permis de garder le moral grâce à leur bonne humeur. Merci à tous les collègues du Labo, Adi, Yacoub, Virginie, et particulièrement Julien qui m'a bien aidé. Merci au personnel de l'UMR 6226 Sciences chimiques de l'Université de Rennes en particulier madame Toupet, Madame Beatrice Mahi et Cecile.

Il m'est agréable de remercier également toutes les personnes qui à divers titres m'ont apporté leur aide et ont contribué à l'aboutissement de ma thèse.

Que tous ceux qui m'ont aidé et soutenu, trouvent ici les témoignages de ma sympathie, ma reconnaissance et mes sincères remerciements.

Je voudrais remercier mes parents car rien n'aurait été possible sans eux et sans leur sacrifice.

Enfin, je remercie Arezki de son aide, de son soutien et lui dédie ce travail.

Dédicace

A la mémoire de mon père

Introduction	01
Chapitre I: Partie expérimentale.....	09
I-1- Préparation des réactifs et des solutions.....	09
I-2- Méthodes d'analyses.....	40
I-3- Techniques expérimentales de caractérisation.....	40
I-4- Techniques électrochimiques utilisées.....	43
Chapitre II : Synthèse d'une série de ligands hétérocycliques mono, bi et polydentates en une étape catalysée par des complexes de palladium.....	47
II-1- Conditions optimales pour la synthèse de ligands hétérocycliques en une étape par catalyse au palladium.....	47
II-2- Synthèse, analyse et caractérisation des ligands hétérocycliques.....	58
II-3- Résultats et discussion.....	59
II-4- Conclusion.....	75
Chapitre III : Préparation et comportement électrochimique des complexes de cadmium (II) et de zinc (II) avec quelques ligands hétérocycliques synthétisés en une étape catalysée par des complexes du palladium	
Partie 1 : Choix, synthèse, caractérisation et comportement électrochimique de quelques ligands hétérocycliques synthétisés en une étape catalysée par des complexes de palladium	
I- Introduction.....	77
II- Synthèse et analyse des ligands hétérocycliques.....	79
II-1- Synthèse et analyse des ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et ses analogues (L ¹⁻³).....	79
II-2- Synthèse et analyse des ligands hétérocycliques dérivés du benzaxazole (L ⁴⁻⁶).....	81
III- Caractérisation des ligands hétérocycliques.....	84
III-1- Caractérisation des ligands dérivés du benzoxazole et ses analogues (L ¹⁻³).....	84
III-2- Caractérisation des ligands hétérocycliques dérivés du benzaxazole (L ⁴⁻⁶).....	101
IV- Comportement électrochimique des ligands hétérocycliques.....	118

IV-1- Comportement électrochimique des ligands dérivés du benzoxazole et ses analogues (L^{1-3}).....	118
IV-2- Comportement électrochimique des ligands hétérocycliques dérivés du benzaxazole (L^{4-6}).....	121
V- Conclusion.....	124
Partie 2 : Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique de complexes de zinc (II) et de cadinium (II).....	126
I- Introduction.....	126
II- Synthèse, analyse des complexes de zinc (II) et de cadinium (II) avec les ligands hétérocycliques.....	128
II-1- Synthèse, analyse des complexes de Zn (II) et Cd (II) avec les ligands dérivés du benzoxazole et ses analogues (L^{1-3}).....	128
II-2- Synthèse, analyse des complexes de Zn (II) et Cd (II) avec les ligands dérivés du benzoxazole (L^{4-6}).....	129
III- Caractérisation des complexes de Zn (II) et Cd (II) avec les ligands hétérocycliques.....	130
III-1- Caractérisation des complexes de Zn (II) et Cd (II) avec les ligands dérivés du benzoxazole et ses analogues (L^{1-3}).....	130
III-2- Caractérisation des complexes de Zn (II) et Cd (II) avec les ligands dérivés du benzoxazole (L^{4-6}).....	155
IV- Comportement électrochimique des complexes de zinc (II) et de cadinium (II).177	
IV-1- Comportement électrochimique des complexes de Zn(II) et Cd (II) avec les ligands dérivés du benzoxazole et ses analogues (L^{1-3}).....	177
IV-2- Comportement électrochimique des complexes de Zn(II) et Cd (II) avec les ligands dérivés du benzoxazole (L^{4-6}).....	183
V- Conclusion.....	188
Conclusion	190
Bibliographie	193
Annexes	202
Index des figures	203
Index des tableaux	209

Introduction

Introduction

Partout où l'homme existe, des eaux polluées sont rejetées. Celles-ci ne contenaient autrefois que des impuretés organiques, lesquelles, lors du rejet dans les cours d'eau naturels ou par filtration dans le sol, étaient vite détruites ou éliminées soit par des micro-organismes, soit par action directe de l'oxygène, soit par filtration dans le sol. Cependant, le développement industriel et l'accroissement de la population sont à l'origine d'une augmentation de plus en plus importante de divers polluants. De nos jours, un flux important et continu des eaux, chargées en métaux lourds, sont rejetés dans la nature. Ceux-ci peuvent être extrêmement toxiques pour l'ensemble des êtres vivants même à faible concentration. De là, le problème de la pollution¹ est entré dans le champ des préoccupations de la plupart des pays.

La pollution par les métaux lourds est plus dangereuse que celle engendrée par les déchets radioactifs et organiques réunis car elle ne peut en aucun cas être éliminée par l'auto épuration. Il faut par conséquent utiliser la voie chimique. De là, la question de la purification des eaux s'est imposée de façon sérieuse. Elle le fut pour la première fois vers le milieu du siècle dernier où l'industrialisation avait connu la plus forte poussée. Les métaux lourds sont relargués dans le milieu naturel, du fait des effluents industriels, mais aussi à cause de rejets d'eaux infiltrés et chargés en ions métalliques, toxiques, impliquant ainsi, un traitement de l'ensemble de ces rejets aqueux. Les métaux toxiques comme le cadmium, le nickel, le plomb et le chrome sont très dangereux pour les milieux lacustres ou marins. La principale difficulté consiste en ce que la biodisponibilité et la mobilité des métaux, dépend de leur structure chimique, chaque métal ayant des propriétés qui lui sont particulières. Leur solubilité, par exemple est très variable. Or c'est un élément important à connaître lorsque l'on veut connaître la quantité de métaux qui s'infiltreront dans les eaux souterraines et les plantes.

La pollution métallique pose un problème car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre tout au long de la chaîne trophique, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bio-accumulation " explique leur très forte toxicité.

¹ Le terme "pollution" fait référence, selon Alloway, à "l'introduction dans l'environnement par la main de l'homme de substances pouvant causer des dommages à la santé humaine, mais également aux écosystèmes dans lesquels elles sont introduites" (Alloway, 1990).

Le développement de l'urbanisation et la concentration des activités industrielles et agricoles, au cours de ces deux derniers siècles, se sont accompagnés d'un accroissement général de la pollution. Les "métaux lourds"², et plus particulièrement le zinc et le cadmium font partie de ces métaux qui ont fait leur apparition, à des concentrations anormalement élevées dans l'environnement, non sans danger, pour la santé humaine. Le cadmium est, en effet, une des espèces hautement toxique au-delà d'une certaine concentration. Il possède la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain [1,2]. Le zinc, en revanche, est un élément essentiel à la vie biologique, mais il peut devenir toxique au delà d'une certaine concentration [1]. On trouvera en annexe les normes relatives à ces deux métaux. Les activités responsables de l'émission de zinc et de cadmium dans l'environnement sont nombreuses. De manière non exhaustive, on retiendra :

1. Les activités liées aux pratiques agricoles, et plus particulièrement l'emploi de substances non exemptes de métaux lourds dans le but de fertiliser les sols agricoles ou d'améliorer la production. C'est le cas des boues issues de stations d'épuration et épandues dans les cultures [3-8], des engrais phosphatés qui contiennent du cadmium [9], des scories utilisées pour amender les sols [10], ou des eaux usées utilisées pour l'irrigation [11].
2. Les activités industrielles, qui engendrent une pollution à la fois directe (rejet de déchets ou d'effluents polluants) ou indirecte (transport de substances polluantes par voie aérienne et retombées atmosphériques). Les principales sources de pollution sont les industries métallurgiques [12,13], les exploitations et les extractions minières [14-16].
3. Les activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers. Le trafic routier constitue en effet une source principale de pollution pour le plomb (qui provient, entre autre, de l'essence), le cadmium et le zinc (présents dans les huiles, les pneumatiques, les freins, mais aussi dans les barrières de sécurité, etc.). La pollution ainsi générée se retrouve soit dans les eaux de ruissellement de chaussées routières [17,18] soit sous forme de poussières atmosphériques [19].

Les métaux lourds sont introduits dans l'environnement marin par trois voies, à savoir les apports directs, fluviaux et atmosphériques. Contrairement aux autres polluants, ces éléments ne

² Terme générique, dénué de tout réel fondement chimique, qui regroupe un ensemble de métaux et de métalloïdes, dont la densité atomique dépasse 6 g.cm^{-3} .

sont pas biodégradables, et sont donc concentrés par les organismes marins à travers la chaîne alimentaire ce qui représente un danger potentiel pour la faune et la flore.

Le zinc et le cuivre sont indispensables à la vie d'un grand nombre de végétaux et animaux marins mais leur excès devient nuisible. En revanche, le cadmium et le plomb ne sont connus que par leur rôle toxique [20,21].

- Principaux métaux étudiés :

1. Le Zinc

Le zinc, dernier élément de la première série de transition de la classification périodique des éléments, de masse atomique 65.37 g/mol, appartient au groupe II-B. sa structure électronique est $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$. En raison du remplissage complet de la couche 3d, le zinc est exclusivement présent sous l'état d'oxydation (+II) dans le milieu naturel. Ce élément possède 5 isotopes stable ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn dont les abondances relatives sont respectivement 48.89%, 27.81%, 4.11%, 18.56% et 0.62%, et 6 isotopes radiogeniques identifiés ^{62}Zn , ^{63}Zn , ^{65}Zn ($t_{1/2} = 245$ ans), ^{69}Zn ($t_{1/2} = 55$ min), ^{72}Zn et ^{73}Zn [22]. Les principaux gisements minéraux de zinc sont constitués de sphalérite et de wurtzitz (blende) (ZnS) et de smithsonite (ZnCO_3).

Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 mg.kg^{-1} et sont en moyenne de 50 mg.kg^{-1} [23]. Les différentes sources sont l'industrie, principalement sous forme de sulfures (ZnS), l'épandage agricole d'effluents d'élevage ou de boues urbaines, l'activité urbaine et le trafic routier. Les apports par voie atmosphérique ont été estimés entre 80 et 500 g/ha/an [24].

Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol organique et minéral. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100. Dans les sols lessivés acides, le Zn accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule dans l'horizon enrichi en argiles [25]. Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur.

La toxicité du zinc vis-à-vis des plantes se traduisant par une chlorose en fer pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus, se situe vers des teneurs dans les sols de 150 mg.kg^{-1} [22]. Cependant tout comme vis à vis du plomb les seuils de toxicité sont variables en fonction de variétés et des substrats de culture.

La phytotoxicité du zinc, est accrue par la pollution en Cd qui accompagne celle du Zn, elle touche tous les organismes vivants (flore et faune du sol). La toxicité en Zn est accrue par l'acidité du milieu. Les apports excessifs de boues contaminées en zinc peuvent conduire à une diminution de l'activité microbienne, à une réduction de la décomposition de la litière, à une diminution de la fixation symbiotique de l'azote, se traduisant par une diminution de la croissance des plantes [22]. Selon, Luo et coll [26], le zinc peut former des complexes aminés, cyanés, thiocyanés, oxaliques, chlorhydriques ainsi que des complexes avec l'éthylène diamine, la pyridine.

2. Le cadmium

Le cadmium, de masse atomique 112.4 g/mol et de configuration électronique $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ est comme le zinc un métal de transition dans le groupe II-B du tableau périodique. Il possède 8 isotopes stables ^{106}Cd (1.22%), ^{108}Cd (0.88%), ^{110}Cd (12.39%), ^{111}Cd (12.75%), ^{112}Cd (24.07%), ^{113}Cd (12.26%), ^{114}Cd (28.86%) et ^{116}Cd (7.58%). Dans la nature, le cadmium se trouve sous la forme oxydée (+II) de manière stable. La forme la plus fréquente est le sulfure de cadmium (CdS), mais on le trouve également sous forme d'hydroxydes ou formant des complexes avec les ions ammonium et cyanides [22].

Le cadmium est un sous produit du raffinage du zinc, plomb, et cuivre. Il est utilisé dans l'industrie automobile, dans la fabrication du polyvinyle et dans les batteries. Il est également introduit dans le sol par le biais des fertilisants phosphatés. Les teneurs naturelles de cadmium dans les sols sont comprises entre 0.06 et 1.1 mg.kg^{-1} [23]. Le cadmium peut être retenu par la matière organique et les hydroxydes de fer. La mobilité du cadmium est supérieure à celle du zinc, bien que limitée par l'affinité de cet élément vis-à-vis de la matière organique, et est essentiellement pH dépendante [22].

La biodisponibilité du cadmium vis-à-vis des plantes, de la faune et flore du sol varie en fonction de pH, de la CEC, du potentiel d'oxydoréduction, de la quantité de matières organiques et de la fertilisation du milieu, mais également en fonction des espèces considérées.

Le cadmium est toxique à des teneurs inférieures aux autres éléments. La toxicité de Cd vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce et de la variété étudiée de 4 ppm (concentration de Cd dans l'eau) pour les épinards à plus de 640 ppm pour certaines variétés de riz). De façon générale les racines de plantes sont affectées dès le seuil de 1 mg.kg^{-1} de Cd dans le sol et les symptômes de toxicité

apparaissent à partir de 5ppm [22]. Les symptômes de toxicité chez les organismes se traduisent par la chlorose en fer des plantes et une diminution de la croissance pouvant aller jusqu'à la nécrose. Dans les sols et la litière, la pollution en cadmium s'accompagne d'une inhibition de la faune et la flore du sol et donc d'une diminution de la décomposition de la matière organique. Le cadmium, dont la principale voie de contamination est l'ingestion, est également toxique pour l'homme.

Le cadmium pénètre dans l'organisme par les voies digestives ou respiratoires et peut provoquer des troubles de la respiration et des voies urinaires. Il est responsable de troubles hépato-digestifs, sanguins, rénaux, osseux et parfois mortel. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

A l'heure actuelle, la pollution par les métaux lourds suscite une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Les méthodes conventionnelles physico-chimiques de récupération, d'adsorption,..... s'avèrent très coûteuses et surtout performantes pour des solutions peu concentrées : de nouvelles techniques d'élimination des métaux lourds en solution de manière efficace et économique basée sur la propriété de certains matériaux fixateurs (organiques ou inorganiques, synthétiques ou naturels) de piéger ces métaux.

L'étude bibliographique a révélé l'importance de quelques ligands et leurs champs d'action dans les procédés de décontaminations des eaux résiduaires [27-30].

Notre travail consiste à synthétiser et à tester l'efficacité de fixateurs sous forme de complexes stables de métaux lourds. Et les capacités de complexation des divers ligands organiques synthétisés au laboratoire.

Le présent travail de thèse résume la synthèse d'une série de ligands hétérocycliques mono-, bi- et polydentates en utilisant une nouvelle méthode de synthèse organique [31]. L'étude détaillée de quelques ligands hétérocycliques bidentates, a été retenue sur la base de leurs structures, et enfin leurs propriétés complexantes choisis vis-à-vis des ions zinc et cadmium en vue de la dépollution métallique.

Des ligands hétérocycliques mono-, bi- ou polydentates ont été synthétisés par catalyse au palladium via les réactions de Negishi [32], Suzuki, [33] et de Stille [34] ou plus récemment par activation de liaisons C-H [35-37]. Dans le premier et le deuxième chapitre, nous avons développé cette dernière méthode, l'activation directe de la liaison C-H des hétéroaromatiques,

en utilisant des bromures et des chlorures d'hétéroaryles. Une variété d'hétéroaromatiques tels que les furanes, les thiophènes, les pyridines, les thiazoles ou des dérivés d'oxazole ont été utilisés, permettant ainsi l'accès, en une seule étape, à de nombreux ligands hétérocycliques mono-, bi- ou tridentates [38,39] utiles en chimie de coordination (Schéma 1).

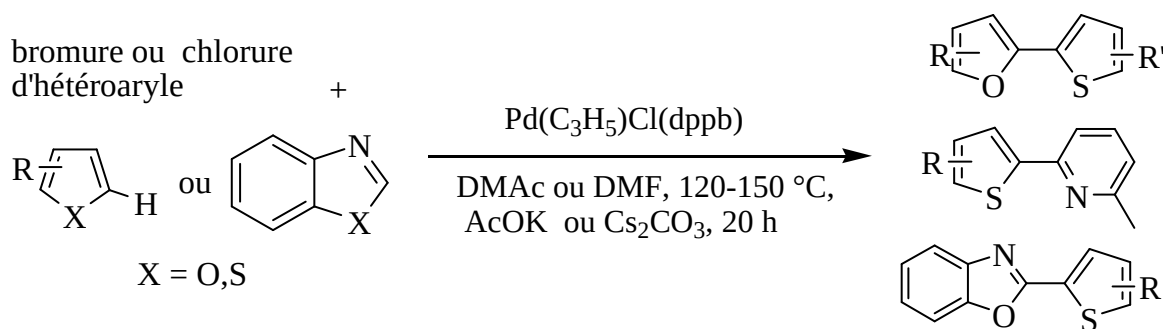


Schéma 1

Le but de l'activation C-H des hétéroaryles est de remplacer cet hydrogène par une nouvelle fonction, en créant une nouvelle liaison C-C ou C-hétéroatome. Même si l'arylation directe *via* l'activation d'une liaison C-H d'un composé hétéroarylé reste très délicate en conduisant souvent à des mélanges d'isomères ou à de faibles rendements. Elle est une réaction d'avenir car, lorsqu'elle conduit à des résultats satisfaisants, elle est très facilement industrialisable. En effet, elle utilise des conditions de solvant, de base, de température ainsi que des réactifs qui sont en général satisfaisants pour une application à grande échelle.

En plus de l'introduction et de la conclusion générale, ce travail comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous avons défini les différentes méthodes expérimentales utilisées pour la caractérisation des ligands ainsi que des complexes.

Dans le second chapitre nous décrirons dans une première partie les résultats de couplage de dérivés de l'oxazole avec des halogénures d'aryle décrits dans la littérature. La deuxième partie sera consacrée à la mise au point des conditions de réaction pour effectuer le couplage du benzoxazole à des bromures d'aryle avec de faibles quantités de catalyseur tout en obtenant de bons rendements, ainsi qu'à l'influence des fonctions portées par les bromure d'aryle sur les rendements de la réaction. La synthèse de ligands hétérocycliques mono bi- et tridentates *via* cette réaction de couplage sera également décrite dans cette seconde partie.

Les molécules synthétisées possédants des atomes donneurs tels que N et O présentent une cavité suffisante pour accueillir des ions métalliques. Deux familles de ligands ont été retenues pour la complexation vis à vis des ions Zinc et Cadmium, et fera l'objet du troisième chapitre.

*** Première famille: Ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et ses analogues**

- 2-(6-methylpyridin-2-yl)benzo-X-azole (mpbX) sous la forme suivante :

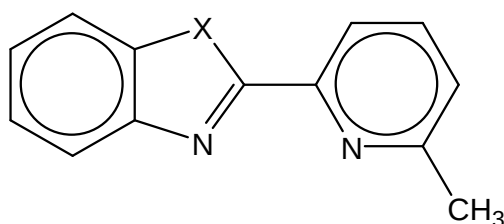


Figure 1 : Formule de la première famille de ligands.

Avec, X = O (mpbO): L^1 , X = S (mpbS): L^2 , X = N-CH₃ (mpbN): L^3

*** Deuxième famille : Ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole**

- 2-(R) benzoxazole, (R-bO)

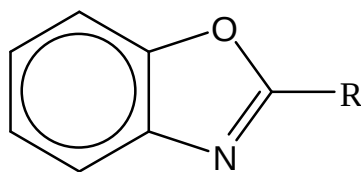


Figure 2 : Formule de la deuxième famille de ligands

Avec, R = C₅H₅N (pbO) : L^4 , R = C₉H₇N (qbO) : L^5 , R = C₆H₄F₃N (FmpbO) : L^6

(C₅H₅N = Pyridine, C₉H₇N = Quinoline, C₆H₄NF₃ = 3-(trifluoromethyl)pyridine)

Le dernier chapitre développe la synthèse, l'analyse élémentaire, la caractérisation (par les méthodes spectrométriques) et l'étude du comportement électrochimique de ces ligands hétérocycliques du benzoxazole dans une première partie. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié la synthèse, l'analyse (élémentaire et conductimétrique), la caractérisation des complexes avec ces ligands isolés à l'état solide par les spectrométries

infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton ainsi que du carbone et la spectrophotométrie électronique d'absorption. Sur la base de ces données, des modèles structuraux ont été proposés pour tous les complexes isolés.

Le comportement électrochimique des complexes formés avec les ligands hétérocycliques a été aussi étudié dans la deuxième partie de ce chapitre.

Chapitre I

Partie expérimentale

I. 1. Préparation des réactifs et des solutions

I. 1. 1. Réactifs et solvants

Les réactifs chimiques et les solvants utilisés dans les différentes préparations étaient des produits AlfaAesar pour analyse utilisés sans purification préalable.

I. 1. 2. Synthèse des ligands hétérocycliques

Toutes les réactions de couplage sont effectuées, sous argon (avec une rampe à vide-argon), dans des tubes de Schlenk à vis, propres et secs. Elles sont suivies par CPG.

- Les chromatographies sur couches minces sont effectuées sur plaques de silice *Merck 60F254* et sont révélées par UV. Les chromatographies sur gel de silice ont été réalisées avec de la micro silice Merck 230–400 mesh.

- Les analyses par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont été réalisées sur un appareil GC-2014 SHIMADZU dont voici les principales caractéristiques :

Colonne : 30.0 m ; épaisseur du film : 0.25 μm ; diamètre intérieur : 0.25 mm

Injection : 1.0 μL .

Pression : 108.7 KPa

Débit de la colonne : 1.33 mL/min

Programmation : montée de 80°C à 240°C en 10°C/min.

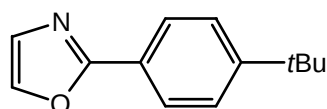
Plus d'info : <http://www.shimadzu.fr/en/products/chromato/gc/gc2010/default.aspx>

- Les spectres de G.C/M.S. ont été enregistrés sur un appareil GCMS-QP2010S SHIMADZU

Plus d'info : http://www.shimadzu.fr/en/products/chromato/gcms/qp2010_series/qp2010s/default.aspx

a. Ligands dérivés de l'oxazole avec des halogénures d'aryle

♦ 2-(4-*tert*-Butylphényl)-oxazole (34) (Schéma 19) :

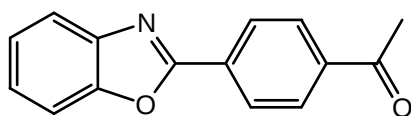


Réaction effectuée dans un autoclave. A partir du 4-*t*-butylbromobenzène (0.213 g, 1 mmol), de l'oxazole (0.138 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit 34 a été obtenu avec un rendement de 69 % (0.139 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.68 (s, 1 H), 7.47 (d, J = 8.5 Hz, 2 H), 7.21 (s, 1 H), 1.34 (s, 9 H).

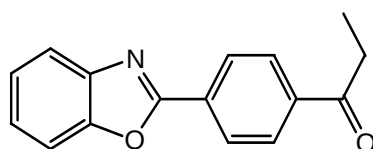
b. Ligands dérivés du benzoxazole avec des bromures et chlorures d'aryle**1. Ligands dérivés du benzoxazole avec des bromures d'aryle :**

L'halogénure d'aryle (1 mmol), le benzoxazole (2 mmol) et la base (2 mmol) réagissent à 150 °C pendant 20 h dans le DMF (3 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ sous argon. Le produit de couplage est extrait avec de l'éther ou du dichlorométhane, séché sur MgSO_4 , évaporé puis chromatographié sur gel de silice avec un mélange éther / éther de pétrole.

♦ 1-(4-Benzoxazol-2-ylphényl)-éthanone (1) (Tableau 1, entrée 1) :

A partir de la 4-bromoacétophénone (0.199 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit 1 a été obtenu avec un rendement de 61 % (0.145 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 8.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.83 (m, 1 H), 7.64 (m, 1 H), 7.40 (m, 2 H), 2.70 (s, 3 H).

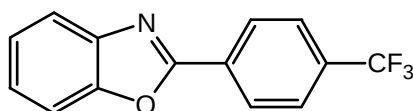
♦ 1-(4-Benzoxazol-2-ylphényl)-propan-1-one (2) (Tableau 1, entrée 3) :

A partir de la 4-bromopropiophénone (0.213 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit 2 a été obtenu avec un rendement de 75 % (0.189 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.32 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 8.08 (d, $J = 8.5$ Hz, 2 H), 7.76 (m, 1 H), 7.56 (m, 1 H), 7.36 (m, 2 H), 3.01 (q, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H).

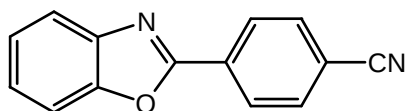
RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 200.0, 162.3, 151.3, 142.4, 139.2, 131.2, 128.8, 128.1, 126.1, 125.3, 120.7, 111.2, 32.4, 8.5.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$: C, 76.48 ; H, 5.21 ; Trouvée : C, 76.80 ; H, 5.25.

♦ **2-(4-Trifluorométhylphényl)-benzoxazole (3) (Tableau 1, entrée 5) :**

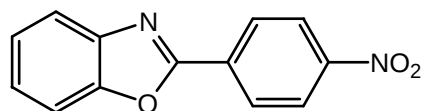
A partir du 4-(trifluorométhyl)bromobenzène (0.225 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit 3 a été obtenu avec un rendement de 84 % (0.221 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.81 (m, 1 H), 7.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.59 (m, 1 H), 7.39 (m, 2 H).

♦ **4-Benzoxazol-2-yl-benzonitrile (4) (Tableau 1, entrée 9) :**

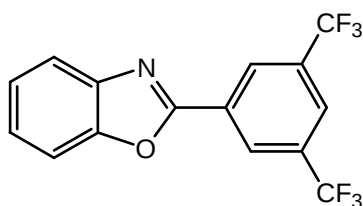
A partir du 4-bromobenzonitrile (0.182 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit 4 a été obtenu avec un rendement de 79 % (0.174 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.75 (m, 1 H), 7.58 (m, 3 H), 7.40 (m, 2 H).

♦ **2-(4-Nitrophényl)-benzoxazole (5) (Tableau 1, entrée 10):**

A partir de 4-bromonitrobenzène (0.202 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit 5 a été obtenu avec un rendement de 69 % (0.166 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.45 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 8.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.85 (m, 1 H), 7.61 (m, 1 H), 7.42 (m, 2 H).

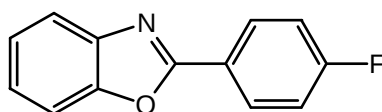
♦ **2-(3,5-Bistrifluorométhylphényl)-benzoxazole (6) (Tableau 1, entrée 11) :**

A partir du 3,5-bistrifluorométhylbromobenzène (0.293 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit 6 a été obtenu avec un rendement de 82 % (0.272 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.69 (s, 2 H), 8.03 (s, 1 H), 7.80 (m, 1 H), 7.61 (m, 1 H), 7.39 (m, 2 H).

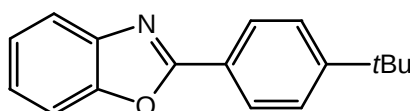
RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 159.8, 150.8, 141.6, 132.6 (q, $J = 35.2$ Hz), 129.2, 127.4, 126.3, 125.2, 124.5 (q, $J = 3.7$ Hz), 121.5 (q, $J = 273.0$ Hz), 120.2, 110.9.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{F}_6\text{NO}$: C, 54.39 ; H 2.13. Trouvée : C, 54.27 ; H, 2.41.

♦ **2-(4-Fluorophényl)-benzoxazole (7) (Tableau 1, entrée 15) :**

A partir du 4-fluorobromobenzène (0.175 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit 7 a été obtenu avec un rendement de 78 % (0.166 g).

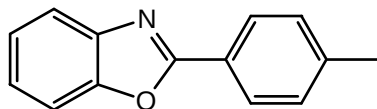
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (dd, $J = 8.2, 5.5$ Hz, 2 H), 7.78 (m, 1 H), 7.59 (m, 1 H), 7.39 (m, 2 H), 7.23 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H).

♦ **2-(4-*tert*-Butylphényl)-benzoxazole (8) (Tableau 1, entrée 16) :**

A partir du 4-*t*-butylbromobenzène (0.213 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit 8 a été obtenu avec un rendement de 80 % (0.201 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.21 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.78 (m, 1 H), 7.59 (m, 1 H), 7.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.39 (m, 2 H), 1.40 (s, 9 H).

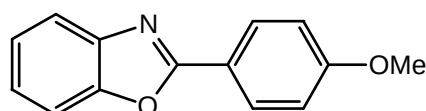
♦ **2-*p*-Tolylbenzoxazole (9) (Tableau 1, entrée 18) :**



A partir du 4-bromotoluène (0.171 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **9** a été obtenu avec un rendement de 61 % (0.128 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.78 (m, 1 H), 7.59 (m, 1 H), 7.39 (m, 2 H), 7.36 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 2.46 (s, 3 H).

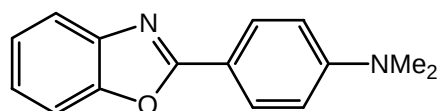
♦ **2-(4-Methoxyphényl)-benzoxazole (10) (Tableau 1, entrée 19):**



A partir du 4-bromoanisole (0.187 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **10** a été obtenu avec un rendement de 85 % (0.191 g).

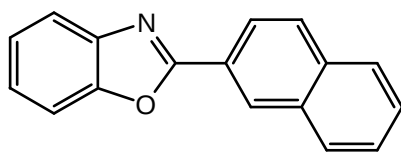
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.80 (m, 1 H), 7.59 (m, 1 H), 7.50 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.39 (m, 2 H), 4.08 (s, 3 H).

♦ **(4-Benzoxazol-2-ylphényl)-diméthylamine (11) (Tableau 1, entrée 21) :**



A partir de la 4-bromo-*N,N*-diméthylaniline (0.200 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **11** a été obtenu avec un rendement de 87 % (0.207 g).

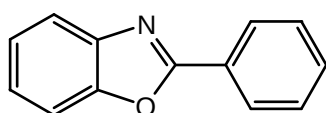
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.71 (m, 1 H), 7.53 (m, 1 H), 7.28 (m, 2 H), 7.79 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 3.10 (s, 6 H).

♦ **2-Naphthalen-2-ylbenzoxazole (12) (Tableau 1, entrée 23) :**

A partir du 2-bromonaphtalène (0.207 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **12** a été obtenu avec un rendement de 88 % (0.216 g).

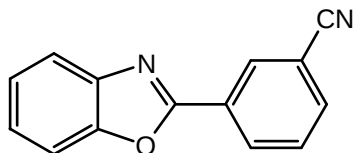
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.79 (s, 1 H), 8.35 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.98 (m, 2 H), 7.83 (m, 2 H), 7.58 (m, 3 H), 7.35 (m, 2 H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 163.1, 150.8, 142.1, 134.7, 132.9, 128.9, 128.7, 128.0, 127.8, 127.7, 126.8, 125.1, 124.6, 124.3, 123.9, 119.9, 110.5.

♦ **2-Phénylbenzoxazole (13) (Tableau 1, entrée 25) :**

A partir de l'iodobenzène (0.204 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **13** a été obtenu avec un rendement de 82 % (0.160 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.30 (m, 2 H), 7.83 (m, 1 H), 7.70-7.32 (m, 6 H).

♦ **3-Benzoxazol-2-yl-benzonitrile (14) (Tableau 2, entrée 1) :**

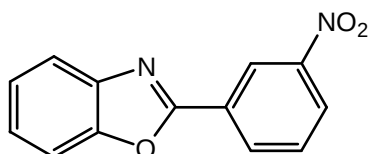
A partir du 3-bromobenzonitrile (0.182 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **14** a été obtenu avec un rendement de 81 % (0.178 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.54 (s, 1 H), 8.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.80 (m, 2 H), 7.61 (m, 2 H), 7.42 (m, 2 H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 160.5, 150.7, 141.6, 134.3, 131.3, 130.9, 129.8, 128.4, 125.9, 125.0, 120.3, 117.8, 113.4, 110.8.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$: C, 76.35 ; H, 3.6. Trouvée : C, 76,20 ; H, 3.87.

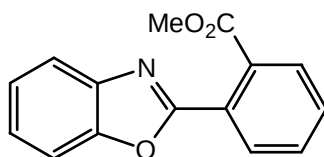
♦ **2-(3-Nitrophényl)-benzoxazole (15) (Tableau 2, entrée 3) :**



A partir du 3-bromonitrobenzène (0.202 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **15** a été obtenu avec un rendement de 64 % (0.154 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.10 (s, 1 H), 8.59 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.37 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.85-7.43 (m, 3 H), 7.42 (m, 2 H).

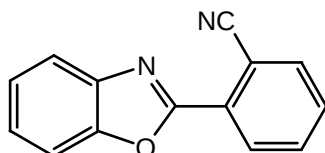
♦ **2-Benzoxazol-2-yl-benzoic acid méthyl ester (16) (Tableau 2, entrée 4) :**



A partir du méthyl 2-bromobenzoate (0.215 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **16** a été obtenu avec un rendement de 79 % (0.200 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.07 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.80 (m, 2 H), 7.60 (m, 3 H), 7.40 (m, 2 H), 3.87 (s, 3 H).

♦ **2-Benzoxazol-2-ylbenzonitrile (17) (Tableau 2, entrée 5) :**

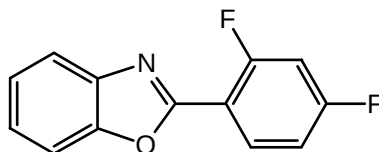


A partir du 2-bromobenzonitrile (0.182 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **17** a été obtenu avec un rendement

de 79 % (0.174 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.44 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.95-7.50 (m, 5 H), 7.42 (m, 2 H).

♦ **2-(2,4-Difluorophényl)-benzoxazole (18) (Tableau 2, entrée 6) :**



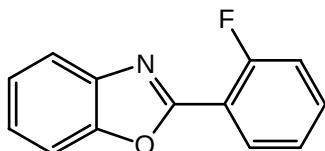
A partir du 2,4-difluorobromobenzène (0.193 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **18** a été obtenu avec un rendement de 82 % (0.190 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.22 (q, $J = 7.5$ Hz, 1 H), 7.83 (m, 1 H), 7.58 (m, 1 H), 7.39 (m, 2 H), 6.99 (m, 2 H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 165.1 (dd, $J = 168.7, 11.6$ Hz), 160.5 (dd, $J = 175.0, 12.2$ Hz), 158.0, 150.2, 141.5, 131.7 (m), 125.4, 124.6, 120.2, 112.1 (dd, $J = 21.9, 3.8$ Hz), 112.0, 110.5, 105.3 (t, $J = 25.4$ Hz).

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{F}_2\text{NO}$: C, 67.53 ; H, 3.05. Trouvée: 67.47 ; H, 3.17.

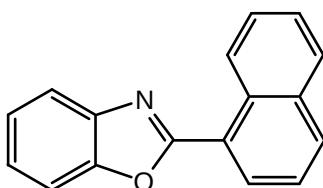
♦ **2-(2-Fluorophényl)-benzoxazole (19) (Tableau 2, entrée 7) :**



A partir du 2-fluorobromobenzène (0.175 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **19** a été obtenu avec un rendement de 72 % (0.154 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.26 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.83 (m, 1 H), 7.65 (m, 1 H), 7.53 (t, $J = 7.7$ Hz, 1 H), 7.45-7.20 (m, 4 H).

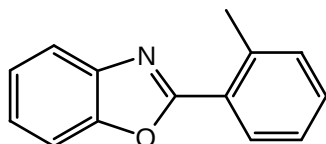
♦ **2-Naphthalen-1-yl-benzoxazole (20) (Tableau 2, entrée 8) :**



A partir du 1-bromonaphtalène (0.207 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **20** a été obtenu avec un rendement de 78 % (0.191 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.47 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.43 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 8.03 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.94 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.88 (m, 1 H), 7.75-7.50 (m, 4 H), 7.40 (m, 2 H).

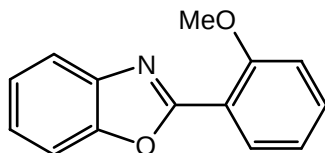
♦ **2-*o*-Tolylbenzoxazole (21) (Tableau 2, entrée 9) :**



A partir du 2-bromotoluène (0.171 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **21** a été obtenu avec un rendement de 79 % (0.165 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.78 (m, 1 H), 7.58 (m, 1 H), 7.35 (m, 5 H), 2.84 (s, 3 H).

♦ **2-(2-Methoxyphényl)-benzoxazole (22) (Tableau 2, entrée 10):**

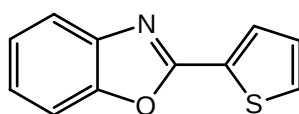


A partir du 2-bromoanisole (0.187 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **22** a été obtenu avec un rendement de 61 % (0.138 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.16 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.81 (m, 1 H), 7.58 (m, 1 H), 7.48 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.38 (m, 2 H), 7.10 (m, 2 H)

2. Ligands dérivés du benzoxazole avec des bromures d'hétéroaryle :

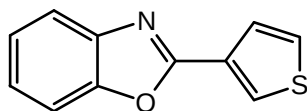
♦ **2-Thiophèn-2-yl-benzoxazole (23) (Tableau 3, entrée 1) :**



A partir du 2-bromothiophène (0.163 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **23** a été obtenu avec un rendement de 73 % (0.147 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.88 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.75 (m, 1 H), 7.55 (m, 2 H), 7.37 (m, 2 H), 7.18 (t, $J = 4.1$ Hz, 1 H).

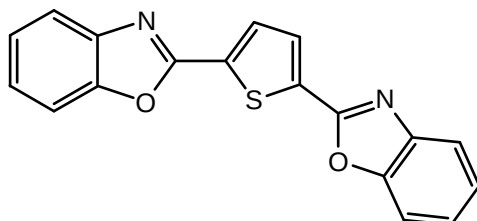
♦ **2-Thiophèn-3-yl-benzoxazole (24) (Tableau 3, entrée 3) :**



A partir du 3-bromothiophène (0.163 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **24** a été obtenu avec un rendement de 79 % (0.159 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.17 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H), 7.78 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.73 (m, 1 H), 7.53 (m, 1 H), 7.42 (dd, $J = 5.2, 2.9$ Hz, 1 H), 7.32 (m, 2 H).

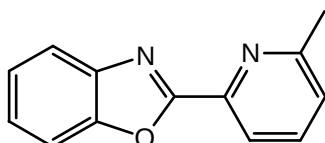
♦ **2,5-Di(benzoxazole)thiophène (25) (Tableau 3, entrée 5) :**



A partir du 2,5-dibromothiophène (0.242 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.476 g, 4 mmol), Cs_2CO_3 (1.300 g, 4 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **25** a été obtenu avec un rendement de 51 % (0.162 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (s, 2 H), 7.80 (m, 2 H), 7.60 (m, 2 H), 7.42 (m, 4 H).

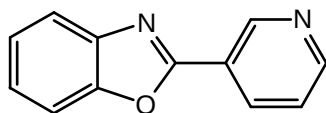
♦ **2-(6-Méthylpyridin-2-yl)-benzoxazole (26) (Tableau 3, entrée 6) :**



A partir de la 2-méthyl-5-bromopyridine (0.172 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **26** a été obtenu avec un rendement de 78 % (0.164 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.80 (m, 1 H), 7.73 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.64 (m, 1 H), 7.37 (m, 2 H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 2.70 (s, 3 H).

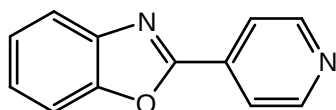
♦ **2-Pyridin-3-ylbenzoxazole (27) (Tableau 3, entrée 7) :**



A partir de la 3-bromopyridine (0.158 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **27** a été obtenu avec un rendement de 84 % (0.165 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.48 (d, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 8.78 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1 H), 8.54 (dt, $J = 8.1, 1.8$ Hz, 1 H), 7.82 (m, 1 H), 7.64 (m, 1 H), 7.49 (dd, $J = 4.9, 8.1$ Hz, 1 H), 7.42 (m, 2 H).

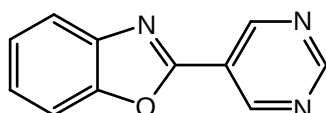
♦ **2-Pyridin-4-ylbenzoxazole (28) (Tableau 3, entrée 9) :**



A partir de la 4-bromopyridine (0.158 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **28** a été obtenu avec un rendement de 82 % (0.161 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.82 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 8.07 (d, $J = 7.0$ Hz, 2 H), 7.81 (m, 1 H), 7.61 (m, 1 H), 7.40 (m, 2 H).

♦ **2-Pyrimidin-5-ylbenzoxazole (29) (Tableau 3, entrée 11) :**

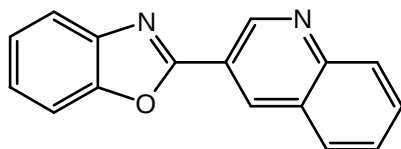


A partir de la 5-bromopyrimidine (0.159 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), produit **29** a été obtenu avec un rendement de

82 % (0.162 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.51 (s, 2 H), 9.35 (s, 1 H), 7.82 (m, 1 H), 7.61 (m, 1 H), 7.40 (m, 2 H).

♦ **3-Benzooxazol-2-ylquinoline (30) (Tableau 3, entrée 12) :**

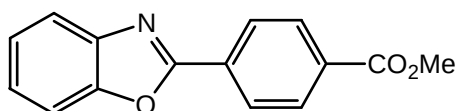


A partir de la 3-bromoquinoline (0.208 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.01 mmol), le produit **30** a été obtenu avec un rendement de 78 % (0.192 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.73 (s, 1 H), 8.98 (s, 1 H), 8.16 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.96 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H), 7.81 (m, 2 H), 7.63 (m, 2 H), 7.41 (m, 2 H).

3. Ligands dérivés du benzoxazole avec les chlorures d'aryle :

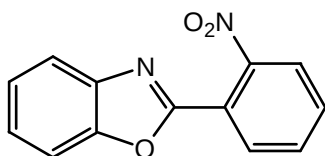
♦ **4-Benzooxazol-2-yl-benzoic acid méthyl ester (31) (Tableau 4, entrée 4) :**



A partir du méthyl 4-chlorobenzoate (0.171 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **31** a été obtenu avec un rendement de 70 % (0.177 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 8.18 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.82 (m, 1 H), 7.62 (m, 1 H), 7.40 (m, 2 H), 3.97 (s, 3 H).

♦ **2-(2-Nitrophényl)-benzooxazole (32) (Tableau 4, entrée 5) :**

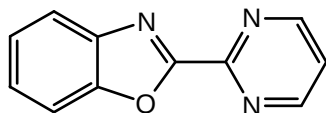


A partir du 2-chloronitrobenzène (0.158 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3

(0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **32** a été obtenu avec un rendement de 55 % (0.132 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.13 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.91 (d, $J = 8.4$ Hz, 1 H), 7.80 (m, 1 H), 7.72 (m, 2 H), 7.56 (m, 1 H), 7.41 (m, 2 H).

♦ **2-Pyrimidin-2-yl-benzoxazole (33) (Tableau 4, entrée 9) :**



A partir de la 2-chloropyrimidine (0.115 g, 1 mmol), du benzoxazole (0.238 g, 2 mmol), Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) et du complexe de Pd (0.05 mmol), le produit **33** a été obtenu avec un rendement de 74% (0.146 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.91 (d, $J = 4.9$ Hz, 2 H), 7.82 (m, 1 H), 7.63 (m, 1 H), 7.39 (t, $J = 4.9$ Hz, 1 H), 7.37 (m, 2 H).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 160.0, 158.5, 155.7, 151.6, 142.1, 127.4, 125.7, 122.4, 122.0, 111.9.

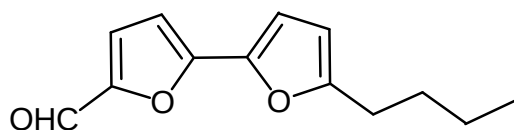
Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$: C, 67.00 ; H, 3.58. Trouvée : C, 67.18 ; H, 3.41.

c. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec des halogénures d'hétéroaryles

1. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec des bromures d'hétéroaryle

1. a. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec le 5-bromo-2-furaldehyde

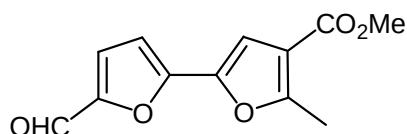
Dans toutes les expériences, le bromure d'hétéroaryle (1 mmol), l'hétéroaryle (2 mmol), AcOK (0.196 g, 2 mmol) ou Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) (voir tableaux) et $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)$ (dppb) (0.030 g, 0.05 mmol) ont été dissous dans DMAc ou DMF (5 mL, voir tableaux) sous argon. Le mélange réactionnel a été agité à 120-150°C (voir tableaux) pendant 20 h. La solution a été diluée avec de l'eau ou avec une solution $\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ 1M (20 mL) pour les produits contenant la pyridine, benzoxazole ou benzimidazole. Ensuite, le produit a été extrait trois fois avec de l'éther ou du dichlorométhane. Le produit organique a été séché sur MgSO_4 et le solvant évaporé sous vide. Le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice.

♦ **Butyl-[2,2']bifuranyl-5-carbaldéhyde (35) :**

La réaction du 5-bromo-2-furaldéhyde (0.175 g, 1 mmol), 2-*n*butylfuran (0.248 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **35** qui a été isolé avec un rendement de 72 % (0.157 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 9.60 (s, 1 H), 7.31 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.83 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.67 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.15 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 2.71 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.72 (quint., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.45 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.93 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 176.7, 159.0, 151.9, 151.2, 143.1, 123.9, 110.7, 107.5, 106.4, 29.9, 27.8, 22.2, 13.7.

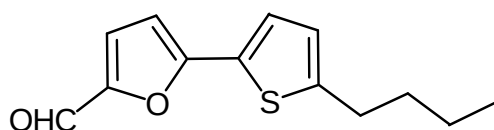
Analyse élémentaire calculée pour C₁₃H₁₄O₃: C, 71.54; H, 6.47. Trouvé: C, 71.41; H, 6.57.

♦ **5'-Formyl-5-méthyl-[2,2']bifuranyl-4-carboxylic acid méthyl ester (36) :**

La réaction du 5-bromo-2-furaldéhyde (0.175 g, 1 mmol), méthyl 2-méthyl-3-furancarboxylate (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **36** qui a été isolé avec un rendement de 75 % (0.176 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 9.65 (s, 1 H), 7.31 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.13 (s, 1 H), 6.73 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 3.87 (s, 3 H), 2.68 (s, 3 H). ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 177.0, 163.7, 160.7, 151.7, 150.3, 142.6, 123.0, 115.0, 109.9, 107.7, 51.6, 13.9.

Analyse élémentaire calculée pour C₁₂H₁₀O₅: C, 61.54 ; H, 4.30. Trouvé: C, 61.59 ; H, 4.21.

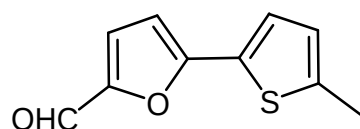
♦ **5-(5-Butylthiophène-2-yl)-furan-2-carbaldéhyde (37) :**

La réaction du 5-bromo-2-furaldéhyde (0.175 g, 1 mmol), 2-*n*butylthiophène (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **37** qui a été isolé avec un rendement de 78 % (0.183 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 9.60 (s, 1 H), 7.37 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.27 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.80 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.60 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 2.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.72 (quint., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.47 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.95 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 176.5, 155.2, 151.1, 149.0, 128.8, 126.1, 125.3, 123.0, 106.6, 33.4, 29.7, 22.0, 13.7.

Analyse élémentaire calculée pour C₁₃H₁₄O₂S: C, 66.64; H, 6.02. Trouvé: C, 66.50; H, 6.10.

♦ **5-(5-Méthylthiophèn-2-yl)-furan-2-carbaldéhyde (38) :**

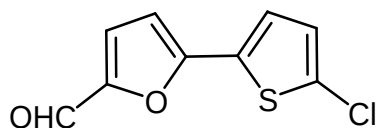


La réaction du 5-bromo-2-furaldéhyde (0.175 g, 1 mmol), 2-méthylthiophène (0.196 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **38** qui a été isolé avec un rendement de 75 % (0.144 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 9.59 (s, 1 H), 7.34 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 7.27 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.77 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 6.59 (d, *J* = 3.5 Hz, 1 H), 2.54 (s, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 177.1, 155.6, 151.1, 143.7, 129.7, 127.0, 126.9, 124.0, 107.2, 15.9.

Analyse élémentaire calculée pour C₁₀H₈O₂S: C, 62.48; H, 4.19. Trouvé: C, 62.34; H, 4.07.

♦ **5-(5-Chlorothiophèn-2-yl)-furan-2-carbaldéhyde (39) :**

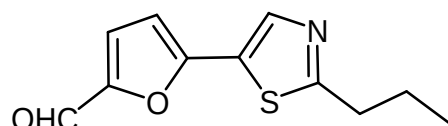


La réaction du 5-bromo-2-furaldéhyde (0.175 g, 1 mmol), 2-chlorothiophène (0.237 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **39** qui a été isolé avec un rendement de 71 % (0.151 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.62 (s, 1 H), 7.30 (m, 2 H), 6.94 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 6.63 (d, $J = 3.7$ Hz, 1 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 176.8, 153.5, 151.5, 132.5, 130.1, 127.3, 125.3, 123.4, 107.5.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClO}_2\text{S}$: C, 50.83 ; H, 2.37. Trouvé : C, 50.71 ; H, 2.51.

♦ **5-(2-Propylthiazol-5-yl)-furan-2-carbaldéhyde (40) :**



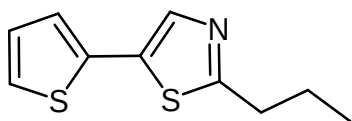
La réaction du 5-bromo-2-furaldéhyde (0.175 g, 1 mmol), 2-*n*propylthiazole (0.254 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **40** qui a été isolé avec un rendement de 80 % (0.177 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.64 (s, 1 H), 8.05 (s, 1 H), 7.30 (d, $J = 3.5$ Hz, 1 H), 6.69 (d, $J = 3.5$ Hz, 1 H), 3.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.85 (sext., $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.05 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 177.4, 173.4, 152.6, 152.3, 141.2, 123.7, 118.3, 109.3, 35.9, 23.7, 14.0.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$: C, 59.71 ; H, 5.01. Trouvé : C, 59.94 ; H, 4.87.

1. b. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec le 2-bromothiophène, le 2-bromo-5-méthylthiophène et le 2-bromo-5-chlorothiophène

♦ **2-Propyl-5-thiophène-2-yl-thiazole (41) :**

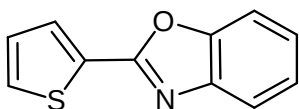


La réaction du 2-bromothiophène (0.163 g, 1 mmol), 2-*n*propylthiazole (0.254 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ complexe (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **41** qui a été isolé avec un rendement de 56 % (0.117 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (s, 1 H), 7.24 (d, $J = 5.2$ Hz, 1 H), 7.14 (m, 1 H), 7.05 (m, 1 H), 2.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.86 (sext., $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.04 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 170.7, 138.3, 133.9, 131.9, 128.2, 125.7, 125.5, 35.9, 23.7, 14.1.

Analyse élémentaire calculée pour $C_{10}H_{11}NS_2$: C, 57.38; H, 5.30. Trouvé: C, 57.48; H, 5.30.

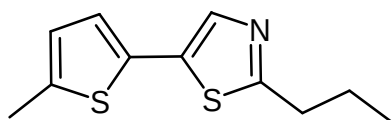
♦ **2-Thiophène-2-yl-benzoxazole (42) :**



La réaction du 2-bromothiophène (0.163 g, 1 mmol), benzoxazole (0.238 g, 2 mmol) et Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMF sec (5 mL) en présence du complexe $PdCl(dppb)(C_3H_5)$ (6.1 mg, 0.01 mmol), conduit au produit correspondant **42** qui a été isolé avec un rendement de 73 % (0.147 g).

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7.88 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 7.75 (m, 1 H), 7.55 (m, 2 H), 7.37 (m, 2 H), 7.18 (t, $J = 4.1$ Hz, 1 H).

♦ **5-(5-Méthylthiophène-2-yl)-2-propylthiazole (43) :**

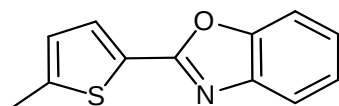


La réaction du 2-bromo-5-méthylthiophène (0.177 g, 1 mmol), 2-*n*-propylthiazole (0.254 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc (5 mL) en présence du complexe $PdCl(dppb)(C_3H_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **43** qui a été isolé avec un rendement de 63 % (0.141 g).

RMN 1H (200 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63 (s, 1 H), 6.93 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H), 6.68 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H), 2.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.50 (s, 3 H), 1.86 (sext., $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.04 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) δ 169.6, 139.9, 137.2, 131.9, 131.1, 125.9, 125.1, 35.4, 23.3, 15.3, 13.6.

Analyse élémentaire calculée pour $C_{11}H_{13}NS_2$: C, 59.15 ; H, 5.87. : Trouvé: C, 59.07 ; H, 5.94.

♦ **2-(5-Méthylthiophène-2-yl)-benzoxazole (44) :**

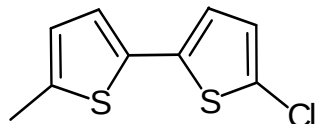


La réaction du 2-bromo-5-méthylthiophène (0.177 g, 1 mmol), benzoxazole (0.238 g, 2 mmol) et Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMF sec (5 mL) en présence du complexe

$\text{PdCl(dppb)(C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **44** qui a été isolé avec un rendement de 80 % (0.172 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (m, 2 H), 7.53 (m, 1 H), 7.34 (m, 2 H), 6.85 (m, 1 H), 2.59 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 159.0, 150.3, 145.7, 142.0, 130.2, 127.0, 126.7, 124.7, 124.5, 119.5, 110.2, 15.6.

♦ **5'-Chloro-5-méthyl-[2,2']bithiophényle (45) :**

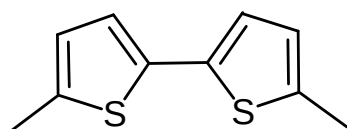


La réaction du 2-bromo-5-méthylthiophène (0.177 g, 1 mmol), 2-chlorothiophène (0.238 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl(dppb)(C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **45** qui a été isolé avec un rendement de 51 % (0.109 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 6.90 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 6.86 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 6.82 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 6.68 (d, $J = 3.2$ Hz, 1 H), 2.50 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 139.6, 136.4, 134.1, 127.9, 127.2, 126.4, 124.2, 122.5, 15.8.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClS}_2$: C, 50.34 ; H, 3.29. Trouvé : C, 50.51 ; H, 3.52.

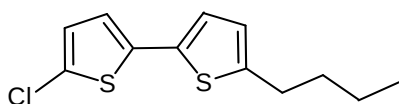
♦ **5,5'-Diméthyl-[2,2']bithiophényle (46) :**



La réaction du 2-bromo-5-méthylthiophène (0.177 g, 1 mmol), 2-méthylthiophène (0.196 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl(dppb)(C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **46** qui a été isolé avec un rendement de 78 % (0.152 g).

Ce composé a également été obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec la 2-5-bromo-2-méthylthiophène et 2-npropylthiazole, 2-chlorothiophène ou benzoxazole.

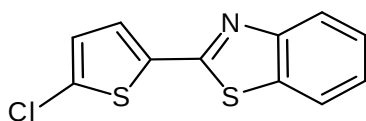
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 6.89 (d, $J = 3.2$ Hz, 2 H), 6.65 (d, $J = 3.2$ Hz, 2 H), 2.49 (s, 6 H).

♦ **5'-Butyl-5-chloro-[2,2']bithiophényl (47) :**

La réaction du 2-chloro-5-bromothiophène (0.198 g, 1 mmol), 2-*n*butylthiophène (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **47** qui a été isolé avec un rendement de 61 % (0.157 g).

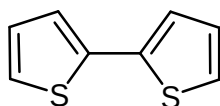
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 6.92 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.86 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.82 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 6.69 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 2.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.65 (quint., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.42 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 146.2, 137.0, 134.2, 127.2, 125.2, 124.0, 122.5, 122.4, 34.1, 30.3, 22.6, 14.3.

Analyse élémentaire calculée pour C₁₂H₁₃ClS₂ : C, 56.12; H, 5.10. Trouvé : C, 56.31 ; H, 5.24.

♦ **2-(5-Chlorothiophén-2-yl)-benzothiazole (48) :**

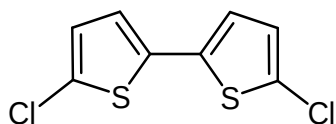
La réaction du 2-chloro-5-bromothiophène (0.198 g, 1 mmol), benzothiazole (0.270 g, 2 mmol) et Cs₂CO₃ (0.650 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMF sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **48** qui a été isolé avec un rendement de 30 % (0.076 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 8.02 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H), 7.55-7.30 (m, 3 H), 6.97 (d, *J* = 3.8 Hz, 1 H).

♦ **[2,2']Bithiophényl (49) :**

Ce composé a été obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec le 2-bromothiophène.

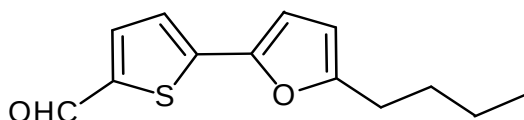
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.16 (d, *J* = 5.2 Hz, 2 H), 7.15 (d, *J* = 3.7 Hz, 2 H), 6.97 (dd, *J* = 5.2 et 3.7 Hz, 2 H).

♦ **5, 5'-Dichloro-[2,2']bithiophényl (50) :**

Ce composé a été obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec le 2-chloro-5-bromothiophène.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 6.87 (d, $J = 3.8$ Hz, 2 H), 6.83 (d, $J = 3.8$ Hz, 2 H).

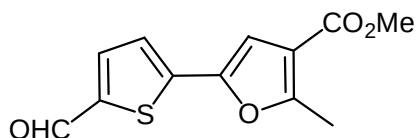
1. c. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec le 2-formyl-5-bromothiophène et le 2-acetyl-5-bromothiophène

♦ **5-(5-Butylfuran-2-yl)-thiophène-2-carbaldéhyde (51) :**

La réaction du 2-formyl-5-bromothiophène (0.191 g, 1 mmol), 2-*n*butylfurane (0.248 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150 °C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol) conduit au produit correspondant **51** qui a été isolé avec un rendement de 77 % (0.181 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.85 (s, 1 H), 7.67 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.23 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 6.67 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H), 6.12 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H), 2.70 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.69 (quint., $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.45 (sext., $J = 7.4$ Hz, 2 H), 0.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 82.5, 158.5, 146.4, 143.4, 140.6, 137.4, 121.8, 109.8, 107.7, 29.9, 27.7, 22.2, 13.7.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$: C, 66.64; H, 6.02. Trouvé : C, 66.80 ; H, 5.89.

♦ **5-(5-Formylthiophén-2-yl)-2-méthylfuran-3-carboxylic acid méthyl ester (52) :**

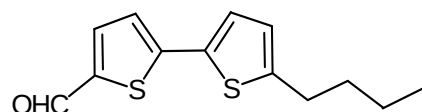
La réaction du 2-formyl-5-bromothiophène (0.191 g, 1 mmol), méthyl 2-méthyl-3-furancarboxylate (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du

complexe $\text{PdCl(dppb)(C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **52** qui a été isolé avec un rendement de 57% (0.143 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.86 (s, 1 H), 7.67 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.29 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 2.64 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 183.0, 164.1, 160.6, 146.5, 142.2, 142.0, 137.6, 123.6, 116.2, 109.5, 52.1, 14.4.

Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$: C, 57.59 ; H, 4.03. Trouvé : C, 57.67 ; H, 3.94.

♦ **5'-Butyl-[2,2']bithiophène-5-carbaldéhyde (53) :**

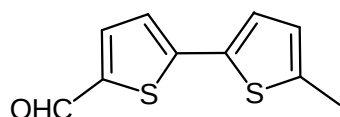


La réaction du 2-formyl-5-bromothiophène (0.191 g, 1 mmol), 2-*n*butylthiophène (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl(dppb)(C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **53** qui a été isolé avec un rendement de 67 % (0.168 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.84 (s, 1 H), 7.65 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 7.17 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 6.75 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 2.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 1.72 (quint., $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.45 (sext., $J = 7.4$ Hz, 2 H), 0.96 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 182.4, 148.6, 147.8, 140.9, 137.5, 133.3, 125.9, 125.4, 123.3, 33.5, 29.8, 22.0, 13.7.

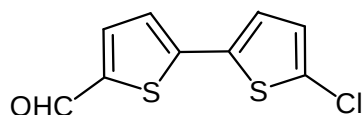
Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OS}_2$: C, 62.36 ; H, 5.64. Trouvé : C, 62.10; H, 5.81.

♦ **5'-Butyl-[2,2']bithiophène-5-carbaldéhyde (54) :**



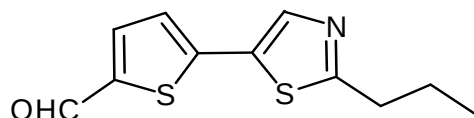
La réaction du 2-formyl-5-bromothiophène (0.191 g, 1 mmol), 2-méthylthiophène (0.196 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl(dppb)(C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **54** qui a été isolé avec un rendement de 65 % (0.135 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.86 (s, 1 H), 7.66 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 7.19 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 7.17 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 6.75 (d, $J = 3.6$ Hz, 1 H), 2.52 (s, 3 H).

♦ **5'-Chloro-[2,2']bithiophène-5-carbaldehyde (55) :**

La réaction du 2-formyl-5-bromothiophène (0.191 g, 1 mmol), 2-chlorothiophène (0.237 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **55** qui a été isolé avec un rendement de 69 % (0.158 g).

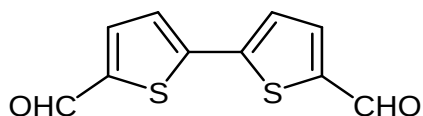
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 9.87 (s, 1 H), 7.67 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.17 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.13 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 6.90 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 182.4, 145.9, 141.9, 137.2, 134.5, 131.7, 127.4, 125.2, 124.2.

♦ **5-(2-Propylthiazol-5-yl)-thiophène-2-carbaldéhyde (56) :**

La réaction du 2-formyl-5-bromothiophène (0.191 g, 1 mmol), 2-*n*propylthiazole (0.254 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **56** qui a été isolé avec un rendement de 80 % (0.190 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 9.88 (s, 1 H), 7.88 (s, 1 H), 7.69 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 7.24 (d, *J* = 3.9 Hz, 1 H), 3.00 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.84 (sext., *J* = 7.6 Hz, 2 H), 1.05 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 182.9, 173.1, 143.7, 142.8, 140.6, 137.5, 130.9, 126.1, 36.0, 23.7, 14.1.

Analyse élémentaire calculée pour C₁₁H₁₁NOS₂ : C, 55.67 ; H, 4.67. Trouvé : C, 55.78 ; H, 4.80.

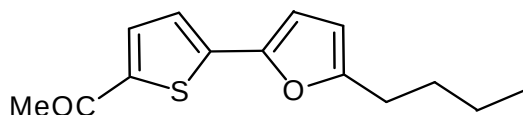
♦ **[2,2']Bithiophène-5,5'-dicarbaldéhyde (57) :**

Ce composé a été obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec le 2-formyl-5-bromothiophène.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 9.94 (s, 2 H), 7.75 (d, $J = 3.9$ Hz, 2 H), 7.44 (d, $J = 3.9$ Hz, 2 H).

1. d. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec le 2-acétyl-5-bromothiophène

♦ 1-[5-(5-Butylfuran-2-yl)-thiophén-2-yl]-éthanone (58) :

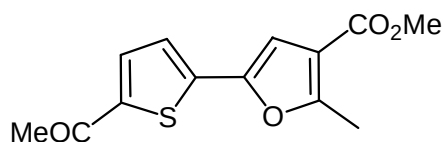


La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), 2-*n*butylfuran (0.248 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **58** qui a été isolé avec un rendement de 62 % (0.154 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.58 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.16 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 6.58 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H), 6.08 (d, $J = 2.9$ Hz, 1 H), 2.67 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H), 2.53 (s, 3 H), 1.67 (quint., $J = 7.4$ Hz, 2 H), 1.42 (sext., $J = 7.4$ Hz, 2 H), 0.95 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 190.3, 157.9, 146.6, 142.1, 141.2, 133.3, 121.7, 108.9, 107.5, 29.9, 27.7, 26.4, 22.1, 13.7.

Analyse élémentaire calculée pour : $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$: C, 67.71 ; H, 6.49. Trouvé : C, 67.78 ; H, 6.68.

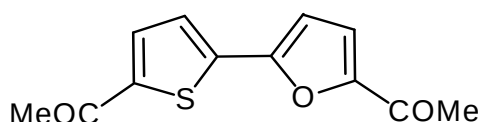
♦ 5-(5-Acétylthiophén-2-yl)-2-méthyl-furan-3-carboxylic acid méthyl ester (59) :



La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), méthyl 2-méthyl-3-furancarboxylate (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **59** qui a été isolé avec un rendement de 53 % (0.140 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 7.22 (d, $J = 4.0$ Hz, 1 H), 6.90 (s, 1 H), 3.86 (s, 3 H), 2.65 (s, 3 H), 2.56 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 190.3, 163.7, 159.7, 146.2, 142.5, 140.3, 133.1, 123.1, 115.5, 108.2, 51.5, 26.5, 13.8.

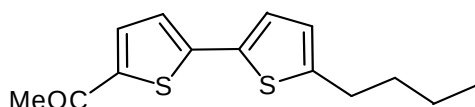
Analyse élémentaire calculée pour : $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$: C, 59.08 ; H, 4.58. Trouvé : C, 59.20 ; H, 4.49.

♦ **1-[5-(5-Acétylfuran-2-yl)-thiophène-2-yl]-éthanone (60) :**

La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), 2-acétylfurane (0.220 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **60** qui a été isolé avec un rendement de 32 % (0.075 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.65 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.47 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.27 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 7.79 (d, *J* = 3.7 Hz, 1 H), 2.59 (s, 3 H), 2.54 (s, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 190.9, 186.8, 152.7, 151.9, 144.8, 139.7, 133.4, 126.0, 119.5, 110.2, 27.2, 26.5.

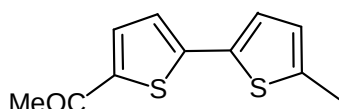
Analyse élémentaire calculée pour : C₁₂H₁₀O₃S : C, 61.52 ; H, 4.30. Trouvé : C, 61.30 ; H, 4.21.

♦ **1-(5'-Butyl-[2,2']bithiophényl-5-yl)-éthanone (61) :**

La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), 2-*n*butylthiophène (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **61** qui a été isolé avec un rendement de 83 % (0.219 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.11 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H), 7.05 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 6.70 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H), 2.79 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.51 (s, 3 H), 1.62 (quint., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.43 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.94 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 190.1, 147.7, 146.3, 141.4, 133.5, 133.3, 125.3, 125.1, 123.1, 33.4, 29.7, 26.2, 22.0, 13.6.

Analyse élémentaire calculée pour : C₁₄H₁₆OS₂ : C, 63.59 ; H, 6.10. Trouvé : C, 63.40 ; H, 6.21.

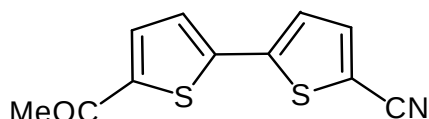
♦ **1-(5'-Méthyl-[2,2']bithiophényl-5-yl)-éthanone (62) :**

La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), 2-méthylthiophène (0.196 g, 2 mmol)

et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **62** qui a été isolé avec un rendement de 67 % (0.149 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.56 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.11 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H), 7.07 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 6.71 (d, *J* = 3.6 Hz, 1 H), 2.53 (s, 3 H), 2.51 (s, 3 H).

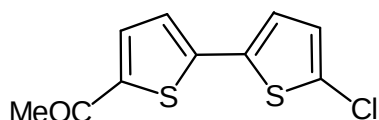
♦ **5'-Acétyl-[2,2']bithiophényl-5-carbonitrile (63) :**



La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), thiophène-2-carbonitrile (0.218 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **63** qui a été isolé avec un rendement de 64 % (0.149 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.63 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.57 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.28 (m, 2 H), 2.58 (s, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 190.8, 145.2, 143.6, 142.7, 138.8, 133.6, 126.8, 125.7, 114.1, 109.9, 27.1.

♦ **1-(5'-Chloro-[2,2']bithiophényl-5-yl)-éthanone (64) :**

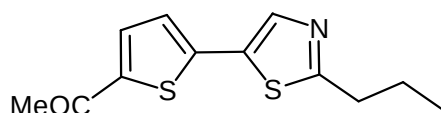


La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), 2-chlorothiophène (0.237 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 120 °C dans DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **64** qui a été isolé avec un rendement de 57 % (0.138 g).

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.09 (m, 2 H), 6.88 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 2.56 (s, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 190.3, 144.5, 142.7, 134.8, 133.2, 131.0, 127.3, 124.7, 124.1, 26.5.

Analyse élémentaire calculée pour : C₁₀H₇ClOS₂ : C, 49.48 ; H, 2.91. Trouvé : C, 49.60 ; H, 2.87.

♦ **1-[5-(2-Propylthiazol-5-yl)-thiophène-2-yl]-éthanone (65) :**

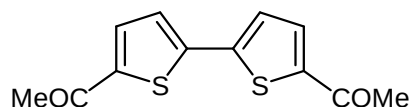


La réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène (0.205 g, 1 mmol), 2-*n*propylthiazole (0.254 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **65** qui a été isolé avec un rendement de 56 % (0.141 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (s, 1 H), 7.58 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 7.12 (d, *J* = 4.0 Hz, 1 H), 2.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.54 (s, 3 H), 1.83 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.03 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 190.2, 171.9, 143.0, 141.7, 139.5, 133.0, 130.6, 125.4, 35.4, 26.4, 23.1, 13.5.

Analyse élémentaire calculée pour : C₁₂H₁₃NOS₂ : C, 57.34 ; H, 5.21. Trouvé : C, 57.34 ; H, 5.30.

♦ **1-(5'-Acétyl-[2,2']bithiophényl-5-yl)-éthanone (66) :**

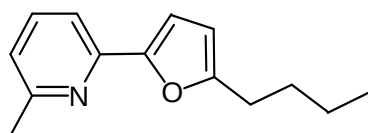


Ce composé a été obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec le 2-acétyl-5-bromothiophène.

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.59 (d, *J* = 3.2 Hz, 2 H), 7.32 (d, *J* = 3.2 Hz, 2 H), 2.58 (s, 6 H).

1. e. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec la 2-bromo-5-méthylpyridine

♦ **2-(5-Butylfuran-2-yl)-6-méthyl-pyridine (67) :**



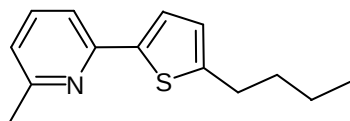
La réaction de la 2-bromo-5-méthylpyridine (0.172 g, 1 mmol), 2-*n*butylfurane (0.248 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans DMAc sec (5 mL) en présence du complexe

PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **67** qui a été isolé avec un rendement de 32 % (0.069 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.45 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.00 (m, 2 H), 6.12 (d, *J* = 2.9 Hz, 1 H), 2.77 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.58 (s, 3 H), 1.67 (quint., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.42 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.95 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 158.7, 158.2, 152.5, 149.6, 137.1, 121.4, 115.7, 109.7, 107.7, 30.5, 28.4, 25.1, 22.7, 14.3.

Analyse élémentaire calculée pour : C₁₄H₁₇NO : C, 78.10; H, 7.96. Trouvé : C, 78.23 ; H, 7.81.

♦ **2-(5-Butylthiophén-2-yl)-6-méthyl-pyridine (68) :**

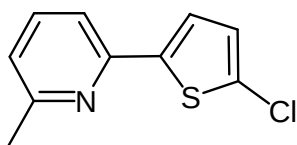


La réaction de la 2-bromo-5-méthylpyridine (0.172 g, 1 mmol), 2-*n*butylthiophène (0.280 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **68** qui a été isolé avec un rendement de 34 % (0.079 g).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (t, *J* = 7.6 Hz, 1 H), 7.43 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 7.40 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H), 6.79 (d, *J* = 2.8 Hz, 1 H), 2.86 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.58 (s, 3 H), 1.70 (quint., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 1.42 (sext., *J* = 7.4 Hz, 2 H), 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H). RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ 158.6, 152.7, 148.6, 142.8, 137.1, 125.5, 124.6, 121.3, 115.8, 34.2, 30.5, 25.0, 22.6, 14.3.

Analyse élémentaire calculée pour : C₁₄H₁₇NS : C, 72.68 ; H, 7.41. Trouvé : C, 72.71 ; H, 7.50.

♦ **2-(5-Chlorothiophén-2-yl)-6-méthylpyridine (69) :**

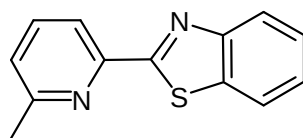


La réaction de la 2-bromo-5-méthylpyridine (0.172 g, 1 mmol), 2-chlorothiophène (0.237 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe PdCl(dppb)(C₃H₅) (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **69** qui a été isolé avec un rendement de 37 % (0.078 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.56 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.37 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 7.29 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 7.02 (d, $J = 8.2$ Hz, 1 H), 6.91 (d, $J = 3.9$ Hz, 1 H), 2.56 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 158.9, 151.5, 144.3, 137.2, 132.4, 127.5, 123.6, 122.2, 115.4, 24.9.

Analyse élémentaire calculée pour : $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ClNS}$: C, 57.28 ; H, 3.85. Trouvé : C, 57.40 ; H, 3.91.

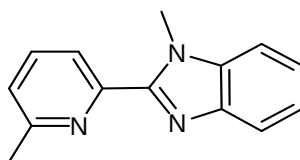
♦ **2-(6-Méthylpyridin-2-yl)-benzothiazole (70) :**



La réaction de la 2-bromo-5-méthylpyridine (0.172 g, 1 mmol), benzothiazole (0.270 g, 2 mmol) et Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMF sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **70** qui a été isolé avec un rendement de 54 % (0.122 g).

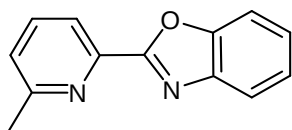
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 8.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.97 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.52 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 2.67 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 159.2, 154.8, 151.1, 137.6, 136.6, 126.6, 125.9, 125.4, 123.9, 122.5, 122.4, 118.2, 24.8.

♦ **1-Méthyl-2-(6-méthylpyridin-2-yl)-1H-benzoimidazole (71) :**



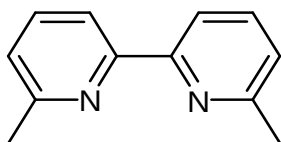
La réaction de la 2-bromo-5-méthylpyridine (0.172 g, 1 mmol), *N*-méthylbenzimidazole (0.264 g, 2 mmol) et AcOK (0.196 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **71** qui a été isolé avec un rendement de 31 % (0.069 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.80 (m, 1 H), 7.75 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H), 7.44 (m, 1 H), 7.32 (m, 2 H), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 4.30 (s, 3 H), 2.67 (s, 3 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 157.4, 150.5, 142.5, 137.2, 137.0, 123.2, 123.1, 122.4, 122.0, 121.7, 119.9, 109.8, 32.7, 24.5.

♦ **2-(6-Méthylpyridin-2-yl)-benzoxazole (72) :**

La réaction de la 2-bromo-5-méthylpyridine (0.172 g, 1 mmol), benzoxazole (0.238 g, 2 mmol) et Cs_2CO_3 (0.650 g, 2 mmol) à 150°C dans du DMF sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **72** qui a été isolé avec un rendement de 78 % (0.164 g).

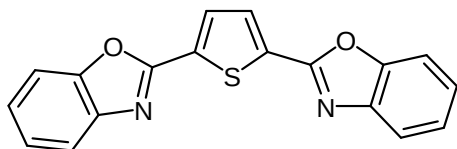
RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.80 (m, 1 H), 7.73 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 7.64 (m, 1 H), 7.37 (m, 2 H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 1 H), 2.70 (s, 3 H).

♦ **6,6'-Diméthyl-[2,2']bipyridinyl (73) :**

Ce composé a été obtenu comme produit secondaire pour les réactions avec la 2-bromo-5-méthylpyridine.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 8.19 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 7.70 (t, $J = 7.6$ Hz, 2 H), 7.16 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H), 2.64 (s, 6 H).

2. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec des dibromures d'aryle

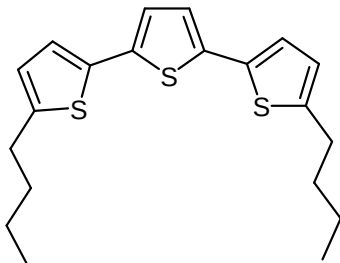
♦ **2,5-Di(benzoxazole)thiophène (74) :**

La réaction du 2,5-dibromothiophène (0.242 g, 1 mmol), benzoxazole (0.476 g, 4 mmol) et Cs_2CO_3 (1.300 g, 4 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **74** qui a été isolé avec un rendement de

51 % (0.162 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.98 (s, 2 H), 7.80 (m, 2 H), 7.60 (m, 2 H), 7.42 (m, 4 H).

♦ **5,5''-Dibutyl-[2,2';5',2'']terthiophène (75) :**

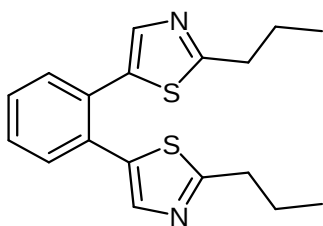


La réaction du 2,5-dibromothiophène (0.242 g, 1 mmol), 2-*n*butylthiophène (0.560 g, 4 mmol) et AcOK (0.392 g, 4 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **75** qui a été isolé avec un rendement de 53 % (0.191 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.01 (s, 4 H), 6.72 (s, 2 H), 2.84 (t, $J = 7.5$ Hz, 4 H), 1.72 (quint., $J = 7.4$ Hz, 4 H), 1.44 (sext., $J = 7.4$ Hz, 4 H), 1.00 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 145.7, 136.6, 135.1, 125.2, 123.9, 123.6, 34.2, 30.3, 22.7, 14.3. MS (EI) calculé pour $[\text{M}]^+$: m/z 360, trouvé 360.

Analyse élémentaire calculée pour : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{S}_3$: C, 66.61 ; H, 6.71. Trouvé: C, 66.45 ; H, 6.92.

♦ **1,2-Bis(2-propylthiazol-5-yl)-phényl (76) :**



La réaction du 1,2-dibromobenzène (0.236 g, 1 mmol), 2-*n*propylthiazole (0.508 g, 4 mmol) et AcOK (0.392 g, 4 mmol) à 150°C dans du DMAc sec (5 mL) en présence du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ (30.5 mg, 0.05 mmol), conduit au produit correspondant **76** qui a été isolé avec un rendement de 43% (0.141 g).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ 7.60-7.30 (m, 6 H), 2.93 (t, $J = 7.6$ Hz, 4 H), 1.81 (sext., $J = 7.6$ Hz, 4 H), 1.00 (t, $J = 7.6$ Hz, 6 H). RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ 172.3, 141.0, 135.6, 130.9, 128.5,

124.9, 35.3, 23.2, 13.5. HRMS (EI) calculé pour $[M]^+$: m/z 328.1068, trouvé 328.1083.

I. 1. 3. Synthèse des complexes

a. Préparation du complexe $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ [40]

Dans un tube de Schlenk de 40 ml sous argon, 182 mg (0.5 mmol) du dimère de chlorure d'allyle palladium : $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ sont ajoutés à 426 mg de dppb : 1,4-bis (diphénylphosphino) butane (1 mmol). Le complexe est dissout dans 10 mL de dichlorométhane anhydre, additionnés à l'aide d'une seringue et en effectuant de nombreux dégazages à l'argon. Le mélange est agité 20 minutes à l'aide d'un barreau magnétique à température ambiante, le solvant est évaporé sous vide, la poudre jaune est utilisée sans purification.

RMN ^{31}P (81 MHz, CDCl_3) δ = 19.3 (s)

b. Préparation des complexes du zinc(II) et cadmium(II)

Les complexes de zinc et cadmium bivalents ont été préparés selon le procédé suivant : 1mmole de chlorure métallique dissoute dans 10 ml d'éthanol a été ajoutée à 1 mmole de ligand dissous dans une solution d'éthanol .Le pH est ajusté à 8 à l'aide d'une solution de NaOH. Le mélange est maintenu sous reflux et chauffé à 60 °C sous agitation constante pendant 16 h. Le précipité est ensuite filtré et lavé successivement avec un mélange chloroforme-pentane et finalement séché sous rota-vapeur et sous vide. Les sels métalliques utilisés sont respectivement ZnCl_2 et CdCl_2 .

I. 1. 4. Préparation des solutions

a. Solution du ligand

Les solutions contenant le ligand à 10^{-3} M ont été préparées par dissolution des quantités appropriées de ce dernier dans le solvant.

b. Solution du métal

Les solutions à 10^{-3} M de zinc et cadmium ont été préparées en dissolvant les quantités nécessaires des sels correspondants (le chlorure de zinc et le chlorure de cadmium) dans l'éthanol.

c. Solution des complexes

Les solutions à 10^{-3} M de chaque complexe, utilisées pour les mesures de conductivité molaire, pour

l'enregistrement des spectres électroniques et les mesures électroniques, ont été préparées par dissolution d'une quantité adéquate du complexe à l'état solide dans le DMSO et /ou dans la DMF.

I. 2. Méthodes d'analyses

L'identification des ligands ainsi que l'étude des complexes correspondants sont généralement effectuées par l'utilisation simultanée des diverses méthodes analytiques et spectrales.

I. 2. 1. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires du carbone, de l'hydrogène, et de l'azote ont été réalisées sur un analyseur Thermo finnigan EA 1112, le système est géré par le logiciel Eager 300 à L'UMR 6226 CNRS –Université de Rennes 1. Les résultats sont fournis avec une précision $\pm 0,2 \%$.

I. 2. 2. Dosage du Chlore

Le chlore a été déterminé d'une manière générale par une méthode gravimétrique sous forme d'AgCl [41].

Les complexes du zinc et cadmium qui sont insolubles en milieux aqueux subissent une fusion alcaline avec le carbonate de sodium à 600°C. Le chlore libéré en solution aqueuse est précipité sous forme d'AgCl, en présence d'acide nitrique (pour éviter la précipitation de Ag_2CO_3 qui se forme en milieu neutre) puis dosé par gravimétrie.

I. 3. Techniques expérimentales de caractérisation

I. 3. 1. Analyse conductimétrique

- principe de la méthode

Les mesures de la conductivité nous renseignent sur la nature électrolytique des complexes. Les valeurs des conductivités molaires des complexes ont été déterminées en appliquant la relation suivante :

$$\Lambda_M = \delta / C_M$$

Où Λ_M : Conductivité molaire exprimée en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mole}^{-1}$.

δ : Conductivité spécifique exprimée en Ω^{-1} . (mesure affichée sur le conductimètre).

C_M : Concentration molaire exprimée en $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Comme la concentration des complexes dissous dans le DMF est prise égale à 10^{-3} M, la relation précédente devient :

$$\Lambda_M = \delta / 10^{-6}$$

- **Appareillage**

Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre de type Tacussel CD 810 à une température égale à 25°C, la constante de la cellule K est égale à 0,98.

Comme les complexes sont solubles dans la N, N, diméthylformamide (DMF), les mesures ont été prises pour des solutions de concentration égale à 10^{-3} M dans ce solvant.

I. 3. 2. Spectrométrie infrarouge (IR)

Le phénomène d'absorption dans le domaine infrarouge est lié aux vibrations internes de la molécule. Les transitions énergétiques se font entre les niveaux d'énergie de rotation des molécules qui apparaissent dans l'IR-lointain de 500 à 40 cm^{-1} ou entre les niveaux de vibration dans l'infrarouge de 10000 à 500 cm^{-1} [35].

La spectroscopie IR joue un rôle important dans la détermination des structures des complexes en identifiant les fonctions formelles par l'étude de modes de vibration de celles-ci [36].

La disparition, le déplacement des bandes des différents groupements du ligand dans le spectre IR du complexe et l'apparition de nouvelles bandes nous conduisent à la détermination de la structure du complexe.

Dans notre étude, les spectres infrarouges ont été réalisés avec un spectromètre Brücker IFS28 dans le domaine allant de 4000 à 400 cm^{-1} au Laboratoire de Catalyse et Organometalliques de L'UMR 6226 CNRS-Université de Rennes, France.

Les échantillons sont préparés et analysés en dispersion dans le KBr sous forme de pastilles. Le calibrage de l'appareil a été réalisé au moyen d'un film de polystyrène.

I. 3. 3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone sont très utilisées dans l'étude des structures des molécules organiques. Elles permettent la vérification du type et le nombre de

protons et carbones existants dans les groupements qui forment la molécule, ainsi elle confirme l'étude par IR.

Chaque type d'hydrogène et carbone est caractérisé par un déplacement chimique δ (en ppm). Ce dernier est provoqué par la variation de la densité électronique due à l'environnement du proton et du carbone dans la molécule.

Dans notre étude de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone, le TMS (tétraméthylsilane) (Me_4Si) est utilisé comme référence pour le calcul des déplacements chimiques δ . Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{13}C des complexes et des ligands dans le DMSO et CDCl_3 ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AM 300 et DPX 200 au Laboratoire de Catalyse et Organometalliques de L'UMR 6226 CNRS-Université de Rennes, France.

I. 3. 4. Spectrométrie électronique d'absorption

La spectrométrie UV-Visible nous renseigne sur le mode de coordination de l'ion central avec le ligand. Cette spectroscopie est liée à l'excitation des électrons d'un niveau énergétique à un autre. Par conséquent, chaque composé de structure électronique particulière présente une absorption caractéristique qui nous conduit éventuellement à la structure recherchée.

Les spectres UV-Visible ont été enregistrés en solution à l'aide d'un spectromètre UV-Visible Carry 5000 dans la DMF au Laboratoire de Catalyse et Organometalliques de L'UMR 6226 CNRS-Université de Rennes, France.

I. 3. 5. Points de fusion

Les points de fusion des ligands et des complexes ont été mesurés en tubes capillaires au moyen d'un appareil digital de type Buchi 512 et de SM P3 respectivement, au Laboratoire de Catalyse et Organometalliques de L'UMR 6226 CNRS-Université de Rennes, France.

I. 4. Techniques électrochimiques utilisées

Les méthodes utilisées pour étudier le comportement électrochimique des complexes sont la voltamétrie cyclique et la coulométrie.

I. 4. 1. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est un type particulier de mesure électrochimique potentiodynamique [37]. Elle permet en effet de :

- Situer qualitativement les différents processus électrochimiques qui peuvent se produire dans une zone de potentiel.
- Donner une valeur approximative du potentiel standard des couples Red /Ox qui interviennent et d'apprécier leur degré de réversibilité [38].

a. Principe de la méthode

La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail de surface constante, un balayage en potentiel qui varie linéairement avec le temps par rapport à une électrode de référence et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimique [39].

En tenant compte des variations linéaires du potentiel avec le temps, le potentiel à un instant donné est :

$$E(t) = E_i + v.t$$

Où :

E_i : potentiel initial (volt).

v : vitesse de balayage (volt/seconde).

t : temps écoulé à partir du début du balayage (seconde).

La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel appliqué est appelée voltamogramme.

Selon la nature chimique de l'électrode, la composition de l'électrolyte et le domaine de potentiel exploré, on distingue deux types de voltamogrammes :

- Des voltamogrammes simples présentant un seul pic dans la partie cathodique et un pic dans la partie anodique.
- Des voltamogrammes complexes présentant plusieurs pics ou épaulements dans les deux parties anodique et cathodique

La forme des voltamogrammes donne une vue d'ensemble des processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode. Lorsqu'il s'agit d'un processus réversible, on observe lors d'un balayage cathodique (aller) un pic de courant correspondant à la réduction de l'espèce en solution et lors d'un balayage anodique (retour) un pic correspondant à la réoxydation du produit de réduction.

L'allure d'un voltamogramme simple est représentée dans la figure 3.

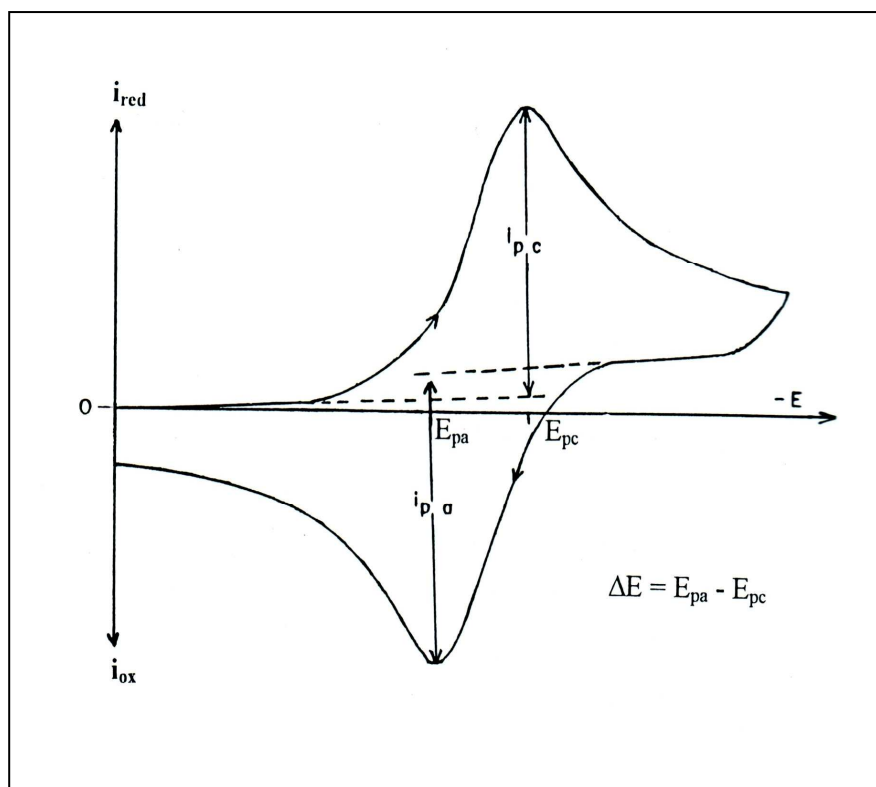


Figure 3 : Courbe type d'un voltamogramme

b. Conditions opératoires.

Toute étude électrochimique nécessite que le milieu formé par le solvant et l'électrolyte support, présente un domaine d'électroactivité le plus large possible et une bonne conductivité.

- Le solvant

Pour réaliser une étude électrochimique, le solvant doit solubiliser les espèces électroactives et le sel support, et doit être fortement dissociant (constante diélectrique et moment dipolaire élevés). La N, N, diméthylformamide (DMF) a été choisi comme solvant car il solubilise bien les composés étudiés [40].

- Electrolyte support

L'électrolyte support doit être assez soluble dans le solvant d'étude pour assurer une bonne conductibilité à une concentration plus élevée que celle des réactifs et ce, pour éviter l'apparition d'un courant de migration.

Le tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) a été choisi comme électrolyte support car il est soluble dans le DMF et possède un domaine d'électroactivité assez large [41].

- Dispositif expérimental

Les mesures de voltamétrie cyclique ont été effectuées au laboratoire de, Catalyse et Organometalliques de L'UMR 6226 CNRS-Université de Rennes, France avec un potentiostat de type EDAQ, PGP362, aux bornes duquel les trois électrodes sont connectées. Cet appareil est piloté par un micro-ordinateur permettant l'enregistrement des voltamogrammes. Ces derniers ont été traités, en utilisant le logiciel Echem.

La cellule d'électrolyse est munie de trois électrodes :

- * L'électrode de travail est une plaque de platine, décapée après chaque analyse.
- * L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine.
- * L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl (ECS). Elle est séparée de la solution d'essai par un pont rempli avec une solution constituée du solvant et de l'électrolyte support, et ce pour éviter la diffusion de la solution aqueuse vers la solution de travail.

Pour réaliser les mesures, la solution est dégazée avant (au moins pendant 10 mn) et au cours de l'expérience, à l'aide du gaz inerte (l'azote).

I. 4. 2. Coulométrie potentiostatique

a. Principe

La coulométrie est une méthode d'électrolyse totale qui permet de déterminer le nombre d'électrons échangés par mole lors de la réduction ou l'oxydation électrochimique d'une espèce électroactive en solution.

On réalise la coulométrie en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail.

Pour les études expérimentales, on impose généralement le potentiel. Le choix de ce dernier nécessite la connaissance du voltamogramme caractéristique de l'espèce à étudier.

Afin d'avoir un rendement de 100 %, le potentiel imposé est choisi au début du pic correspondant à l'espèce électroactive.

L'agitation doit être efficace et le volume de la solution le plus faible possible.

La quantité d'électricité Q , nécessaire à la réaction électrochimique, est déterminée en enregistrant la variation de l'intensité d'électrolyse en fonction du temps.

La relation, ci-dessous, relie la quantité d'électricité Q au courant instantané et à la durée d'électrolyse.

$$Q = \int_0^t I(t) \cdot dt$$

La quantité d'électricité consommée par l'électrolyse est déterminée à partir de la courbe

$I = f(t)$, par intégration graphique ou par un intégrateur électronique.

Le nombre d'électrons n , échangés par molécule, au cours de la réaction, est déterminé en appliquant la loi de Faraday :

$$n = (M \cdot Q / m \cdot F) = (M / m \cdot F) \cdot I \cdot t$$

Où

M : masse molaire de l'espèce électroactive considérée ;

m : masse de l'espèce électroactive introduite dans la solution .

b. Conditions opératoires

Les mesures coulométriques ont été effectuées en utilisant un filet cylindrique de platine comme électrode de travail. La contre électrode, l'électrode de référence, le gaz inerte, le solvant et l'électrolyte support sont les mêmes que ceux utilisés pour les mesures voltamétriques.

Chapitre III

Préparation et comportement électrochimique des complexes de cadmium (II) et de zinc (II) avec quelques ligands hétérocycliques synthétisés en une étape catalysée par des complexes du palladium

II. 1. Conditions optimales pour la synthèse de ligands hétérocycliques en une étape par catalyse au palladium

L'utilisation en chimie de catalyseurs à base de métaux de transition a révolutionné la synthèse organique classique en permettant d'élaborer de nouvelles voies de synthèse plus propres grâce à la haute sélectivité des réactions. Ainsi, la formation de liaisons C–C et C-hétéroatome mettant en jeu des réactions catalysées par les métaux de transition constitue un outil remarquable pour la préparation de molécules complexes destinées à différents domaines d'applications, comme la pharmacie, l'agrochimie, la parfumerie, la chimie des polymères, la préparation de matériaux [49]. Ces méthodes de couplage permettent également l'accès à des ligands polydentates en une étape.

Les métaux couramment employés pour ces transformations sont le palladium, le nickel, le ruthénium ou le cuivre. Le palladium est le plus utilisé et l'association de ce métal avec des ligands permet de former des complexes susceptibles d'agir comme des catalyseurs très efficaces. Les réactions catalysées par ces complexes, très peu connues il y a trente ans, occupent aujourd'hui une place majeure tant dans la recherche fondamentale que dans les applications industrielles. Elles couvrent un large domaine étant donné la compatibilité du palladium avec de nombreuses fonctionnalités évitant des étapes souvent coûteuses de protection et de déprotection.

Un des principaux défis actuel pour la formation de liaisons carbone-carbone est le couplage sélectif d'alcènes, d'arènes ou d'hétérocycles *via* l'activation d'une liaison C-H avec des halogénures d'aryle. Cependant ces liaisons C-H sp^2 ou sp^3 sont souvent inertes et leur activation est nécessaire. De plus la présence de plusieurs liaisons C-H conduit souvent à la formation de mélanges de produits. L'activation sélective de liaisons C-H inertes par un catalyseur suivi de la fonctionnalisation de l'atome de carbone est donc un défi important pour la transformation d'arènes ou d'hétérocycles avec économie d'atomes. Cette nouvelle méthode de synthèse devrait permettre l'accès en une seule étape à de nombreux ligands polydentates utiles en chimie de coordination.

Il est important de noter que cette réaction de couplage présente l'avantage de ne pas conduire à la formation d'un sel métallique comme sous produit. De plus il n'est pas nécessaire de préparer le composé organométallique. Elle est donc plus intéressante d'un point de vue environnemental que les réactions de couplage croisé de type Negishi [32], Suzuki [33] ou Stille [34]. C'est pour ces diverses raisons que nous avons décidé de mettre au point des conditions opératoires permettant d'effectuer ce type de couplages de manière économique (diminution de la quantité de catalyseur)

tout en utilisant des ligands et précurseurs de palladium commerciaux. Nous avons pris comme substrat test le benzoxazole qui présente l'avantage de ne pouvoir conduire qu'à un seul produit de couplage. Sa réactivité vis à vis de divers bromures d'aryles *para*-, *mé*ta- ou *ortho*-substitués a été étudiée. Ensuite cette réaction a été étendue à divers bromures d'hétéroaryle. Les produits de couplage entre le benzoxazole et les bromures d'hétéroaryle devraient conduire à des ligands bidentates en une seule étape avec seulement élimination de HBr comme sous produit, ce qui rend cette méthode particulièrement attractive.

Le but de l'activation C-H des hétéroaryles est de remplacer cet hydrogène par une nouvelle fonction, en créant une nouvelle liaison C-C ou C-hétéroatome. Même si l'arylation directe *via* l'activation d'une liaison C-H d'un composé hétéroarylé reste très délicate en conduisant souvent à des mélanges d'isomères ou à de faibles rendements, elle est une réaction d'avenir car, lorsqu'elle conduit à des résultats satisfaisants, elle est très facilement « industrialisable », les conditions de solvant, base, température ainsi que les réactifs utilisés étant en général satisfaisants pour une application à grande échelle. La présence de l'hétéroatome sur le cycle favorise souvent une activation relativement sélective d'une liaison C-H. Malgré tout, cette réaction reste thermodynamiquement défavorable chimiquement ($E_{\text{C-H}} = 410 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{\text{C-C}} = 348 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Notre objectif est de favoriser la création de la liaison C-C en diminuant voir éliminant la formation des produits secondaires. Différents paramètres peuvent influencer la sélectivité de cette réaction : le type de solvant utilisé, la température, la base, le solvant et enfin le catalyseur.

Un assez grand nombre de conditions de couplage d'halogénures d'aryles avec des hétéroaromatiques ont été décrites dans la littérature [32-34]. Cette réaction nécessite souvent une température élevée (supérieur à 100 °C), un solvant le plus souvent polaire, une base (K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , KOAc, *t*-BuOK, CsOPiv), un catalyseur métallique (Pd, Ru, Rh).

La première partie de notre travail a consisté à déterminer les conditions optimales pour effectuer cette réaction. En effet, lors de l'arylation de composés hétéroarylés par un halogénure d'aryle, nous avons observé la formation de produits secondaires : l'homocouplage, halogénures d'aryle.

1. a. Couplages direct de dérivés de l'oxazole avec des halogénures d'aryle :

Ligands monodentates

Dans la littérature seuls quelques exemples de réactions de couplage direct via activation d'une liaison C-H entre des dérivés de l'oxazole et des halogénures d'aryle ont été décrits. En fait, la méthode classique pour effectuer ces réactions consiste à utiliser un halogénure d'aryle avec un dérivé organométallique de l'oxazole pour faire des couplage de type Negishi[50], Stille[51] ou Suzuki [52]. Cependant, ces réactions nécessitent la préparation préalable des dérivés organométalliques de l'oxazole (Schéma 2) [53] et conduisent à des sous-produits organométalliques (MX).

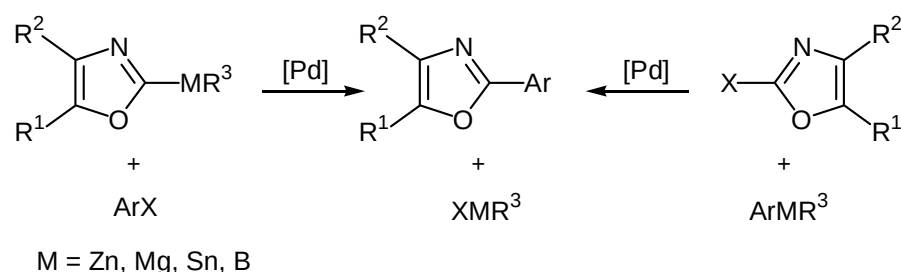


Schéma 2

De ce fait, il paraît très intéressant de trouver les conditions opératoires qui permettent d'obtenir ces aryloxazoles par couplage direct des oxazoles via une activation de la liaison C-H. En effet, le couplage direct des dérivés de l'oxazole avec des halogénures d'aryle par le processus activation / fonctionnalisation de la liaison C-H des oxazoles (Schéma 3) en présence d'une faible quantité de catalyseur est une procédure économique et, d'un point de vue environnemental, attractive pour la préparation de ces composés [54].

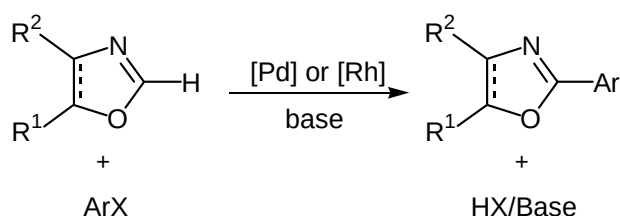


Schéma 3 :

Depuis quelques années des résultats intéressants de couplages directs de dérivés de l'oxazole avec des halogénures d'aryle *via* l'activation / fonctionnalisation de liaisons C-H ont été décrits [55-58].

La plupart des résultats de la littérature utilisent 5 mol % d'un sel de palladium comme catalyseur ou du palladium associé à des ligands monodentates. A notre connaissance, les premiers couplages effectués par arylation directe via activation de la liaison C-H de l'oxazole et du benzoxazole ont été décrits par Ohta et coll. en 1992[55a]. En utilisant 5% de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme catalyseur et KOAc comme base, ils ont obtenu des rendements en produits de couplage allant de 52 à 83% (Schéma 4a et 4b) [55a]. Ils ont observé une 5-arylation sélective de l'oxazole (Schéma 4a). En utilisant la même procédure, le benzoxazole a conduit aux 2-arylbenzoxazole avec de bon rendement en présence de trois chloropyrazines (Schéma 4b). Cependant cette procédure n'a été testée qu'avec des chloropyrazines et n'a pas été étendue à des iodures, bromures ou chlorures d'aryle fonctionnels.

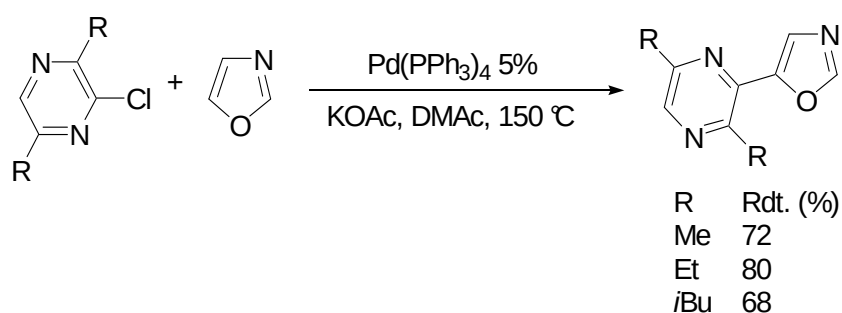


Schéma 4a :

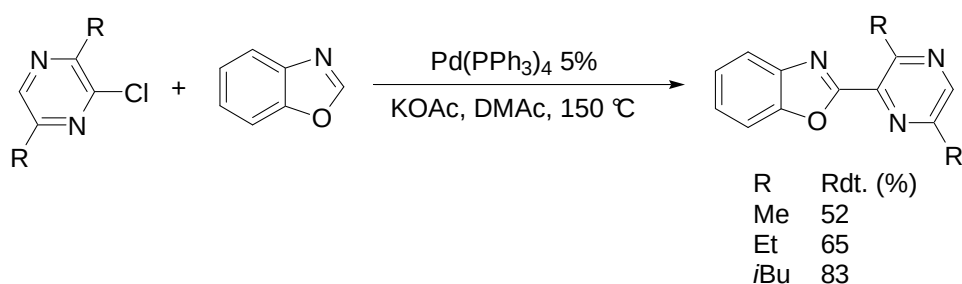


Schéma 4b:

Quelques années plus tard, en 1998, Miura a décrit l'arylation du benzoxazole avec des halogénures d'aryles [55b]. Les réactions de couplage du 2-phényloxazole avec le bromo- et l'iodobenzène en utilisant Cs_2CO_3 ou K_2CO_3 comme bases dans la DMF et 5 mol% de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ associé à PPh_3 conduisent au 2,5-diphényloxazole avec de bons rendements. En utilisant des conditions opératoires similaires en présence du benzoxazole, le produit de 2-phénylation a été obtenu avec un rendement de 95% à partir de l'iodobenzène et 58% avec le bromobenzène (Schéma 5) [55b]. Dans ce cas également, l'extension à d'autres halogénures d'aryle n'a pas été testée.

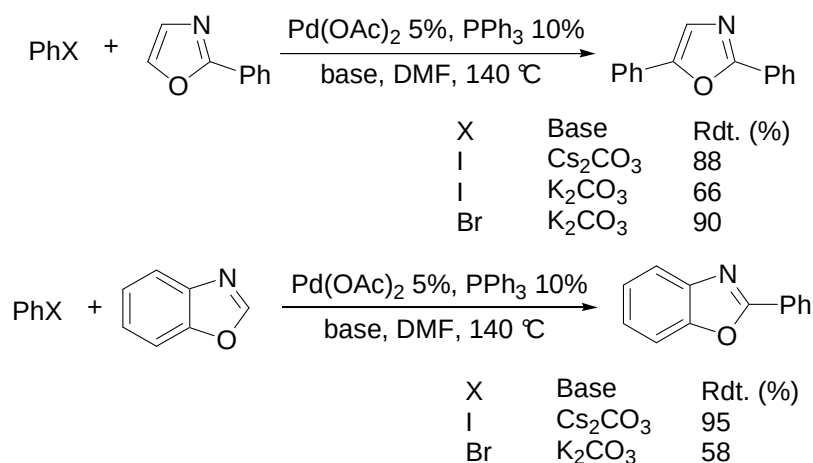


Schéma 5

Des résultats de couplage intéressants du benzoxazole avec des bromures d'aryle fonctionnels *via* l'activation de la liaison C–H ont été décrits. Par exemple, Tamagnan et ses collaborateurs ont réalisé la réaction de couplage du benzoxazole avec des bromoanilines et le 2,4-dimethoxybromobenzène en utilisant 5 mol % de Pd(OAc)₂ associé au ligand P(tBu)₃ comme catalyseur en présence de CuBr comme co-catalyseur. Après 1 heure à 150 °C ils obtiennent les 2-arylbenzoxazoles avec de bons rendements (Schéma 6) [56a].

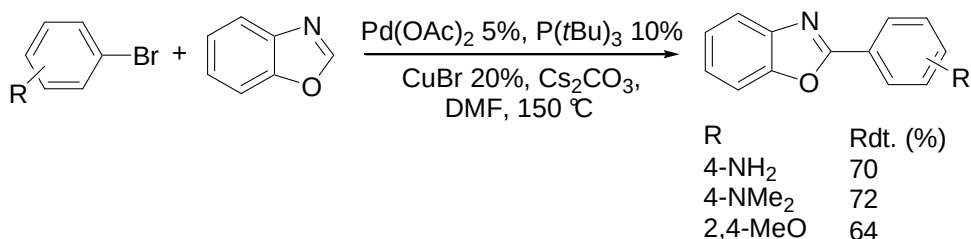
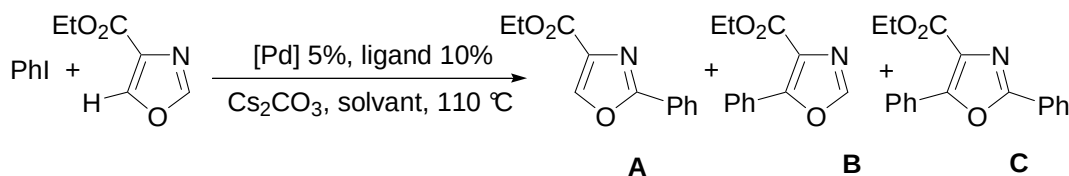


Schéma 6

L'influence de plusieurs paramètres de la réaction sur la régiosélectivité du couplage avec l'oxazole a été étudiée par Hoarau et coll. (Schéma 7) [56b]. Premièrement ils ont observé que, en utilisant Pd(OAc)₂ associé à PPh₃ dans le dioxane, un mélange des oxazoles 2- et 5-arylés ainsi que l'oxazole 2,5-diarylé étaient obtenus dans un rapport 30:12:17. Par contre lorsque la réaction est effectuée dans la DMF ou en absence de ligand, la réaction est sélective en faveur de la 2-arylation, cependant des rendements moyens de 40 à 46% ont été obtenus. Le ligand riche en électrons et encombré PCy₃, le ligand de Buchwald P(Cy)₂(biphényl) ainsi que le 1,3-bis-(mesitylimidazolyl)carbene conduisent à des rendements plus élevés. Finalement les meilleures conditions pour obtenir sélectivement le 2-phényloxazole avec de bons rendements semblent être

$\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{oTol})_2$ comme catalyseur, et le toluène comme solvant. Cependant ici également l'étendue de cette réaction par exemple en présence de bromures d'aryle ou d'iodures d'aryle fonctionnalisés n'a pas été étudiée.



[Pd]	Ligand	Solvant	Rdt. (%)	
			Sélectivité	A:B:C
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3	Dioxane	30:12:17	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3	DMF	40:0:0	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	-	Dioxane	46:0:0	
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	-	NMP	41:0:0	
Pd/C	-	NMP	0:0:0	
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	-	Toluène	20:2:6	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{P}(\text{oTol})_3$	Dioxane	37:10:16	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{P}(\text{Cy})_3$	Dioxane	41:0:16	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{P}(\text{Cy})_2(\text{biphényl})$	Dioxane	69:0:0	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	carbène*	Dioxane	88:0:11	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	PPh_3	Toluène	36:0:18	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{P}(\text{oTol})_3$	Toluène	86:0:0	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$\text{P}(\text{Cy})_2(\text{biphényl})$	Toluène	67:0:15	
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	carbène*	Toluène	38:0:0	

*carbène = 1,3-bis-(mesitylimidazolyl)carbène

Schéma 7

L'arylation d'une oxazolopyridine à basse température a été décrite récemment. Plusieurs conditions opératoires ont été testées (Schéma 8) [56c]. Premièrement ils ont observé qu'un rendement de 68% pour l'addition de l'iodobenzène avec le dérivé oxazolopyridine pouvait être obtenu à 30 °C en utilisant $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5%) / PPh_3 (20%), Cs_2CO_3 et DMF comme conditions opératoires. Ils ont ensuite optimisé les conditions et le meilleur solvant s'est révélé être l'acétone (rendement 72%). Un bon rendement de 76% a été obtenu en utilisant $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ comme catalyseur. Le ligand bidentate encombré dppf a conduit à un rendement inférieur (52%) alors que l'utilisation des ligands $\text{P}(\text{Cy})_3$ ou $\text{P}(\text{oTol})_3$ n'a pas conduit à la formation de produit. Ils ont également observé que l'addition de CuI dans le milieu réactionnel a un effet néfaste pour la réaction. Ils ont ensuite utilisé leurs conditions opératoire $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5%) / PPh_3 (20%), Cs_2CO_3 et acétone à 30 °C pour la réaction en présence d'autres iodures d'aryle, du bromobenzène et de la 2-chloropyridine. Les oxazolopyridine 2-arylées ont été obtenues avec des rendements de 33-74% (Schéma 9). On peut noter que des rendements moyens de 52 et 39% ont été obtenus en présence

du bromobenzène et de la 2-chloropyridine, indiquant que ces conditions opératoires ne sont pas appropriées pour ce type de substrats.

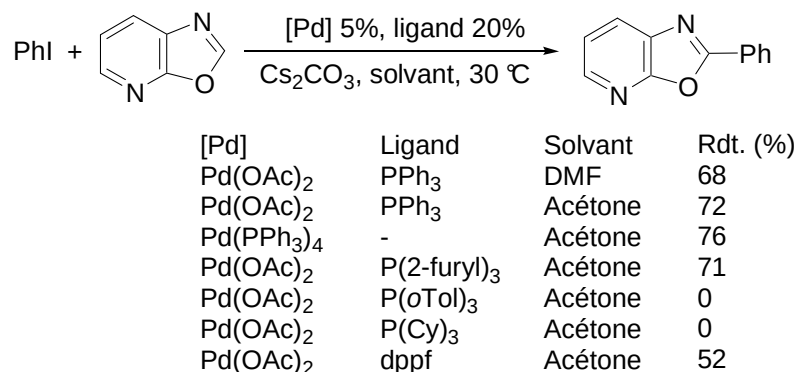


Schéma 8

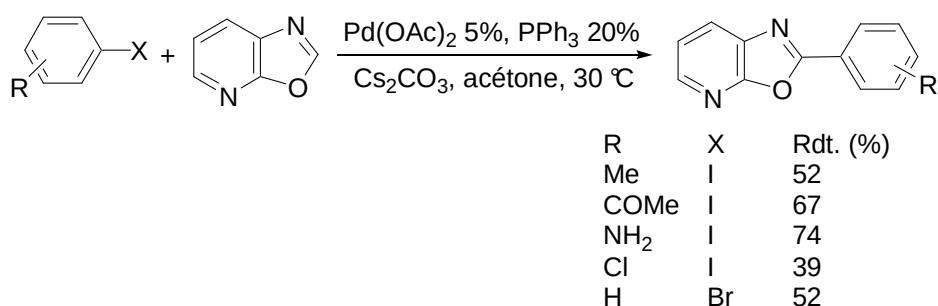


Schéma 9

Finalement, une procédure permettant d'effectuer cette réaction en absence de base et sans ligand mais en utilisant du CuI comme co-catalyseur pour l'arylation de l'oxazole à été développée par Bellina et Rossi[57]. Cependant, en utilisant cette procédure, le 4-iodoanisole, substrat assez réactif, ne conduit au produit de couplage qu'avec un rendement faible (Schéma 10).

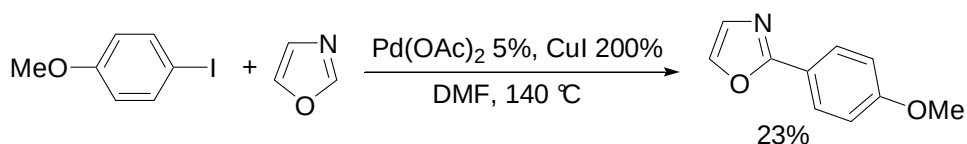


Schéma 10

En résumé l'oxazole peut être arylé directement en position 2 ou 5 via une réaction d'activation C-H. La position 2 semble être la plus réactive. Le benzoxazole conduit seulement au composé de 2-arylation. En général 5% de catalyseur ont été utilisés en présence de K₂CO₃ ou Cs₂CO₃ comme bases. La réaction en absence de base a également été décrite, mais 2 eq. de CuI ont été ajouté à la réaction. La source de palladium est en général Pd(OAc)₂, cependant Pd₂(dba)₃ et Pd(PPh₃)₄ ont

également été utilisées avec succès. Dans la plupart des cas ces réactions ont été effectuées en présence de ligands monophosphines telles que PPh_3 , $\text{P}(t\text{Bu})_3$, PCy_3 , $\text{P}(o\text{Tol})_3$ ou $\text{P}(2\text{-furyl})_3$, mais on note également l'utilisation de la diphosphine dppf ainsi que d'un carbène. A température élevée les ligands riches en électrons et encombrés semblent conduire à de meilleurs rendements qu'avec PPh_3 . Par contre, à basse température PPh_3 semble être un ligand plus favorable. Dans la plupart des cas, des iodures d'aryle ont été utilisés. Des exemples d'arylation avec des bromures d'aryle et même de rares exemples avec des chlorures d'aryle ont également été décrits. Cependant, l'influence des substituents sur les halogénures d'aryle ainsi que la réactivité des halogénures d'hétéroaryle pour ce couplage a été peu étudiée. L'extension de cette réaction à des halogénures d'aryle fonctionnels ainsi qu'à des hétéroaryles serait donc intéressante pour avoir un accès direct à des ligands polydentates.

1. b. Couplage direct du benzoxazole avec des bromures et chlorures d'aryle :

Ligands bidentates

Les ligands monophosphine comme PPh_3 , PCy_3 , PtBu_3 ou butyldi-1-adamantylphosphine associés au palladium ont été utilisés avec succès pour le couplage direct des dérivés des hétéroaromatiques avec des halogénures d'aryles ou triflates, [59-64]. Les ligands phosphine bi-ou polydentates ont également démontré leur intérêt [65-66]. Dans la littérature, la plupart des réactions de couplage de dérivés d'hétéroaryles avec des halogénures d'aryle ont été effectuées à température élevée (120-150°C) [59]. A ces températures, il se produit généralement une décomposition rapide du complexe de palladium associé à la monophosphine. Dans certains cas, l'utilisation de ligands, bi-ou polydentates semble améliorer la stabilité et la longévité du catalyseur. Par conséquent, des rendements en produits de couplage plus élevés peuvent être attendus avec ce type de catalyseur. Pour cette raison, nous avons employé le palladium associé à un ligand bidentate - la dppb - comme catalyseur.

De ce fait, la mise en place d'une méthode efficace et sélective utilisant un catalyseur stable à l'air et des rapports substrat/catalyseur élevés pour le couplage de ces substrats et plus particulièrement des halogénures d'aryle fonctionnels ou des hétéroaryles pouvant donner un accès simple à des ligands polydentates représente un défi important.

La plupart des réactions de couplage de dérivés des hétéroaryles avec les bromures d'aryle via activation de la liaison C-H ont été réalisées à des températures allant de 140 à 150 °C. Quelques réactions avec l'iodure d'aryles ont été effectuées à 30 °C, en raison de leur addition oxydante au palladium très facile [56c]. Cependant ces substrats sont généralement chers et l'utilisation des bromures ou des chlorures est plus intéressante du point de vue économie d'atomes, environnemental, ainsi que pour leur disponibilité et coût, mais leur activation requiert des températures de réaction plus élevée. Il est bien connu que, à des températures élevées, il y a décomposition rapide du complexe du palladium lorsqu'il est associé à des monophosphines. Dans le but de trouver des catalyseurs plus efficace pour le couplage de ces réactifs, nous avons préparé le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$ [40]. L'idée était que des espèces intermédiaires du palladium(0) doivent être protégées par la coordination de ligands contre les processus de décomposition qui se produisent en raison de l'absence de ligands sur le métal en conduisant à la formation de colloïdes du palladium et en ensuite à du «palladium black» inactif en catalyse. La présence du ligand bidentate dppb sur le palladium pourrait réduire également l'empoisonnement du catalyseur du à la présence de composés hétéroaromatiques lors de ces réactions.

1. c. Couplages directs de dérivés d'hétéroaromatiques avec des halogénures d'hétéroaryles : Ligands polydentates

Les réactions de couplage de Suzuki, Stille ou Negishi, catalysées par le palladium entre les 2-halohétéroarènes et des dérivés organométalliques des thiophènes, furanes, thiazoles, oxazoles ou pyridines, sont parmi les principales méthodes employées pour la synthèse de ces composés [53, 66-69]. Cependant, ces réactions nécessitent la préparation préalable des dérivés organométalliques des hétéroaromatiques (Schéma 11), et conduisent à des sous-produits de sels métalliques (MX). Ce type de réaction n'est donc pas attractif d'un point de vue environnement en raison de la pollution engendrée.

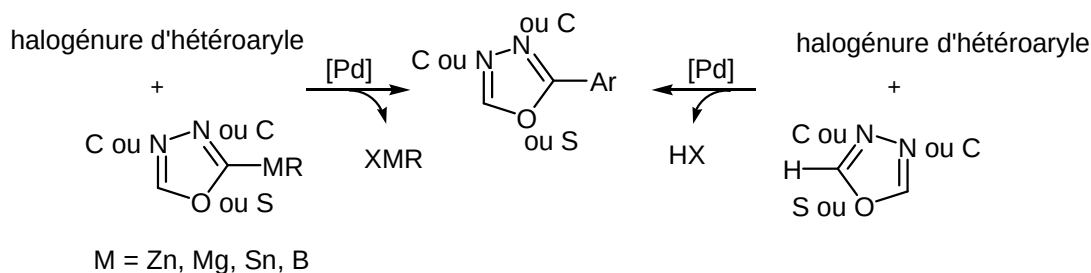


Schéma 11

Depuis quelques années, des résultats intéressants de couplages directs de dérivés d'hétéroaromatiques avec des halogénures d'aryle *via* l'activation / fonctionnalisation de liaisons C–H ont été décrits. Il est important de noter que cette réaction présente l'avantage de ne pas avoir à préparer de composé organométallique. De plus, cette réaction produit uniquement HX comme sous-produit. Elle est donc très intéressante en termes d'économie d'atome. Elle est par conséquent plus intéressante d'un point de vue environnemental que les réactions de couplage classiques [32-34]. Ce type de couplage serait une voie économique et, d'un point de vue environnemental, attractif pour la préparation des ligands bi-ou polydentates [59]. Toutefois, la plupart des résultats décrits à ce jour, pour cette réaction, ont été obtenus pour le couplage des hétéroaromatiques avec les halogénures d'aryles [59]. Les 2-halohétéroarènes sont des composés peu utilisés dans ces réactions de couplage [60-63]. Dans la littérature, seuls quelques exemples ont été décrits avec ces substrats. Par exemple, l'hétéroarylation directe du 5-bromo-2-furaldéhyde *via* l'activation d'une liaison C-H du 2-furaldéhyde a été décrite par McClure et ses collaborateurs. Le produit de couplage est obtenu avec un rendement de 64% en utilisant PdCl_2 associé à PCy_3 comme catalyseur (Schéma 12)[60].

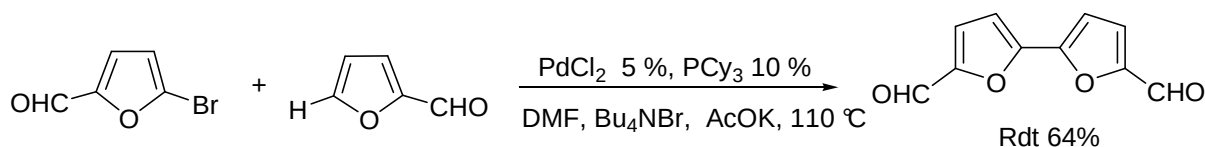


Schéma 12

La réaction de couplage de l'oxazolopyridine avec la 2-chloropyridine en utilisant $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ comme catalyseur conduit à la 2-pyridin-2-yloxazolopyridine correspondante avec un rendement de 33% (Schéma 13) [61a].

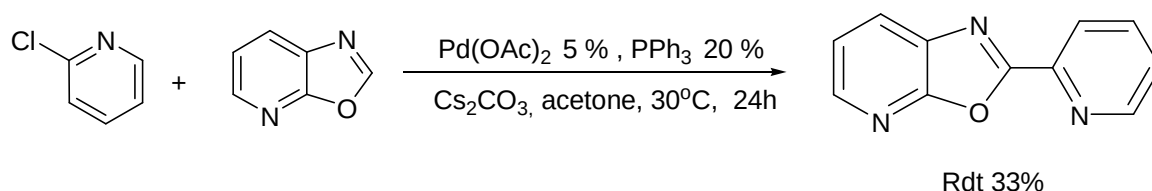


Schéma 13

Récemment, cette réaction de couplage a été améliorée par Daugulis et Chiong. En utilisant des ligands phosphine riches en électrons comme la *n*butyldi-1-adamantylphosphine, ils obtiennent le produit de couplage désiré avec un rendement de 67% (Schéma 14) [61b].

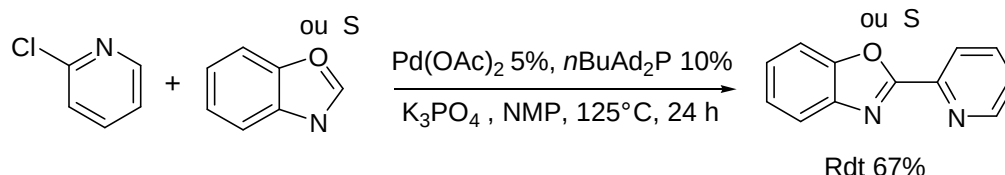


Schéma 14

La réaction de couplage entre le 2-bromothiophène et l'indolizine qui conduit au 3-thiophèn-2-ylindolizine avec un rendement de 55% a été également décrite [62]. Trois exemples de la 5-hétéroarylation directe des imidazoles via une activation de liaison C-H ont été rapportés[63]. La réaction de couplage entre le 1,2-diméthyl-1H-imidazole et le 2-bromothiazole a été réalisée avec succès par Miura et ses collaborateurs. En utilisant $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ comme catalyseur, ils obtiennent le composé souhaité avec un rendement de 41% (Schéma 15) [63a].

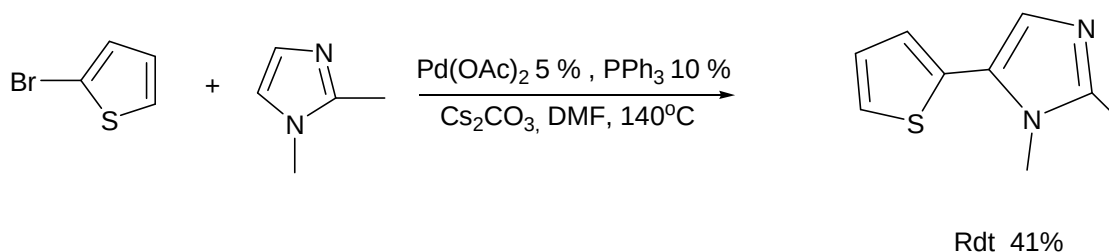


Schéma 15

En utilisant des conditions opératoires similaires en présence d'imidazolopyrimidine, le produit de couplage a été obtenu avec un rendement de 55% à partir de la 2-bromopyridine (Schéma 16)[63a].

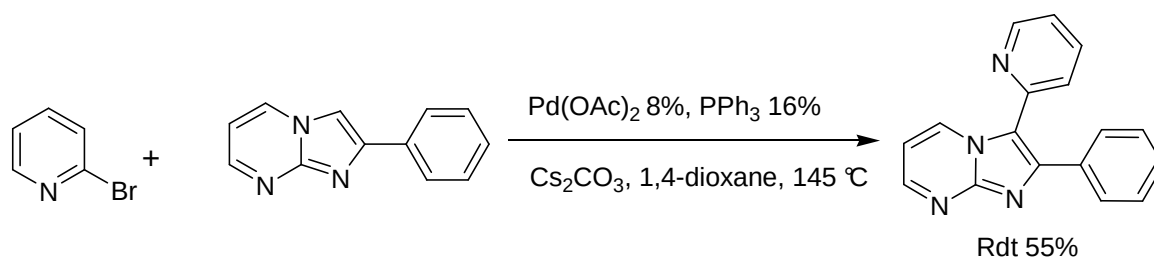


Schéma 16

Enfin, l'arylation directe d'une purine en position 8 a été décrite par Hocek et ses collaborateurs [63b]. Pour cette réaction, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ a été utilisé comme catalyseur, Cs_2CO_3 comme base et CuI comme co-catalyseur. Bien que les conditions de réaction soient assez sévères (160 °C), la réaction de couplage avec la 2-iodopyridine donne régiosélectivement le produit souhaité avec un rendement de 42% (Schéma 17).

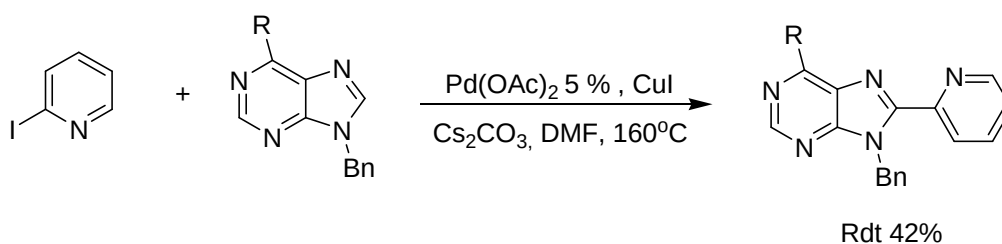


Schéma 17

En résumé, seules quelques synthèses de ligands par activation de la liaison C-H des hétéroaromatiques catalysées par le palladium, suivies d'une hétéroarylation, ont été décrites. La généralisation de cette réaction à une plus grande diversité d'hétéroaromatiques est donc souhaitable.

II. 2. Synthèse, analyse et caractérisation des ligands hétérocycliques

Les ligands hétérocycliques mono- bi-ou polydentates ont été synthétisés par catalyse au palladium via les réactions de Negishi, Suzuki, de Stille [70] ou plus récemment par activation de liaisons C-H. Dans ce chapitre, nous avons développé cette dernière méthode, l'activation directe de la liaison C-H des hétéroaromatiques, en utilisant des bromures d'hétéroaryles. Une variété d'hétéroaromatiques tels que les furanes, thiophènes, pyridines, thiazoles ou des dérivés d'oxazole ont été utilisés permettant l'accès en une seule étape à de nombreux ligands hétérocycliques mono- bi- ou tridentates (Schéma 18).

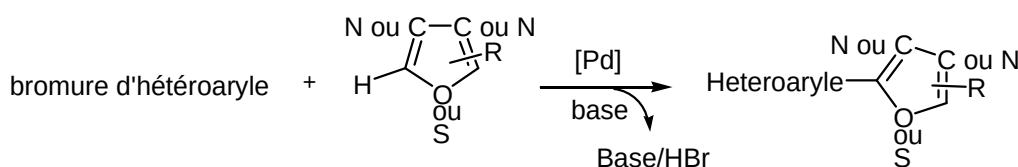


Schéma 18

II. 2. 2. Analyse et caractérisation des ligands

La formation des ligands a été suivie par CPG et caractérisés par RMN du proton et du carbone, ainsi que l'analyse élémentaire. (Se référer à la partie expérimentale) sauf pour les molécules déjà décrites dans la littérature, uniquement la RMN du proton a été présentée.

Les ligands obtenus sont solubles dans les solvants organiques usuels.

II.3. Résultats et discussion

a. Ligand dérivé de l'oxazole avec un bromure d'aryle :

L'arylation de l'oxazole peut conduire aux composés 2- ou 5-arylés. Avec notre système catalytique, une 2-arylation sélective de l'oxazole avec le 4-*t*-butylbromobenzène pour former **34** avec un rendement de 69% à été obtenue (Schéma 19). En utilisant ces conditions, la 5-arylation n'a pas été observée. Une 2-arylation sélective de l'oxazole déjà été observée dans la littérature, mais était limitée aux iodures d'aryle qui sont relativement chers. Avec l'iodoanisole, en absence de base et de ligand, ou avec de l'iodobenzène avec $P(otol)_3$ comme ligand, les oxazoles 2-arylés ont été obtenus avec des rendements de 23 et 89%, respectivement [56b, 57].

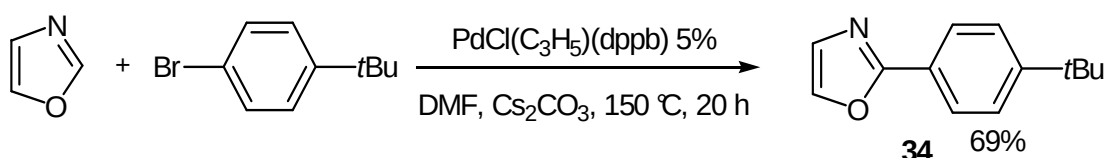


Schéma 19

a. 1. Ligands dérivés du benzoxazole avec les bromures d'aryle :

Un assez grand nombre de conditions de couplage d'halogénures d'aryle avec des hétéroaromatiques ont été décrites dans la littérature. Cette réaction nécessite souvent une température élevée (supérieur à 100 °C), un solvant, le plus souvent polaire, une base (K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , KOAc, *t*-BuOK, CsOPiv) et un catalyseur métallique (Pd, Ru, Rh).

Notre premier objectif a été de déterminer les conditions opératoires les plus favorables pour le couplage du benzoxazole avec des bromures d'aryle et d'hétéroaryle. Nous avons testé la réaction d'arylation du 4-*t*-butylbromobenzène avec le benzoxazole en présence de 1 mol% de $PdCl(dppb)(C_3H_5)$ comme catalyseur. En utilisant KOAc comme base dans la DMF ou le DMAC à 150 °C, la réaction n'a donnée aucun produit de couplage. La même réaction effectuée en utilisant K_2CO_3 comme base conduit à de faibles taux de conversions et rendements. Par contre, en utilisant Cs_2CO_3 comme base dans la DMF, le produit **8** a été obtenu avec un rendement de 80% et un taux de conversion du bromure d'aryle de 100 %. De plus, la réaction a montré une très grande sélectivité en faveur du produit **8** issu de la 2-arylation. Par conséquent, la DMF a été choisi comme solvant et le carbonate de césium comme base pour cette étude. Afin d'obtenir des rapports substrat / catalyseur élevés les réactions ont été réalisées généralement à des températures allant de 100 à 150 °C.

Pour déterminer l'influence électronique et stérique des substituant présents sur les bromures d'aryle pour cette réaction de couplage, nous avons étudié la réactivité de nombreux bromures d'aryle substitués en position *para*, *meta* et *ortho* vis à vis du benzoxazole (schéma 20, Tableaux 1 et 2). En utilisant des bromures d'aryle pauvres en électrons substitués en position *para* tels que la 4-bromoacétophénone, la 4-bromopropiophénone, le 4-trifluorométhylbromobenzène ou le 4-bromobenzonitrile, les réactions peuvent être réalisées en utilisant seulement 0.2-1 mol% de catalyseur (Tableau 1, entrées 3, 5-8). Cependant, si ces réactions de couplage se font bien à 150 °C, la stabilité de certains produits de couplage semble assez limitée et la formation de sous-produits, dus à la dégradation partielle de **2-4**, a été observée dans certains cas. En utilisant une température inférieure les réactions sont généralement plus propres, mais une quantité de catalyseur variant de 1 à 5 mol % a dû être utilisée afin d'obtenir des rendements élevés en produits **1**, **2**, **4** et **5** (Tableau 1, entrées 1, 2, 4, 9, 10).

De façon surprenante, le produit du couplage avec le 4-fluorobromobenzène n'a été obtenu qu'à l'état de traces lorsque la réaction a été réalisée à 150 °C. Par contre, en utilisant des températures plus basses de 100 et 120 °C, le produit attendu **7** est obtenu et isolé avec 37 et 78 % de rendement, respectivement (Tableau 1, entrées 11-14). La stabilité thermique des produits formés avec les bromures d'aryle riches en électrons, semble être supérieure et avec le 4-*t*-butylbromobenzène, le 4-bromoanisole ou le 4-*N,N*-diméthylaminobromobenzène, la réaction peut être effectuée à 150 °C sans formation de sous-produits (Tableau 1, entrées 15-21). De plus, avec ces substrats, de hauts « Turnover Numbers » (TON) ont été obtenus : 220, 360 et 96 (Tableau 1, entrées 16, 19 et 20).

Le 2-bromonaphthalène ou l'iodobenzène ont également donné les produits de couplage attendus avec de bons rendements en utilisant 1 mol% de catalyseur (Tableau 1, entrées 22-24). On peut noter que, dans la littérature, les rares exemples de couplage catalysé par du palladium avec le benzoxazole ont été décrits avec des bromures d'aryle et iodures d'aryle riches en électrons. Cette procédure est donc la première à être utilisable à la fois pour des bromures d'aryle riches et pauvres en électrons.

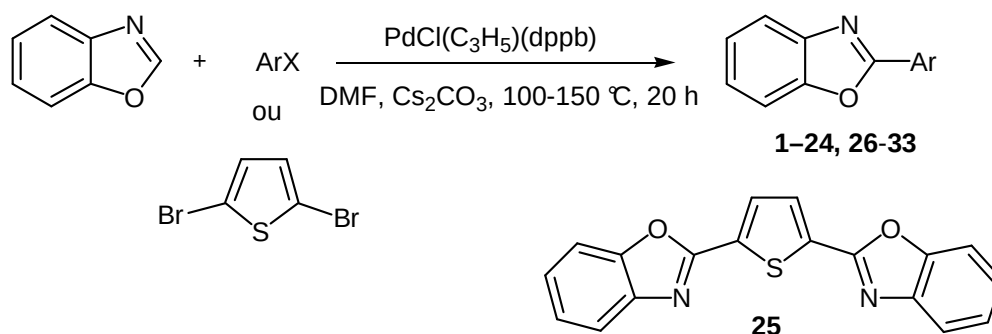


Schéma 20

Ensuite, nous avons examiné la réactivité des bromures d'aryle *meta*- et *ortho*-substitués avec le benzoxazole (Tableau 2). La réaction de couplage avec le 3 bromobenzonitrile ou le 3-bromonitrobenzène en utilisant 5 mol % de catalyseur (Tableau 2, entrées 1-3) a donné les produits **14** et **15** avec des rendements de 81 et 64%, respectivement. Les bromures d'aryle encombrés sont également des substrats appropriés pour cette réaction. Les bromures d'aryles *ortho*-substitués pauvres en électron comme le méthyl 2-bromobenzoate, le 2-bromobenzonitrile, le 2-fluorobromobenzène ou le 2,4-difluorobromobenzène donnent les produits de couplages désirés **16-19** en utilisant 5 mol % de catalyseur à 100 °C (Tableau 2, entrées 4-7). Il est important de noter que les composés **16** et **17** doivent pouvoir être utilisés comme ligands bidentates (Schéma 21). En présence de bromures d'aryles riches en électrons, le 2-bromotoluène, le 2-bromoanisole ou le 1-bromonaphtalène, les produits **20-22** ont été obtenus sélectivement. De plus, la formation de sous-produit n'a pas été observée à la température de 150 °C, et les réactions peuvent être effectuées avec seulement 1 mol % de catalyseur.

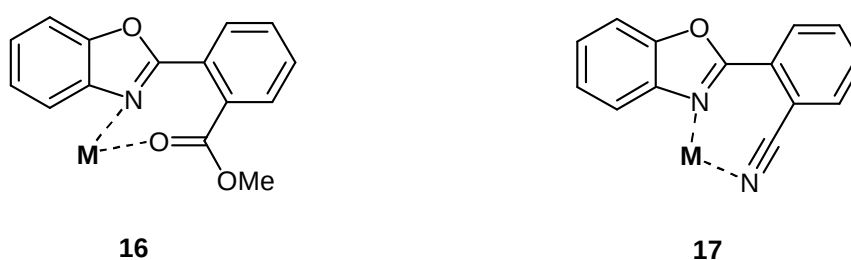


Schéma 21

Tableau 1. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des bromures d'aryle *para*-substitués catalysées par le complexe PdCl(C₃H₅)(dppb) (Schéma 20).

Entrée	Bromure d'aryle	Rapport substrat / catalyseur	T (°C)	Produit	Rdt. (%) ^a
1	4-Bromoacétophénone	20	100	1	100 (78)
2	4-Bromoacétophénone	100	100	1	88
3	4-Bromopropiophénone	100	150	2	100 (61)
4	4-Bromopropiophénone	20	100	2	76
5	4-Trifluorométhylbromobenzène	100	150	3	100 (84)
6	4-Trifluorométhylbromobenzène	500	150	3	62
7	4-Bromobenzonitrile	100	150	4	60 (45)
8	4-Bromobenzonitrile	500	150	4	24
9	4-Bromobenzonitrile	20	100	4	88 (79)
10	4-Bromonitrobenzène	20	100	5	100 (69)
11	3,5-Bis(trifluorométhyl)bromobenzène	20	100	6	100 (82)
12	4-Fluorobromobenzène	20	150	7	traces
13	4-Fluorobromobenzène	100	150	7	traces
14	4-Fluorobromobenzène	20	100	7	42 (37)
15	4-Fluorobromobenzène	20	120	7	100 (78)
16	4-tButylbromobenzène	100	150	8	100 (80)
17	4-tButylbromobenzène	500	150	8	44
18	4-Bromotoluène	100	150	9	67 (61)
19	4-Bromoanisole	100	150	10	100 (85)
20	4-Bromoanisole	500	150	10	72
	4-N,N-	100	150		
21	Diméthylaminobromobenzène	500	150	11	96 (87)
22	4-N,N-Diméthylaminobromobenzène			11	15
23	2-Bromonaphthalène	100	150	12	100 (88)
24	2-Bromonaphthalène	500	150	12	12
25	Iodobenzène	100	150	13	100 (82)

^a Conditions: catalyseur: PdCl(C₃H₅)(dppb), halogénure d'aryle (1 mmol.), benzoxazole (2 mmol.), Cs₂CO₃ (2 mmol.), DMF, 20 h, les rendements sont des conversion GC et RMN, les rendements entre parenthèses sont isolés.

Tableau 2. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des bromures d'aryle *meta*- et *ortho*-substitués catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$ (Schémas 20 et 21).

Entrée	Bromure d'aryle	Rapport substrat / catalyseur	T (°C)	Produit	Rdt. (%) ^a
1	3-Bromobenzonitrile	20	100	14	100 (81)
2	3-Bromonitrobenzène	20	100	15	95
3	3-Bromonitrobenzène	20	150	15	100 (64)
4	Méthyl 2-bromobenzoate	20	100	16	100 (79)
5	2-Bromobenzonitrile	20	100	17	100 (79)
6	2,4-Difluorobromobenzène	20	100	18	100 (82)
7	2-Fluorobromobenzène	20	100	19	77 (72)
8	1-Bromonaphthalène	100	150	20	100 (78)
9	2-Bromotoluène	100	150	21	100 (79)
10	2-Bromoanisole	100	150	22	100 (61)

^a Conditions: catalyseur: $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$, bromure d'aryle (1 mmol.), benzoxazole (2 mmol.), Cs_2CO_3 (2 mmol.), DMF, 20 h, les rendements sont des conversion GC et RMN, les rendements entre parenthèses sont isolés.

b. Ligands dérivés du benzoxazole avec des halogénures d'hétéroaryles

b. 1. Ligands dérivés du benzoxazole avec des bromures d'hétéroaryle

La chimie du palladium impliquant des hétérocycles possède des caractéristiques uniques, dues aux propriétés structurales et électroniques particulières des hétérocycles en comparaison aux aryles carbonés. Les thiophènes sont des hétérocycles riches en électron π et les pyridines sont des hétérocycles pauvres en électron π . Toutefois nous avons observé pour le 2-bromothiophène, le 3-bromothiophène, la 3-bromopyridine et la 4-bromopyridine une grande réactivité ainsi que des rendements élevés en produits de couplage : **23**, **24**, **27** et **28** en présence de seulement 1 mol % de catalyseur. La réaction avec le 2-bromothiophène est particulièrement intéressante, en effet le composé obtenu **23** est un bon ligand pour la coordination de métaux (Schéma 22). Le couplage du benzoxazole avec la 2-bromo-6-méthylpyridine a également été réalisé avec succès, mais la présence de 5% de catalyseur est nécessaire. Ceci est sans doute dû au fait que le produit formé est un ligand bidentate qui doit empoisonner partiellement le catalyseur. Cependant le composé **26** a été obtenu avec un bon rendement et pourra être testé pour ses propriétés de ligand en chimie de coordination (Figure 12). Avec les 3- ou 4-bromopyridines des rendements satisfaisants ont été également obtenus en utilisant 0.2 mol % de catalyseur confirmant l'effet d'empoisonnement

observé en présence de la 2-bromo-6-méthylpyridine (Tableau 3, entrées 1-4 et 7-10). Une réactivité similaire est constatée en présence de la 3-bromoquinoléine (Tableau 3, entrée 11). Par contre, en utilisant la 5-bromopyrimidine, à une température de 150 °C, la réaction a donné seulement des traces de produit **29**. A nouveau, en utilisant une température de réaction inférieure (100 °C), nous avons observé la formation sélective du produit attendu **29** (Tableau 3, entrée 11). En utilisant le 2,5-dibromothiophène et 4 eq. de benzoxazole, le dérivé du thiophène diarylé a été obtenu avec un rendement de 51% (Tableau 3, entrée 5). Cette réaction permet l'accès en une étape à un ligand tridentant utile en chimie de coordination (Schéma 22).

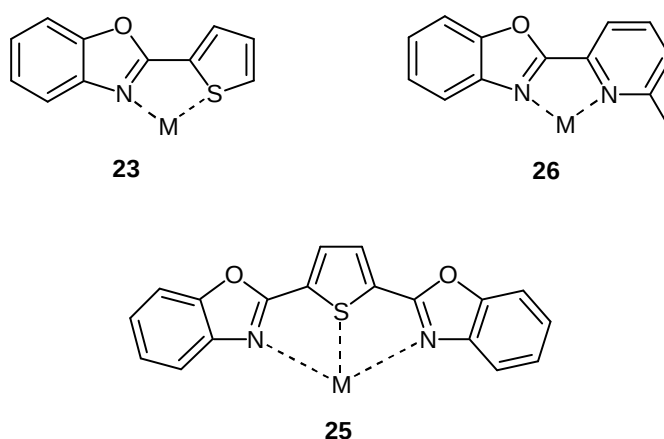


Schéma 12 : Accès en une étape à des ligands bi- et tridentantes

– Mécanisme de la réaction

Ces résultats indiquent que, pour cette réaction, l'addition oxydante du bromure d'aryle au palladium n'est probablement pas l'étape limitante de la réaction. Afin d'avoir plus de détail sur le mécanisme, nous avons réalisé une réaction en utilisant un mélange de 4-bromoanisole et de 4-trifluorométhylbromobenzène en présence de benzoxazole (Schéma 23).

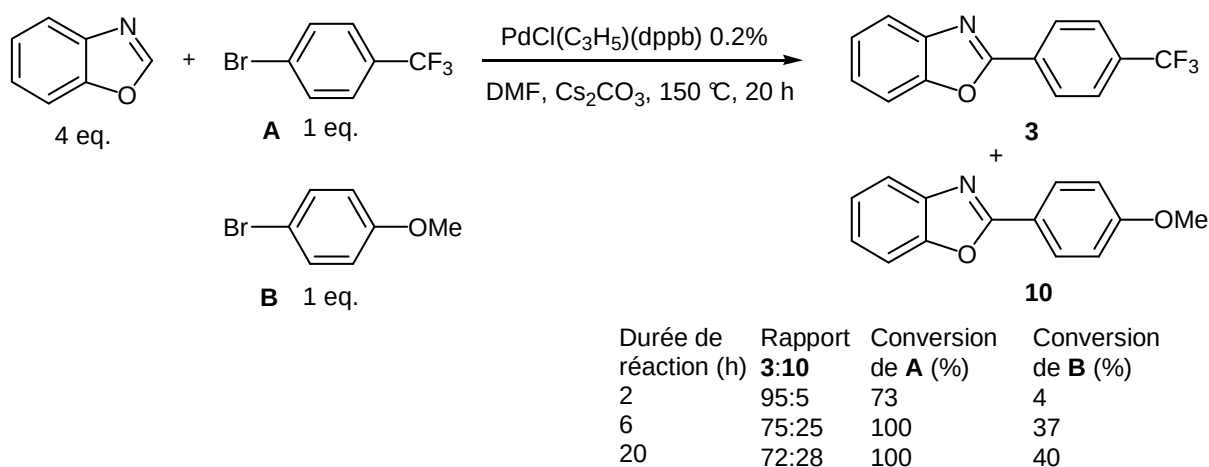
Nous avons observé, après une heure de réaction, la formation d'un mélange de deux produits **3** et **10** dans un rapport 95/5 indiquant une addition oxydante plus rapide du 4-trifluorométhylbromobenzène au palladium. Après six heures, tout le 4-trifluorométhylbromobenzène et 37% du 4-bromoanisole ont été consommés et le rapport des produits **3** et **10** est de 80/20. Cependant nous avons observé dans les tableaux 1-3 que des TON relativement similaires peuvent être obtenus avec des bromures d'aryle riches ou pauvres en électrons. Par conséquent, l'étape limitante de cette réaction avec les bromures d'aryle est sans doute l'insertion du palladium dans la liaison C-H de l'oxazole ou l'élimination réductrice

Tableau 3. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des bromures d'hétéroaryles catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$ (Schémas 20 et 22).

Entrée	Bromure d'hétéroaryle	Rapport substrat / catalyseur	T (°C)	Produit	Rdt. (%) ^a
1	2-Bromothiophène	100	150	23	100 (73)
2	2-Bromothiophène	500	150	23	17
3	3-Bromothiophène	100	150	24	100 (79)
4	3-Bromothiophène	500	150	24	15
5	2,5-Dibromothiophène	20	150	25	100 (51) ^b
6	2-Bromo-6-méthylpyridine	20	150	26	100 (78)
7	3-Bromopyridine	100	150	27	100 (84)
8	3-Bromopyridine	500	150	27	61
9	4-Bromopyridine	100	150	28	100 (82)
10	4-Bromopyridine	500	150	28	62
11	5-Bromopyrimidine	20	100	29	100 (82)
12	3-Bromoquinoline	100	150	30	92 (78)

^a Conditions: catalyseur: $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$, bromure d'hétéroaryle (1 mmol.), benzoxazole (2 mmol.), Cs_2CO_3 (2 mmol.), DMF, 20 h, les rendements sont des conversion GC et RMN, les rendements entre parenthèses sont isolés. ^b benzoxazole (4 mmol.), Cs_2CO_3 (4 mmol.), la formation du composé monoarylé a aussi été observée avec un rendement faible.

conduisant au produit. Lorsqu'un mélange de bromures d'aryle est utilisé le bromure d'aryle le plus réactif (4-trifluorométhylbromobenzène) réagit plus rapidement avec le palladium que le 4-bromoanisole, mais les propriétés électroniques de ces bromures d'aryle n'accélèrent pas les autres étapes du cycle catalytique.

**Schéma 23**

b. 2. Ligands dérivés du benzoxazole avec les chlorures d'aryle :

Nous avons également étudié la réactivité des chlorures d'aryle pour le couplage avec le benzoxazole (Tableau 4). L'utilisation des substrats chlorés pour des couplages croisés, au laboratoire ainsi que dans l'industrie, peuvent avoir un avantage considérable pour le « développement durable » en raison de la diminution de la quantité de rejets, de leur faible coût, de leur grande diversité ainsi que de leur disponibilité. Très peu d'exemples de couplages de chlorures d'aryles avec le benzoxazole ont été décrits dans la littérature. Ils ont été réalisés en utilisant des chlorures d'hétéroaryle ou avec des complexes de palladium associées à des phosphines encombrantes riches en électron comme la *t*butyldi-1-adamantylphosphine qui n'est pas stable à l'air.

Les propriétés électroniques des chlorures d'aryle ont un effet important sur la vitesse des réactions. En utilisant le $\text{PdCl}(\text{dppb})(\text{C}_3\text{H}_5)$ comme catalyseur pour les réactions de couplage avec le benzoxazole et les chlorures d'aryle pauvres en électrons comme le 4-trifluorométhylchlorobenzène, les 3-ou4-chlorobenzonitrile, la 4-chloroacétophénone, le méthyl 4-chlorobenzoate ou le 2-chloronitrobenzène, les produits **1**, **3**, **4**, **14**, **31** et **32** ont été obtenus avec de bons rendements même si la présence de produits secondaires est également observée (Tableau 4, entrées 1-6). D'autre part le 2-chlorobenzonitrile et la 3-chloropyridine donnent de faibles rendements en produits **17** et **26** (Tableau 4, entrées 7 et 8). A partir de la 2-chloropyrimidine, le produit **33** a été obtenu avec un bon rendement (Tableau 4, entrée 9). Ce composé devrait pouvoir être utilisés comme ligand bidentante (Schéma 24).

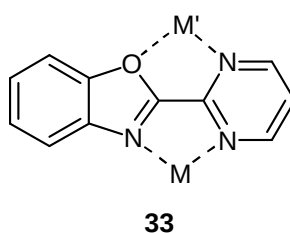


Schéma 24

Tableau 4. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des chlorures d'aryle catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$ (Schémas 20 et 24).

Entrée	Chlorure d'aryle	T (°C)	Produit	Rdt. (%) ^a
1	4-Trifluorométhylchlorobenzène	150	3	100 (71)
2	4-Chlorobenzonitrile	150	4	100 (77)
3	4-Chloroacétophénone	120	1	100 (74)
4	Méthyl 4-chlorobenzoate	120	31	88 (70)
5	2-Chloronitrobenzène	120	32	83 (55)
6	3-Chlorobenzonitrile	120	14	100 (62)
7	2-Chlorobenzonitrile	150	17	12
8	3-Chloropyridine	150	26	18
9	2-Chloropyrimidine	120	33	100 (74)

^a Conditions: catalyseur: $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$ (0.05 mmol.), chlorure d'aryle (1 mmol.), benzoxazole (2 mmol.), Cs_2CO_3 (2 mmol.), DMF, 20 h, les rendements sont des conversion GC et RMN, les rendements entre parenthèses sont isolés.

c. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec des halogénures d'hétéroaryles

La suite de ce travail consistera à utiliser cette méthode de synthèse pour le couplage de thiophènes, furannes et thiazoles avec des bromo- ou dibromothiophènes, pyridines, furannes ou thiazoles pour accéder à des ligands bi- et tridentants variés. Par la suite, les propriétés de coordination de certains de ces ligands à divers métaux seront examinées.

c. 1. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec les bromures d'hétéroaryles :

c. 1. 1. Ligands dérivés hétéroaromatiques avec le 5-bromo-2-furaldéhyde

Tout d'abord, nous avons étudié la réactivité du 5-bromo-2-furaldéhyde avec un ensemble d'hétéroaromatiques (Schéma 25, Tableau 5). Pour ces réactions, le DMAc a été employé comme solvant, AcOK comme base et $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$ [40] en tant que catalyseur. Comme il y a dégradation partielle du 5-bromo-2-furaldéhyde à des températures élevées, les réactions ont été effectuées à 120°C. En utilisant ces conditions, dans tous les cas, une bonne conversion du 5-bromo-2-furaldéhyde a été observée. Les produits 35-40 ont été isolés avec de bons rendements de 71–78 % en utilisant les 2-*n*butylfurane, 2-méthyl-3-méthyle furanecarboxylate, 2-*n*butylthiophène, 2-méthylthiophène, 2-chlorothiophène, ou 2-*n*propylthiazole comme réactifs. Dans tous les cas, le couplage est régiosélectif en faveur de la 5-arylation. Lors de l'utilisation du 2-chlorothiophène, une sélectivité en faveur de la 5-arylation a également été observée et le

(5-chlorothiophène-2-yl)-furanne-2-carbaldéhyde **39** a été obtenu avec un rendement de 71% de (Tableau 5, entrée 5). Nous observons également que, avec ce catalyseur, la liaison C-Cl du chloro thiophène n'est pas réactive.

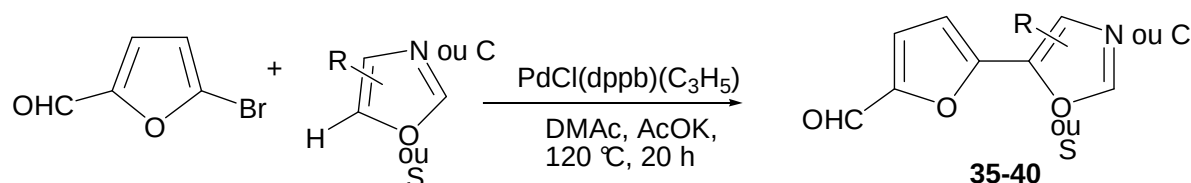


Figure 25

Tableau 5 : Couplage avec le 5-bromo-2-furaldéhyde catalysé par le palladium (Schéma 25)

Entrée	Hétéroarene	Produit	Rdt.(%)
1		 35	72
2		 36	75
3		 37	78
4		 38	75
5		 39	71
6		 40	80

Conditions : PdCl(dppb)(C₃H₅) (0.05 eq.), 5-bromo-2-furaldéhyde (1 eq.), hétéroarène (2 eq.), AcOK (2 eq.), DMAC, 20 h, 120°C, rendements isolés.

c. 1. 2. Ligands dérivés hétéroaromatiques avec le 2 - bromothiophène, le 2 – bromo- 5 - méthylthiophène et le 2-bromo-5-chlorothiophène

Nous avons également étudié les limites de cette réaction en utilisant d'autres bromures d'hétéroaryles (Schémas 26-29, Tableaux 6-9). La réactivité du 2-bromothiophène et celle du 2-bromo-5-méthylthiophène ont été successivement étudiées avec les 2-*n*propylthiazole, benzoxazole, 2-méthylthiophène et 2-chlorothiophène (Schéma 26, Tableau 6). Dans certains cas, les rendements de couplage sont légèrement plus faibles que ceux du couplage avec le 5-bromo-2-

furaldéhyde, en raison de la formation de produits secondaires provenant de l'homocouplage des chlorures d'hétéroaryle ([2,2'] bithiophényle **49**, 5,5'-diméthyl-[2,2']bithiophényle **46** et 5,5'-dichloro-[2,2'] bithiophényle **50**). Cependant, dans tous les cas, les produits attendus **41-48** ont été obtenus régiosélectivement. En présence du 2-chloro-5-bromothiophène et benzothiophène, le produit attendu **48** a été obtenu avec un rendement inférieur : 30% (Tableau 6, entrée 8). Au cours de cette réaction, des produits secondaires non identifiés ont également été formés. Toutefois, ces réactions donnent généralement un accès simple en une seule étape, aux thiophènes substitués ou à des dérivés non symétriques des bithiophényles.

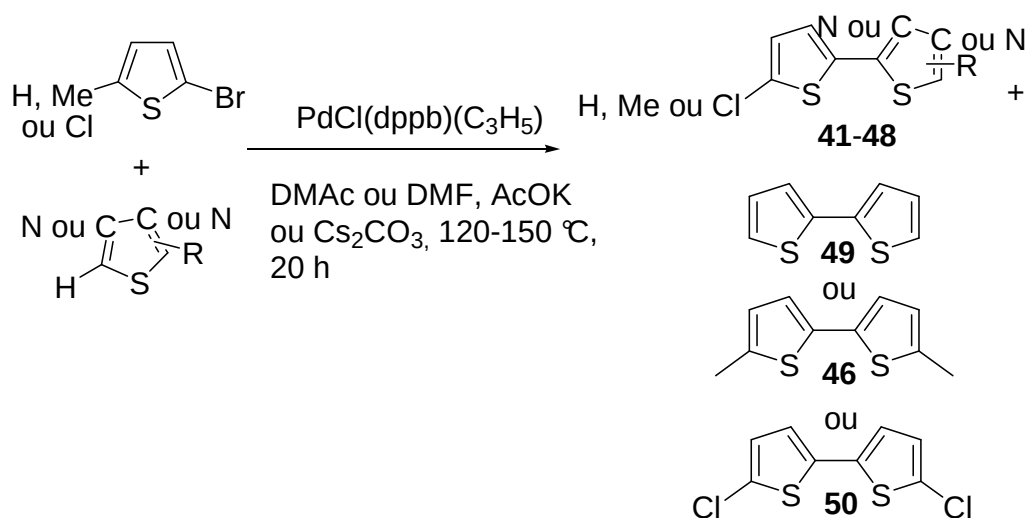


Schéma 26

c. 1. 3. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec le 2-formyl-5-bromothiophène et le acetyl-5-bromothiophène

La réaction n'est pas limitée au 2-méthyl-5-bromothiophène, ou au 2-bromothiophène. Le 2-formyl-5-bromothiophène est également un réactif intéressant pour cette réaction de couplage (Tableau 7, Schéma 27). Une variété d'hétéroarènes lui ont été associés pour obtenir les produits attendus **51-56**. Seule une petite influence de la nature de l'hétéroarène a été observée sur le rendement en produit de couplage.

En utilisant le 2-nbutylfuran et le 2-npropylthiazole, des rendements de 77 et 80% ont été obtenus (Tableau 7, entrées 1 et 6). Des hétéroarènes, moins réactifs tels que le 2-méthylthiophène ou le 2-chlorothiophène donnent les produits **54** et **55** avec des rendements de 65 et 69%, respectivement (Tableau 7, entrées 4 et 5). Au cours de cette réaction, la formation du produit d'homocouplage du 2-formyl-5-bromothiophène donne le produit **57**, avec un faible rendement.

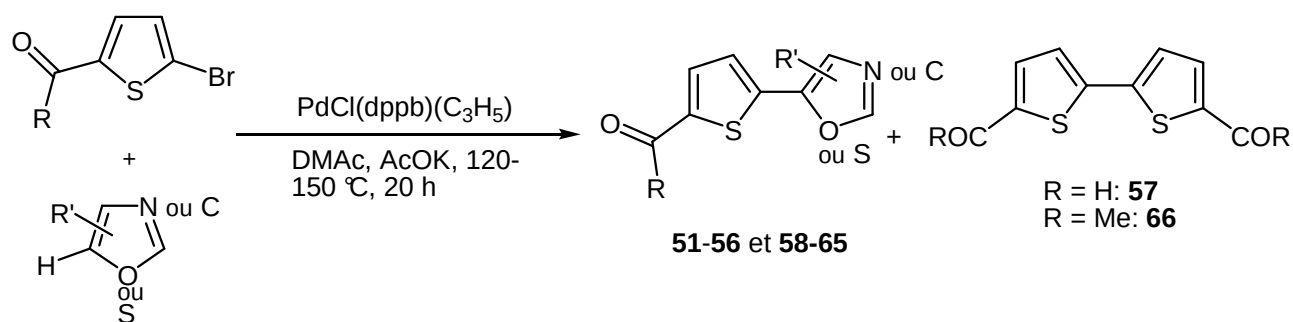


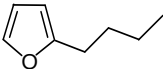
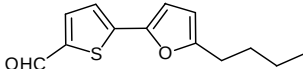
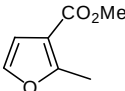
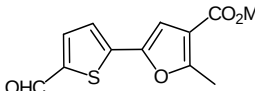
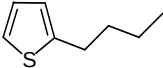
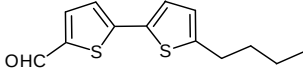
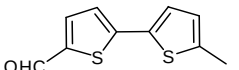
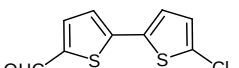
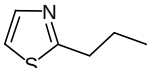
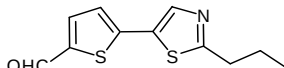
Schéma 27

Tableau 6 : Couplage avec le 2-bromothiophène, 2-bromo-5-méthylthiophène et le 2-bromo-5-chlorothiophène catalysé par le palladium (Schéma 26)

Entrée	Bromure d'hétéroaryle	Hétéroarène	Temp. (°C)	Produit	Rdt (%)
			150	41	56
2			150	42	73 ^[a,c,d]
3			150	43	63 ^[b]
4			150	44	80 ^[b,c]
5			150	45	51 ^[b]
6			120	46	78
7			120	47	61 ^[e]
8			120	48	30 ^[c,e]

Conditions : PdCl(dppb)(C₃H₅) (0.05 eq.), 2-bromothiophène, 2-bromo-5-méthylthiophène ou 2-bromo-5-chlorothiophène (1 eq.), hétéroarène (2 eq.), AcOK (2 eq.), DMAc, 20 h, rendements isolés. [a] la formation du [2,2']bithiophényl a été observée. [b] la formation du 5,5'-diméthyl-[2,2']bithiophényl **46** a été observée. [c] Cs₂CO₃ a été utilisé comme base et DMF comme solvant. [d] PdCl(dppb)(C₃H₅) 1 mol%. [e] la formation du 5,5'-dichloro-[2,2']bithiophényl **50** a été observée.

Tableau 7 : Couplage avec le 2-formyl-5-bromothiophène catalysé par le palladium (Schéma 27)

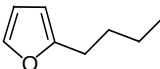
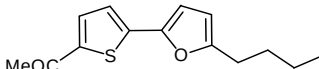
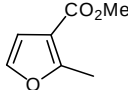
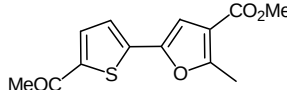
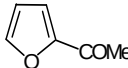
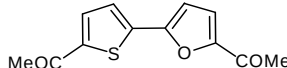
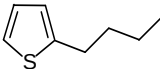
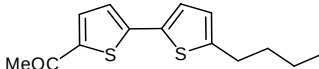
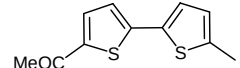
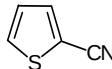
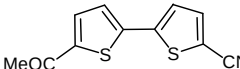
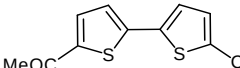
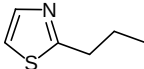
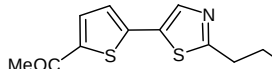
Entrée	Hétéroarène	Temp. (°C)	Produit	Rdt (%)
1		150	 51	77
2		120	 52	57
3		150	 53	67
4		120	 54	65
5		120	 55	69
6		150	 56	80

Conditions : PdCl(dppb)(C₃H₅) (0.05 eq.), 2-formyl-5-bromothiophène (1 eq.), hétéroarène (2 eq.), AcOK (2 eq.), DMAc, 20 h, rendements isolés, la formation du [2,2']bithiophényl-5,5'-dicarbaldehyde **57** a été également observée.

c. 1. 4. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec le 2-acétyl-5-bromothiophène

Comme prévu, le 2-acétyl-5-bromothiophène réagit avec les hétéroarènes riches en électrons et donne les produits de couplages **58-65** avec une quantité minime de produit d'homo-couplage **66** (Tableau 8, Schéma 27). La réaction du 2-méthyl *n*butylfuran et 2-méthyl-3-furancarboxylate conduit aux produits **58** et **59** avec des rendements de 62 et 53%, respectivement. D'autre part, l'utilisation du 2-acétylfurane, donne le produit **60** qui a été obtenu avec un faible rendement en raison de la formation de produits secondaires non identifiés (Tableau 8, entrées 1-3). Le couplage de quatre dérivés du thiophène a été également testé avec ce substrat, et chacun d'eux a donné le bi-thiophène substitué **61-64** avec de bons rendements (Tableau 8, entrées 4-7). Par exemple, la réaction du 2-acétyl-5-bromothiophène avec le thiophène-2-carbonitrile donne le 5'-acétyl-[2,2'] bithiophényl-5-carbonitrile **63** avec un rendement de 64% (Tableau 8, entrée 6). Une 5-arylation sélective du 2-*n*propylthiazole a été également observée avec le 2-acétyl-5-bromothiophène pour donner le produit désiré avec un rendement de 56% (Tableau 8, entrée 8).

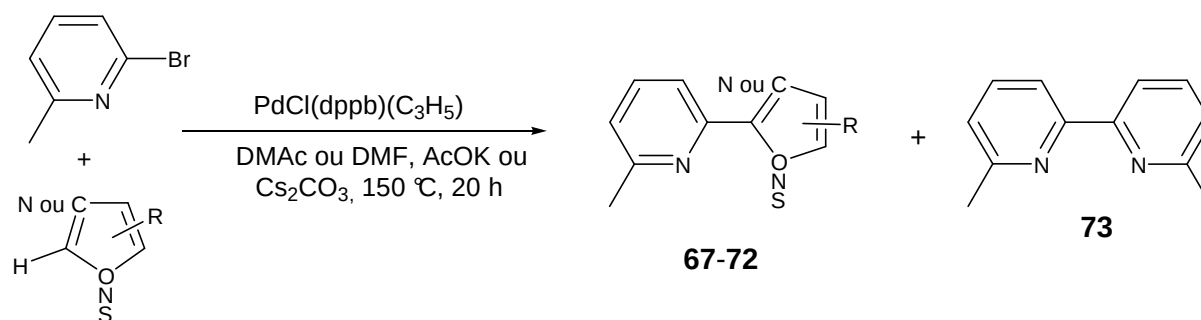
Tableau 8 : Couplage avec le 2-acétyl-5-bromothiophène (Schéma 27)

Entrée	Hétéroarène	Temp. (°C)	Produit	Rdt (%)
1		150	 58	62
2		120	 59	53
3		120	 60	32
4		120	 61	83
5		120	 62	67
6		120	 63	64
7		120	 64	57
8		150	 65	56

Conditions: PdCl(dppb)(C₃H₅) (0.05 eq.), 2-acétyl-5-bromothiophène (1 eq.), hétéroarène (2 eq.), AcOK (2 eq.), DMAc, 20 h, rendements isolés, la formation de la 1-(5'-acétyl-[2,2']bithiophényl-5-yl)-éthanone **66** a été également observée.

c. 1.5. Ligands dérivés d'hétéroaromatiques avec la 2-bromo-5-méthylpyridine

Lors de l'utilisation de la 2-bromo-5-méthylpyridine, la formation des produits attendus **67-72** a été obtenue avec des rendements moyens. Avec ce réactif, la réaction d'homocouplage de la 2-bromo-5-méthylpyridine peut être très importante. Avec ce substrat, l'addition oxydante est probablement rapide, mais le couplage avec les hétéroarènes est apparemment plus lent qu'avec le 2-bromofuranne ou les thiophènes. Avec la 2-bromo-5-méthylpyridine, les meilleurs rendements de produits de couplage ont été obtenus en utilisant le benzothiazole et le benzoxazole comme réactifs (Tableau 9, entrées 4 et 6).

**Tableau 9** : Couplage avec la 2-bromo-5-méthylpyridine catalysé par le palladium (Schéma28)

Entrée	Hétéroarène	Produit	Rdt(%)
1		67	32
2		68	34
3		69	37
4		70	54 ^[a]
5		71	31
6		72	78 ^[a]

Conditions : PdCl(dppb)(C₃H₅) (0.05 eq.), 2-bromo-5-méthylpyridine (1 eq.), hétéroarène (2 eq.), AcOK (2 eq.), DMAc, 20 h, 150 °C, rendements isolés, la formation de la 6,6'-diméthyl-[2,2']bipyridinyl **73** a été également observée. [a] Cs₂CO₃ a été utilisé comme base et DMF comme solvant.

c. 2. Ligands dérivés hétéroaromatiques avec des dibromures d'aryle

Nous avons également essayé d'effectuer la diarylation du 2,5-dibromothiophène. Cette réaction donnerait un accès très simple à des ligands tridentantes. Nous avons constaté qu'en présence du benzoxazole et du 2-*n*butylthiophène, la 2,5-diarylation conduit aux 2,5-diarylthiophènes **74** et **75** avec des rendements de 51 et 53% (Schémas 29 et 30).

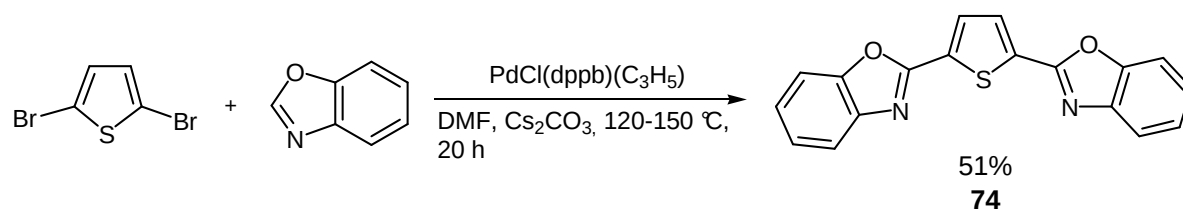


Schéma 29

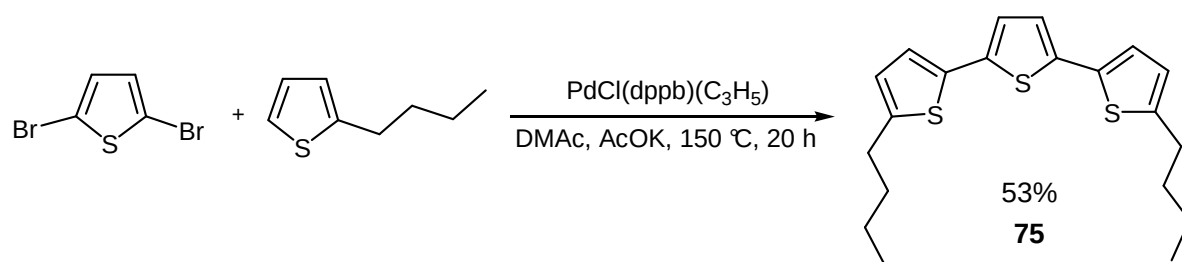


Schéma 30

Finalement, nous avons étudié la diarylation du 1,2-dibromobenzène. Cette réaction donne accès en une étape à une autre classe de ligands intéressants. Le couplage avec le 2-*n*-propylthiazole conduit au produit **76** avec un rendement de 43% (Schéma 31).

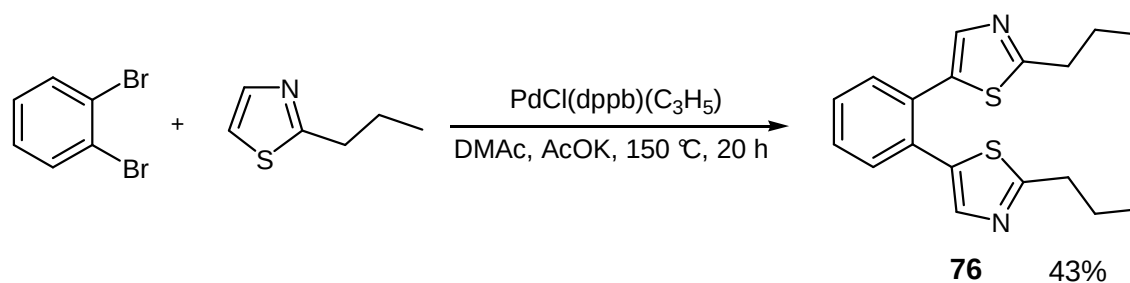


Schéma 31

II.4. Conclusion

En résumé, nous avons démontré que $\text{PdClC}_3\text{H}_5(\text{dppb})$ fournit un catalyseur efficace pour le couplage des dérivés de l'oxazole avec des bromures d'aryle pauvres ou riches en électrons et également des chlorures d'aryle pauvres en électrons. A notre connaissance, ce travail représente l'étude la plus large décrite à ce jour pour la préparation des 2-aryloxazoles *via* l'activation/fonctionnalisation de la liaison C-H. En général les résultats obtenus pour l'activation avec des bromures d'aryle riches en électron sont meilleures qu'avec les bromures d'aryle pauvres en électron. Si les propriétés électroniques des bromures d'aryle semblent avoir une influence mineure sur la vitesse de la réaction, elles semblent avoir une plus grande influence sur la stabilité de certains produits. Avec ce catalyseur palladium-diphosphine, plusieurs réactions ont pu être réalisées avec un faible pourcentage de catalyseur (0.2% catalyseur) sans optimisation des conditions de réaction. Un autre avantage de cette réaction est la remarquable tolérance aux groupes fonctionnels. Des substituants tels que le fluoro, le trifluorométhyl, l'acétyl, méthoxy, amino, carboxylate, nitro ou nitrile sur l'halogénure d'aryle ont été utilisés. Plusieurs hétéroaromatiques ont été également utilisés avec succès. De plus, la stabilité vis à vis de l'air de ce catalyseur rend ce procédé très simple d'utilisation.

Cette étude a permis la synthèse en une seule étape de plusieurs ligands mono-bi- et tridentates utiles en chimie de coordination. Par exemple, le couplage de l'oxazole au 2,5-dibromothiophène a conduit au thiophène 2,5-diarylé qui est un ligand tridentant. En présence de bromures d'aryle fonctionnalisés en *ortho* tels que le 2-bromobenzonitrile ou le méthyl 2-bromobenzoate et avec des hétéroaromatiques tels qu'une 2-bromopyridine ou une 2-chloropyrimidine des ligands bidentate ont pu être préparés très facilement avec de bons rendements. Cette méthode est beaucoup plus simple et économique que celles utilisant les réactions de type Suzuki, Negishi ou Stille pour la préparation de ces composés.

Une grande variété de ligands mono-bi-ou polydentates ont été préparés facilement avec de bons rendements *via* l'hétéroarylation directe des hétéroaryles 2-halogénés. Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir du 2-bromothiophène, du 2-bromofuranne et de dérivés de la 2-bromopyridine. Plusieurs hétéroaromatiques peuvent être employés comme réactifs de couplage. De bons rendements ont été obtenus généralement à partir des furannes substitués, des thiophènes, des thiazoles ou d'oxazoles. Le *N*-méthylbenzimidazole s'est révélé moins réactif. Il convient de noter

qu'une large gamme de fonctions telles que l'acétyl, formyl, ester ou nitrile peut être utilisée. Cette procédure est très simple, économique et utilise des substrats disponibles dans le commerce. La stabilité du catalyseur à l'air, rend également cette procédure très pratique. Un grand nombre de produits synthétisés à l'aide de cette méthode n'ont jamais été décrits à ce jour, indiquant que cette procédure offre un accès simple à des composés qui ne peuvent pas être facilement synthétisés par les méthodes de couplage classiques. En outre, pour des raisons environnementales, ce type de réaction à économie d'atomes et formant des déchets inertes (formation d'acide acétique et de bromure de potassium dans la plupart des cas) devrait devenir de plus en plus important pour les procédés industriels.

Chapitre III

Préparation et comportement électrochimique des complexes de cadmium (II) et de zinc (II) avec quelques ligands hétérocycliques synthétisés en une étape catalysée par des complexes du palladium

Partie 1

*Choix, synthèse, caractérisation et comportement
électrochimique de quelques ligands hétérocycliques
synthétisés en une étape catalysée par des complexes
de palladium*

Partie 2

***Synthèse, caractérisation et comportement
électrochimique de complexes de zinc (II) et de
cadmium (II)***

I. Introduction

La chimie des complexes de métaux de transition a fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années [103-107]. Elle a connu un développement spectaculaire du fait de ses nombreuses applications en catalyse, pharmacie, biologie et dans l'environnement. Aujourd'hui la chimie de coordination a une importance considérable dans l'industrie pharmaceutique, biologie humaine [108], agriculture (transport des métaux à travers le sol, formation des complexes nécessaires pour les plantes) [109-110] et dans l'environnement [111-114]. Antérieurement dans notre laboratoire, l'étude des complexes de certains éléments de la première et deuxième série de transition avec des bases de Schiff tétradentates de types N_2O_2 et leurs formes réduites a donné lieu à plusieurs travaux [115-121]. Peu de travaux ont été réalisés sur la synthèse des complexes de ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole. M. Massacesi et coll. [122] ont été les premiers en 1984 à synthétiser des complexes de Zn(II), Cd(II) et Hg(II) avec des ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole et qui ont révélé des propriétés intéressantes. En 1999 Bresson a étudié la synthèse et la caractérisation de complexes de Zn et de Cd avec des ligands polydentates (N, S). Ces ligands sont utilisés pour l'élaboration de pièges moléculaires afin d'éliminer des traces de métaux lourds contenus dans une eau [123]. Ce travail s'intègre dans le domaine de l'environnement. Plusieurs complexes de palladium(II) et platine(II) ont été isolés et caractérisés par Coni et coll [124] à partir de ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole. Selon leur étude, les ligands se comportent comme des bidentates, et leurs structures sont tétraédriques. Michael R. et coll [125] ont préparé et caractérisé par analyse élémentaire, IR, UV-Visible, RMN et étude électrochimique des complexes de Ruthénium(II) avec des ligands bidentates et tridentates dérivés de la phenanthroline, benzimidazole, benzothiazole et pyridine (Schéma 33). L'étude électrochimique des complexes par voltamétrie cyclique révèle un processus électrochimique quasi réversible avec un échange monoélectronique. Par la suite, en 2003 Vogels et coll [126] ont repris la synthèse à l'état solide des complexes de platine(II) décrite par Coni [124], et ont mis en évidence la structure moléculaire de deux complexes $C_{13}H_{10}Cl_2N_2PtS$ et $C_{28}H_{26}Cl_2N_2O_4Pt$ (Schéma 34).

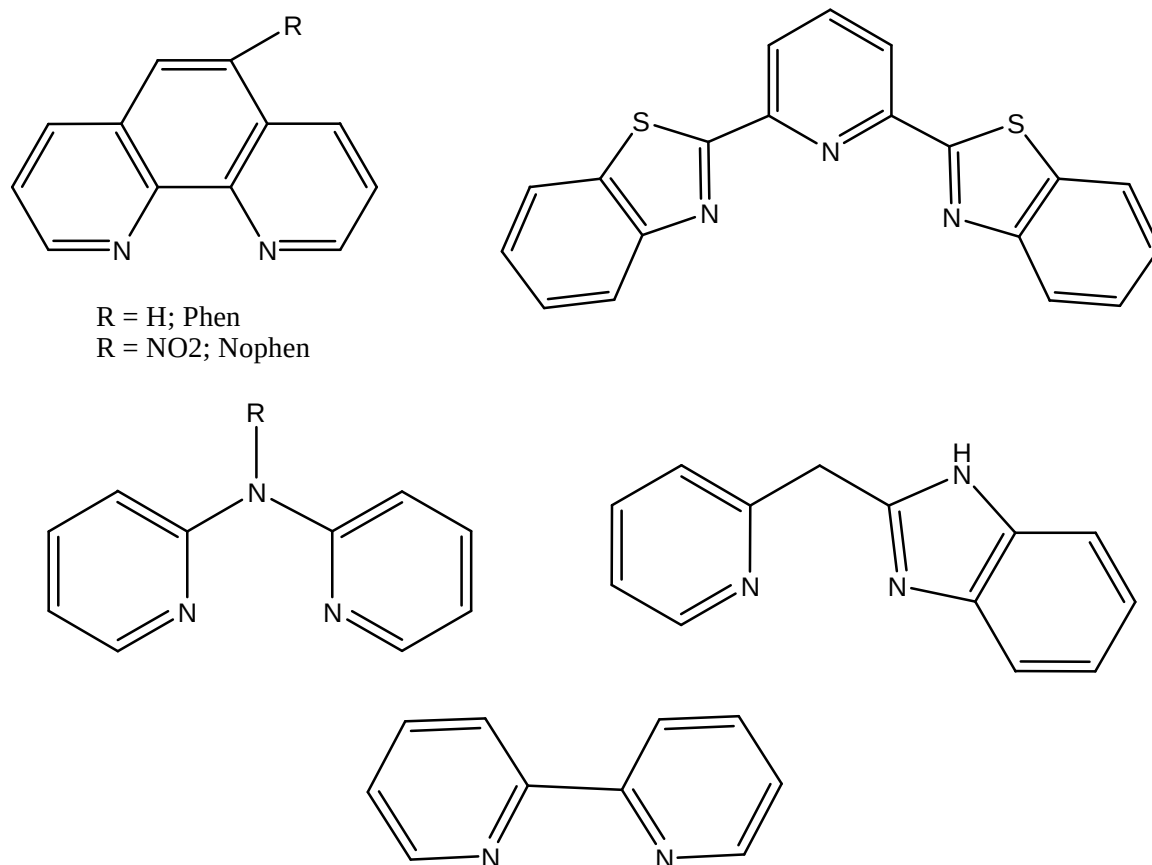


Schéma 33

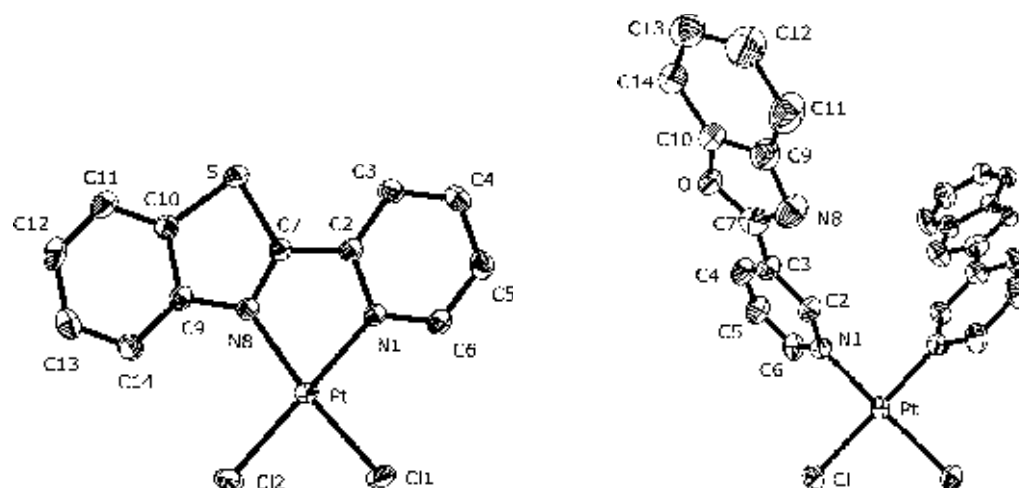


Schéma 34

Satoschi Haneda et coll [127] ont décrit la préparation de complexes de palladium(II) obtenus à partir de ligands dérivés de pyridyl-benzazole. Les complexes présentent une coordination tétradentate et se révèlent être de bons catalyseurs pour les réactions de Mizoroki-Heck [128-129].

Par ailleurs, voulant connaître le comportement de nos ligands avec d'autres métaux, nous avons envisagé d'utiliser les sels de métaux: Zinc(II) et Cadmium(II). Le zinc est indispensable à la vie d'un grand nombre de végétaux et animaux marins mais son excès devient nuisible. En revanche, le cadmium n'est connu que par son rôle toxique [130-131]. Pour cela, nous avons réalisé la synthèse et la caractérisation de douze complexes avec les deux familles de ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole. Dans cette partie, nous présentons la synthèse, la caractérisation et le comportement électrochimiques des complexes de zinc(II) et de cadmium (II) avec les ligands hétérocycliques L^{1-6} .

II. Synthèse, Analyse des complexes de Zinc(II) et Cadmium(II) avec les ligands hétérocycliques

II.1. Synthèse, Analyse des complexes de Zn(II) et Cd(II) avec les ligands L^{1-3}

Les complexes de Zinc (II) et de Cadmium(II) ont été synthétisés, sous agitation à 60° en mélangeant une millimole de ligand dissout dans 20 ml d'éthanol avec une millimole de chlorure de zinc ou chlorure de cadmium dissoute dans 10 ml d'éthanol. Quelques gouttes de NaOH sont ajoutées jusqu'à pH = 8, un précipité apparaît instantanément, le mélange est maintenu sous reflux pendant 16 h. Après refroidissement le précipité est lavé successivement avec un mélange chloroforme-pentane et finalement séché sous vide. Les nombreux tests de cristallogénèse effectués n'ont pas abouti.

Ces complexes ont donc été isolés à l'état de poudre. Ils sont stables à l'air libre et à température ambiante. Les complexes sont de couleur blanche, marron ou vert jaunâtre, ils sont diamagnétiques généralement soluble dans le DMSO, et la DMF. Ils sont insolubles dans le $CHCl_3$.

Les valeurs assez faibles de la conductivité montrent que les complexes sont des non électrolytes [132-133], ce qui suggère que les anions chlorures sont à l'intérieure de la sphère de coordination. Leur température de fusion est supérieure à 250°C.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont permis d'attribuer pour les six complexes isolés la formule brute suivante : $[M(L^{1-3})Cl_2] = [M(mpbX)Cl_2]$

Avec $M = Cd(II), Zn(II)$, et $L = mpbX$ ($X = O, S$ ou $N-CH_3$) $L^{1-3} = (mpbO), (mpbS), (mpbN)$

Les propriétés physiques et les résultats analytiques de ces complexes sont regroupés dans le tableau 24.

Tableau 24 : Analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes de zinc et de cadmium: $[M(L^{1-3})Cl_2]$

Complexes	Exp (calc) (%)				Couleur M(g/mole)	Rendement (%)	Λ $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$
	C	H	N	Cl			
$[Zn(L^1)Cl_2]$	45,10 (45,06)	3,12 (2,91)	7,87 (8,08)	20,50 (20,46)	Marron-foncé 346,5	78	5
$[Cd(L^1)Cl_2]$	39,48 (39,67)	2,60 (2,56)	7,13 (7,12)	17,96 (18,02)	Beige-foncé 393,5	73	17.2
$[Zn(L^2)Cl_2]$	43,01 (43,06)	2,75 (2,78)	7,70 (7,73)	19,61 (19,56)	Jaune 362,6	69	6.1
$[Cd(L^2)Cl_2]$	37,91 (38,12)	2,38 (2,46)	6,79 (6,84)	17,28 (17,31)	Blanc 409,6	62	20.4
$[Zn(L^3)Cl_2]$	46,68 46,76)	3,70 (3,64)	11,68 (11,69)	19,81 (19,72)	Beige 359,6	65	10.0
$[Cd(L^3)Cl_2]$	41,29 (41,36)	3,30 (3,22)	10,35 (10,33)	17,35 (17,44)	Blanc 406,6	67	13,5

II. 2. Synthèse, Analyse des complexes de Zn(II) et Cd(II) avec les ligands L^{4-6}

Les complexes de Zinc (II) et de Cadmium(II) ont été synthétisés en mélangeant une millimole de ligand dissout dans 20 ml d'éthanol avec une millimole de chlorure de zinc ou chlorure de cadmium dissoute dans 10 ml d'éthanol. Quelques gouttes de NaOH sont ajoutées jusqu'à $pH = 8$, un précipité apparaît instantanément. Le mélange est maintenu sous reflux à $60^\circ C$ pendant 16 h. Après refroidissement le précipité est lavé avec un mélange chloroforme-pentane il est ensuite séché sous vide. Les nombreux tests de cristallogénèse effectués n'ont pas abouti.

Ces complexes ont donc été isolés à l'état de poudres. Ils sont stables à l'air libre et à température ambiante. Les complexes isolés sont couleur blanc, marron ou vert jaunâtre, ils sont diamagnétiques généralement soluble dans le DMSO et la DMF. Insoluble dans le chloroforme.

Les données conductimétriques de ces complexes dans la DMF à $10^{-4}M$ ont indiqué que ces chélates sont non électrolytes [132-133], ce qui suggère que les anions chlorures sont à l'intérieure de la

sphère de coordination. Les points de fusion des complexes sont supérieurs à 250°C.

Les résultats de l'analyse élémentaire ont permis d'attribuer pour ces six complexes la formule brute suivante : $[M(L^{4-6})Cl_2]$ avec $M = Zn(II), Cd(II)$, et $L^{4-6} = (pbO), (qbO), (FmpbO)$

Les propriétés physiques et les résultats analytiques de ces complexes sont regroupés dans le tableau 25.

Tableau 25 : Analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes de Cadmium et de Zinc : $[M(L^{4-6})Cl_2]$

Complexes	Exp. (calc.) (%)				Couleur M(g/mole)	Rendement (%)	Λ $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$
	C	H	N	Cl			
$[Zn(L^4)Cl_2]$	43,39 (43,35)	2,51 (2,43)	8,50 (8,43)	21,40 (21,33)	Beige-verdâtre 332,5	69	7
$[Cd(L^4)Cl_2]$	37,94 (37,98)	2,13 (2,12)	7,40 (7,80)	18,61 (18,68)	Beige-foncé 379,5	70	16
$[Zn(L^5)Cl_2]$	50,30 (50,23)	2,55 (2,63)	7,40 (7,32)	18,60 (18,53)	Jaune 382,6	68	6
$[Cd(L^5)Cl_2]$	44,87 (44,93)	2,30 (2,35)	6,57 (6,52)	16,43 (16,51)	Blanc 429,6	77	19
$[Zn(L^6)Cl_2]$	39,02 (38,99)	1,73 (1,76)	7,05 (6,99)	17,79 (17,70)	beige 400,5	68	10
$[Cd(L^6)Cl_2]$	34,81 (34,89)	1,63 (1,58)	6,33 (6,26)	15,77 (15,84)	Blanc 447,5	70	14

III. Caractérisation des complexes de Zinc(II) et Cadmium(II) avec les ligands hétérocycliques

III.1. Caractérisation des complexes de Zn(II) et Cd(II) avec les ligands L^{1-3}

a. Spectrométrie Infra Rouge

Les spectres infrarouges des complexes comparés à celui des ligands nous ont permis d'identifier les sites qui interviennent dans la formation des liaisons dans les chélates. Ainsi, la spectroscopie

infrarouge nous a renseigné sur les structures [134] et les mouvements de vibrations internes des molécules.

La coordination de l'ion métallique avec le ligand implique l'apparition de nouvelles bandes de vibration sur le spectre IR des complexes et la disparition d'autres bandes.

Les figures 54-59, représentent les spectres infrarouges des trois complexes $[M(L^{1-3})Cl_2]$.

Comparativement aux ligands de la première famille (L^{1-3}) non coordonnées la bande de vibration $C=N$ dans les complexes, s'est vu affaiblie et a subi un déplacement significatif de 30 à 50 cm^{-1} , ce qui montre la coordination du ligand à l'ion métallique par l'atome d'azote [135].

L'engagement des ligands dans les liaisons avec le centre métallique affecte les vibrations des liaisons des atomes donneurs (azotes) avec les atomes voisins.

La vibration de la liaison $(C=N)_1$ se trouve déplacée après complexation vers les faibles nombres d'ondes selon l'ordre suivant : $[M(L^3)Cl_2] > [M(L^1)Cl_2] > [M(L^2)Cl_2]$.

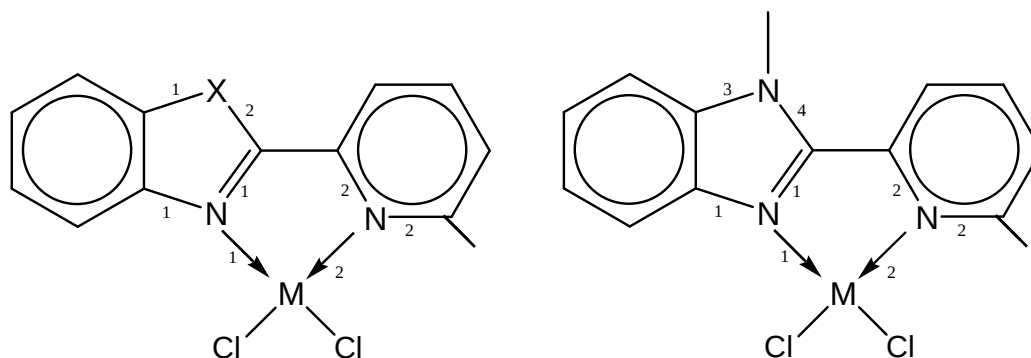
Le même effet a été observé pour la liaison $(C=N)_2$ qui se voit vibrer aussi vers les faibles énergies et dans le même sens de grandeur que $(C=N)_1$. L'examen des figures des complexes permet également de constater que les vibrations d'élongation $C-N$, $C-O$ ainsi que $C-S$ subissent un déplacement vers les grandes fréquences, ce qui est en faveur des interactions Métal-Ligand à travers les atomes d'azotes [136-137].

Les atomes d'azote des ligands sont engagés dans la liaison avec le métal central et ceci est confirmé par l'apparition de nouvelles vibrations vers les faibles énergies dans le domaine 600 et 400 cm^{-1} dues à la formation de liaison métal-ligand [138-140].

Des bandes de faibles intensités localisées entre 3000 et 2500 cm^{-1} , sont assignées aux vibrations des liaisons $C-H$ des groupements CH et CH_3 dans les complexes, elles restent pratiquement inchangées par rapport à celles dans le spectre du ligand non complexé. La liaison $(M-N)_1$ vibre vers les forts nombres d'onde selon l'ordre : $[M(L^2)Cl_2] < [M(L^1)Cl_2] < [M(L^3)Cl_2]$.

La vibration de la liaison $(M-N)_2$ suit le même ordre. Enfin, le mode de coordination, des ligands est en plus confirmé par l'apparition de bandes entre 700 et 600 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la liaison métal-chlore [122-124].

Les principales bandes de vibration des complexes de Zinc(II) et de cadmium(II) sont regroupés dans les tableaux 26 et 27



Avec : X = O, S et M = Zn, Cd

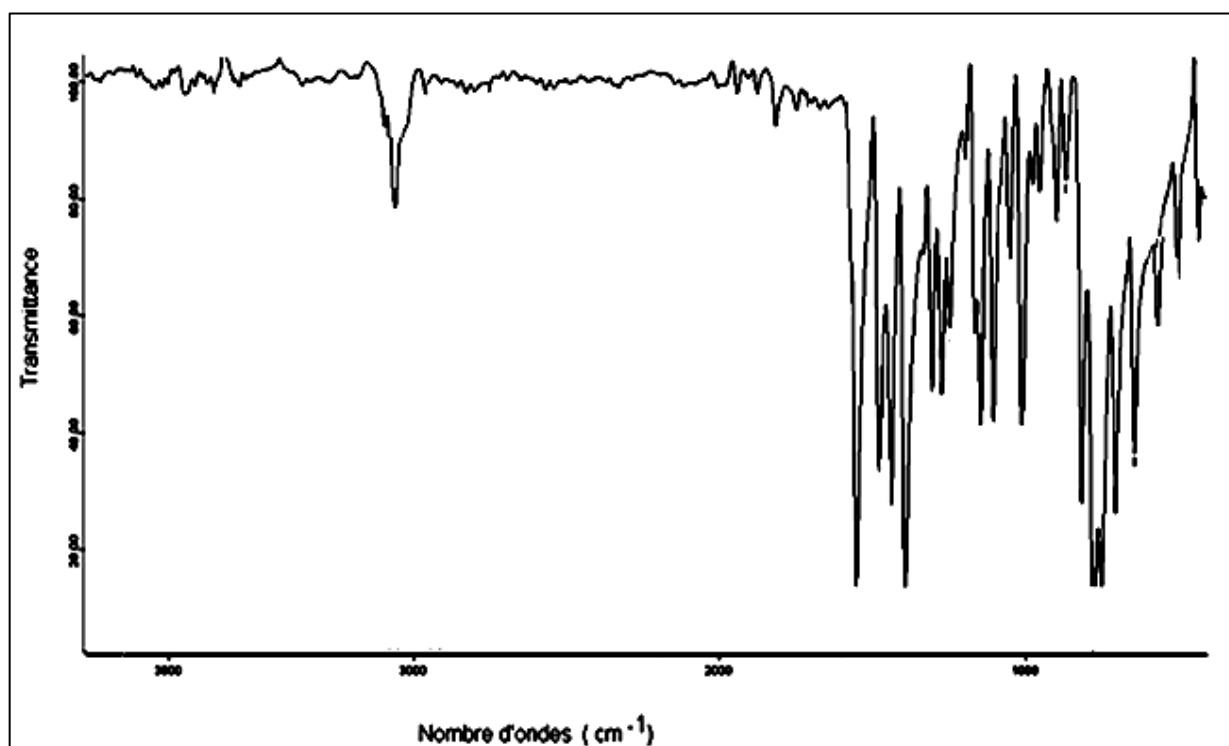


Figure 54 : Spectre IR du complexe $[Zn(L^1)Cl_2] : [Zn(mpbO)Cl_2]$.

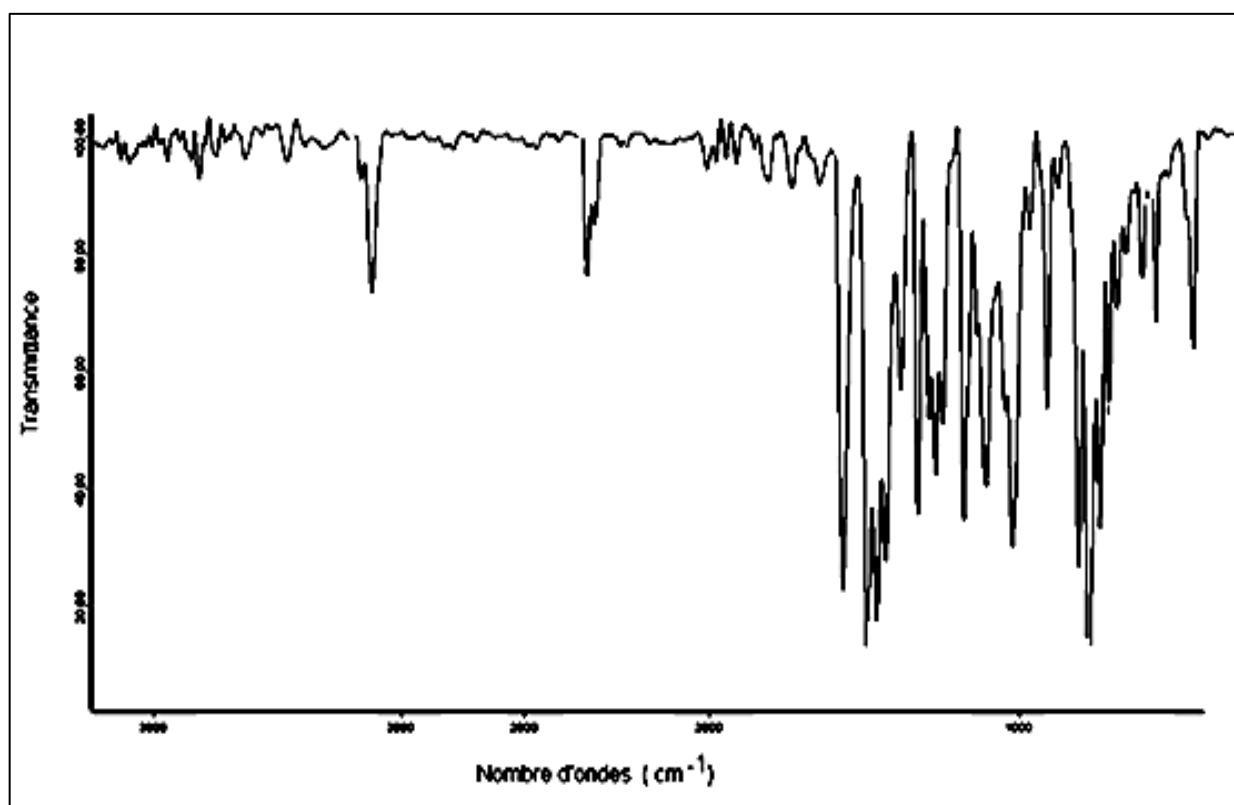


Figure 55 : Spectre IR du complexe $[Zn(L^2) Cl_2] : [Zn (mpbS) Cl_2]$.

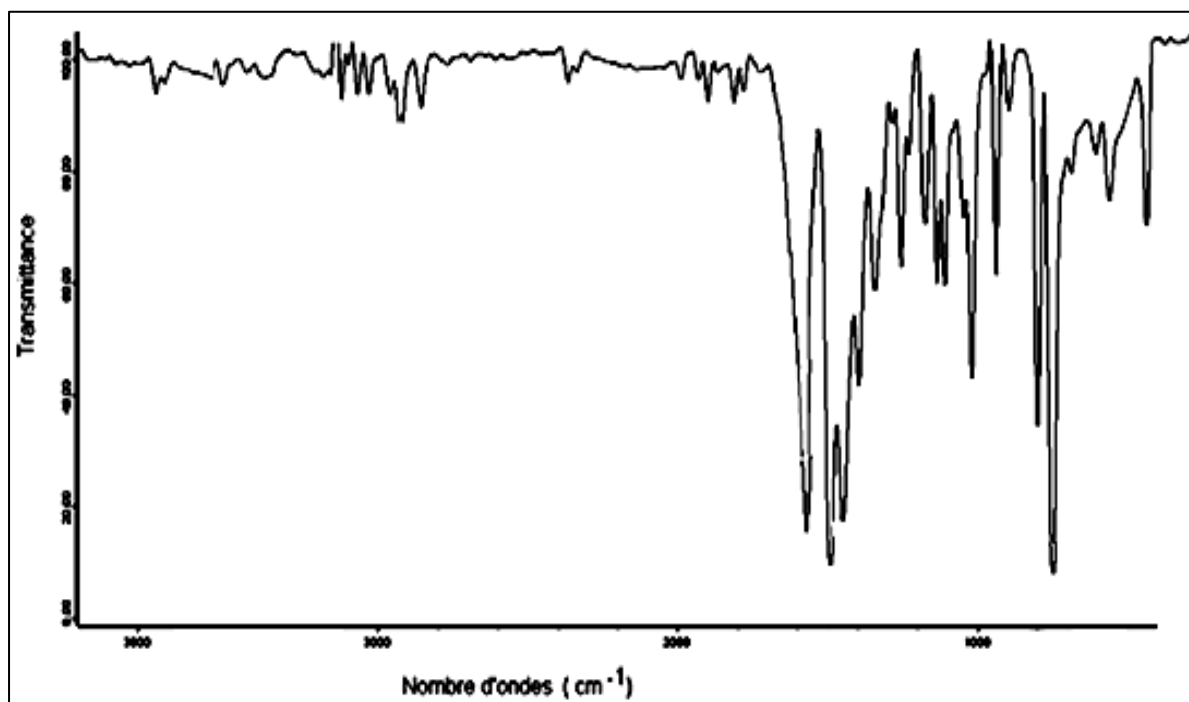


Figure 56 : Spectre IR du complexe $[Zn(L^3) Cl_2] : [Zn (mpbN) Cl_2]$.

Tableau 26 : Principales bandes IR des complexes de Zinc : $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$ (cm^{-1}).

Complexes : Attributions $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})_1$	1546 _i	1540 _i	1572 _i
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})_2$	1460 _i	1457 _m	1490 _i
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_1$	1268 _m	1265 _i	1286 _m
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_2$	1252 _m	1220 _m	1270 _f
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_3$	-	-	1254 _f
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_4$	-	-	1180 _f
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_1$	1165 _m	-	-
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_2$	1099 _i	-	-
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{S})_1$	-	1090 _m	-
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{S})_2$	-	1048 _m	-
$\bar{\nu}(\text{Zn}-\text{N})_1$	564 _m	551 _m	575 _m
$\bar{\nu}(\text{Zn}-\text{N})_2$	439 _i	430 _f	445 _f
$\bar{\nu}(\text{Zn}-\text{Cl})$	637 _i	650 _i	652 _i

i = intense; m = moyenne; f = faible; $\bar{\nu}$ = nombre d'onde (cm^{-1})

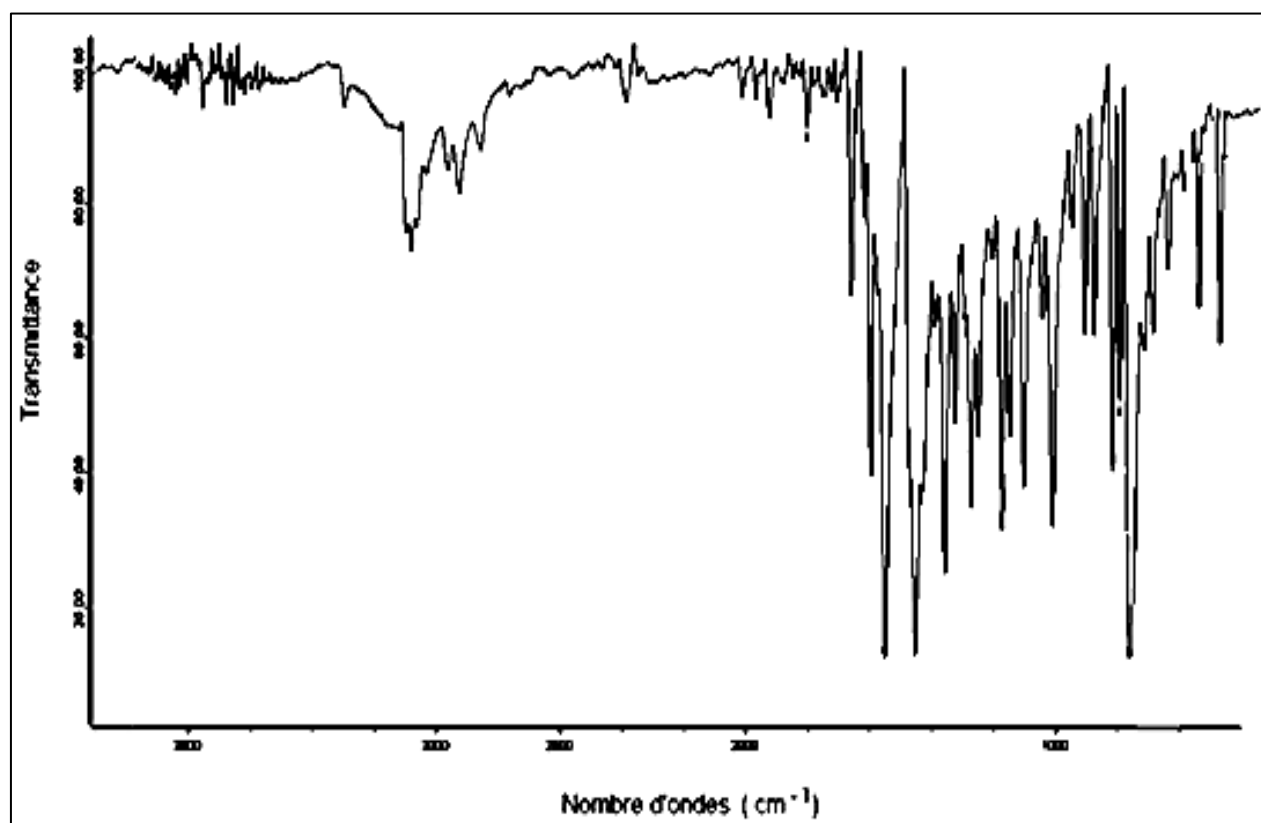


Figure 57 : Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{mpbO})\text{Cl}_2]$.

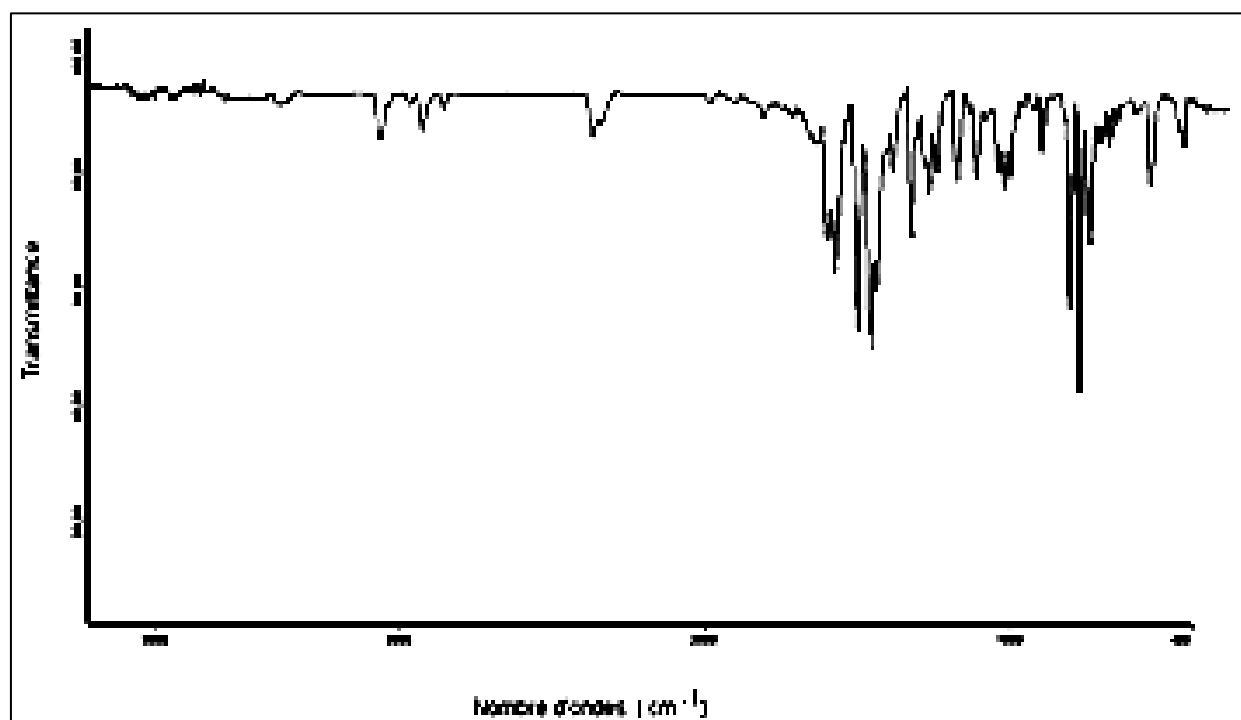


Figure 58 : Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{mpbS})\text{Cl}_2]$.

Tableau 27 : Principales bandes IR des complexes de Cadmium : $[\text{Cd}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$ (cm^{-1}).

Complexes Attributions $[\text{Cd}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})_1$	1546 _i	1524 _i	1560 _i
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})_2$	1464 _i	1451 _i	1490 _i
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_1$	1268 _i	1260 _m	1286 _m
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_2$	1256 _f	1225 _m	1268 _m
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_3$	-	-	1250 _f
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_4$	-	-	1180 _f
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_1$	1168 _i	-	-
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_2$	1097 _i	-	-
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{S})_1$	-	1088 _m	-
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{S})_2$	-	1046 _m	-
$\bar{\nu}(\text{Cd}-\text{N})_1$	556 _m	532 _f	561 _m
$\bar{\nu}(\text{Cd}-\text{N})_2$	434 _f	421 _m	440 _f
$\bar{\nu}(\text{Cd}-\text{Cl})_1$	629 _i	640 _i	645 _i

i = intense; m = moyenne; f = faible; $\bar{\nu}$ = nombre d'onde (cm^{-1})

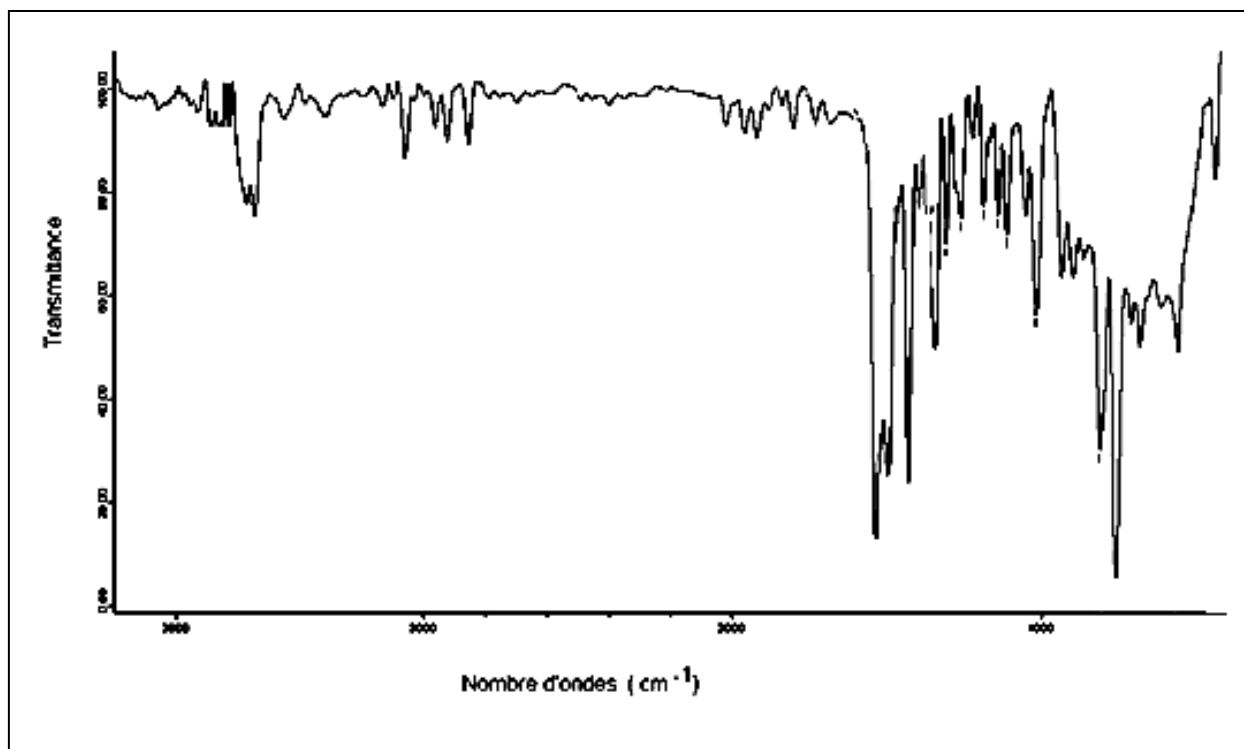


Figure 59: Spectre IR du complexe $[Cd(L^3) Cl_2] : [Cd (mpbN) Cl_2]$.

b. Spectrométrie RMN

b.1. Spectrométrie RMN- 1H

La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1H) a servi dans la confirmation de la structure des complexes de Zn(II) et de Cd(II) proposées dans l'étude de la spectroscopie infrarouge.

Les spectre de résonance magnétique nucléaire des protons des complexes de Zn(II) et de Cd(II)) en solution dans le DMSO deutéré, ont permis l'identification des ligands L^{1-3} dans ces complexes. Les ligands L^{1-3} sont clairement identifiés par l'apparition des massifs situés entre 7,0 et 8,0 ppm correspondant à la résonance des protons des noyaux aromatiques [141-142].

Les signaux caractéristiques des groupements CH_3 sont apparus dans le spectre des complexes (figures 60-65) avec des déplacements des pics de résonance nucléaire significatifs, ce qui révèle un changement dans la structure des ligands lors de la complexation [143].

Du fait de la complexation, les signaux RMN du 1H des groupements méthyles se sont trouvés

déplacés vers les champs forts. Ceci est dû probablement à un déblindage suite à un l'engagement des atomes donneurs voisins dans la liaison de coordination avec le métal. Ce déplacement est de l'ordre de 15 ppm dans le cas du premier méthyle : $\text{CH}_{3(1)}$ et de 9 ppm pour le second méthyle : $\text{CH}_{3(8)}$

Pour chaque complexe, les massifs dûs aux résonances des noyaux aromatiques se sont déplacés également légèrement vers les grands déplacements chimiques (champs faibles). Ceci confirme la coordination du ligand au métal.

Un signal qui apparaît aux environs de 2,5 ppm dans l'ensemble des spectres des complexes, est assigné au solvant solubilisant (DMSO).

Les déplacements chimiques des complexes de Zinc et de Cadmium sont regroupés dans les tableaux 28 et 29.

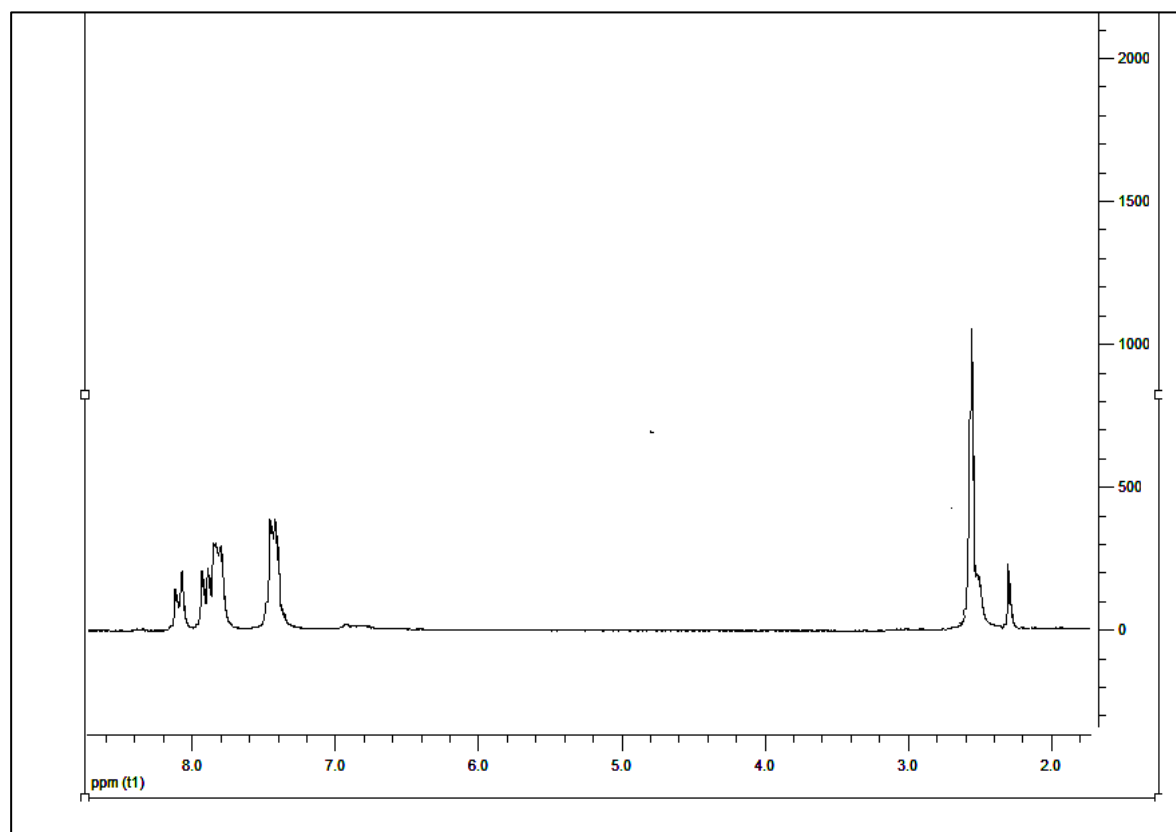


Figure 60 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

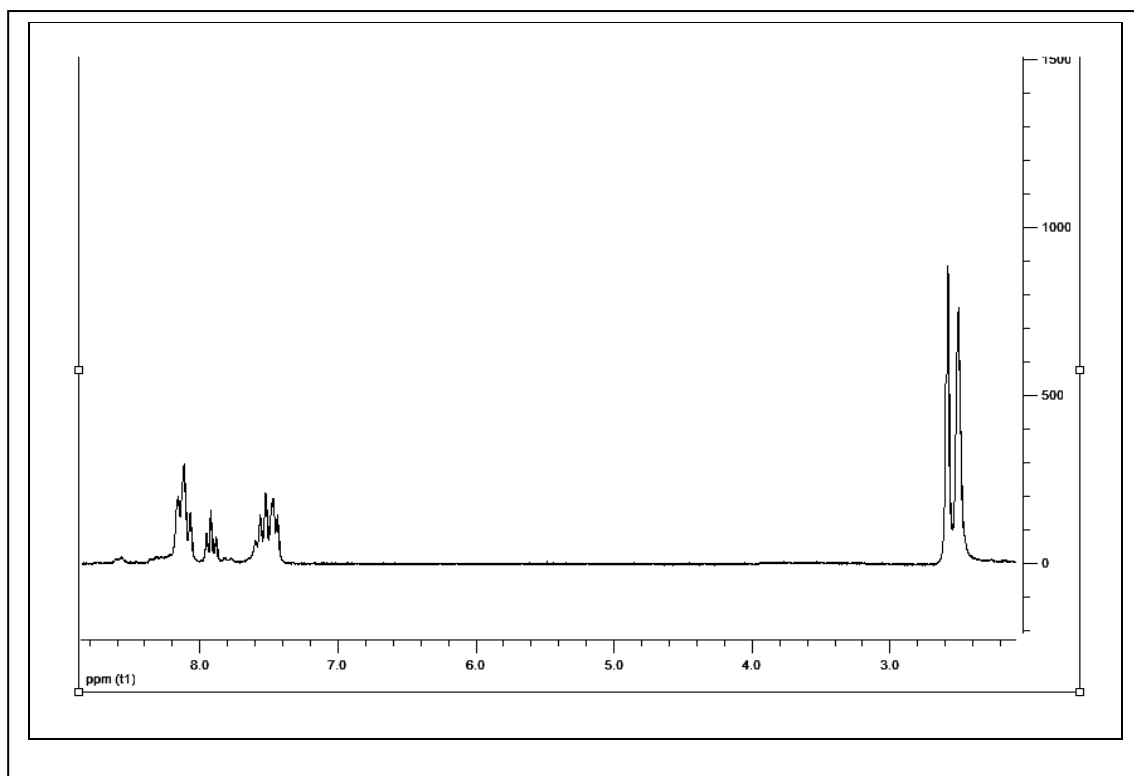


Figure 61 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO

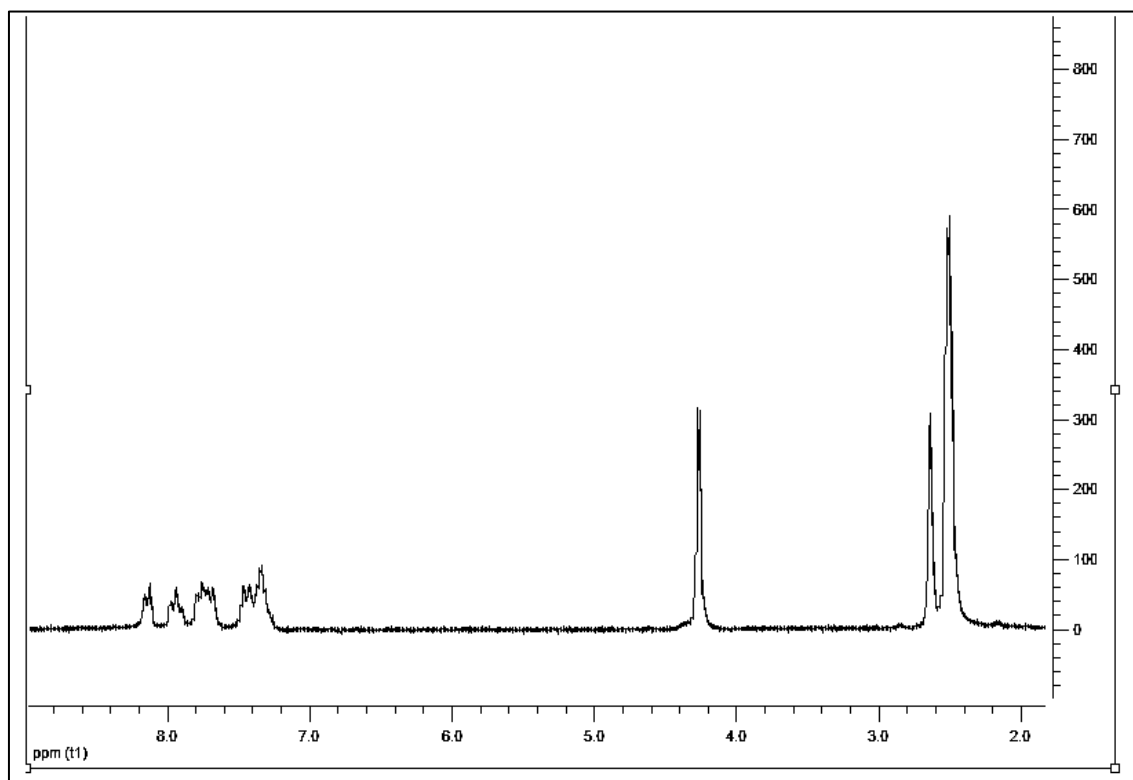
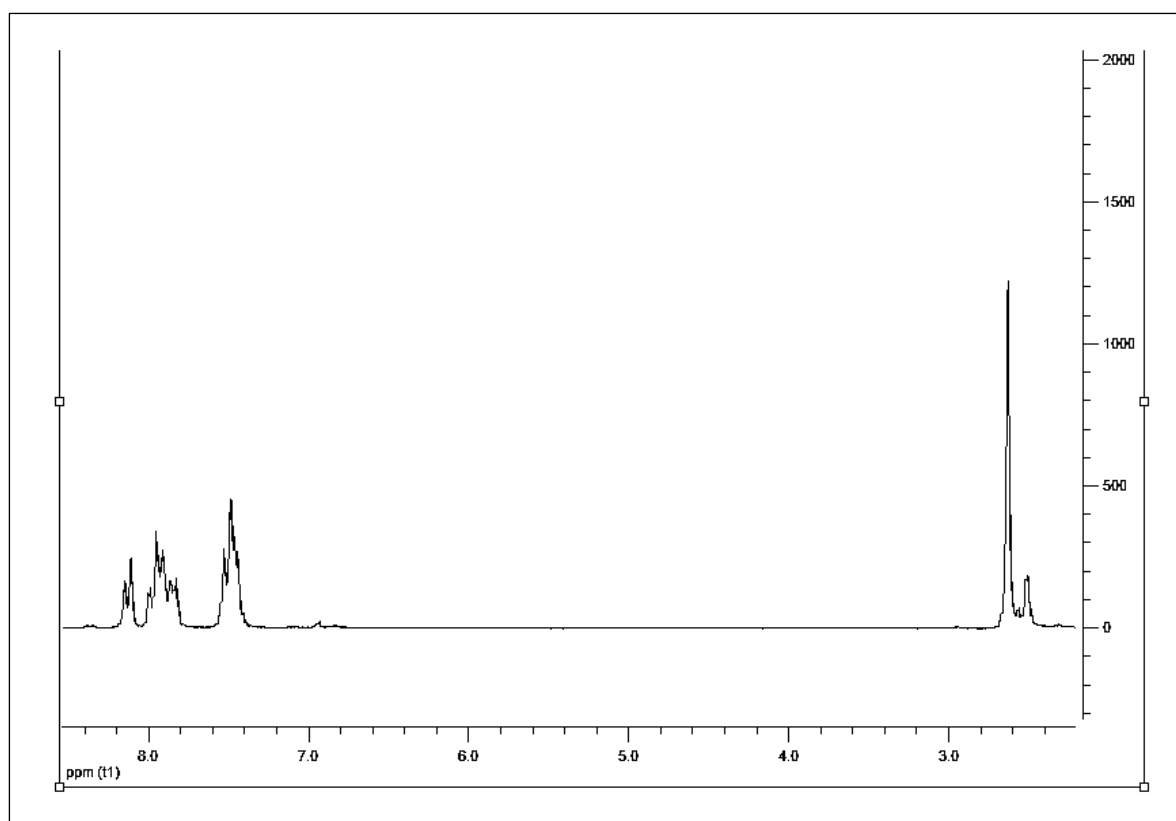


Figure 62: Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 28 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de Zinc : $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$

Type de proton \ Complexes	$[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$
CH_3 (1)	2,55	2,58	2,60
Massif aromatique	7,14 - 8,11	7,42 - 8,15	7,30 - 8,16
CH_3 (8)	-	-	4,21

**Figure 63 :** Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

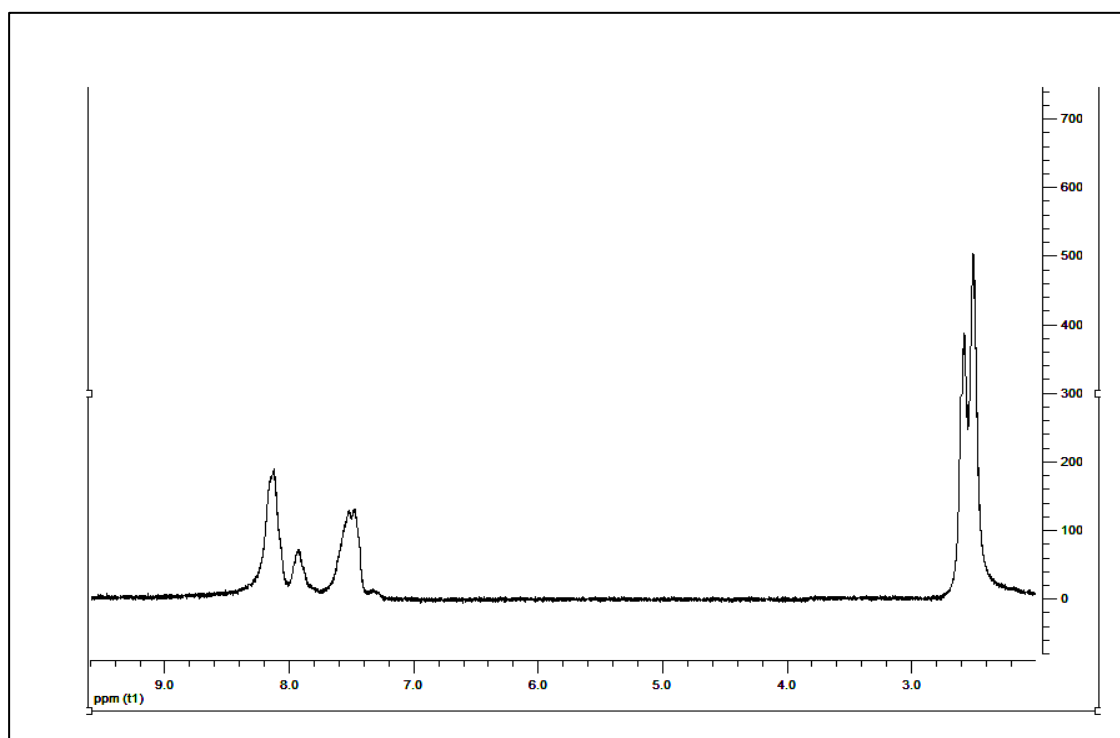


Figure 64 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

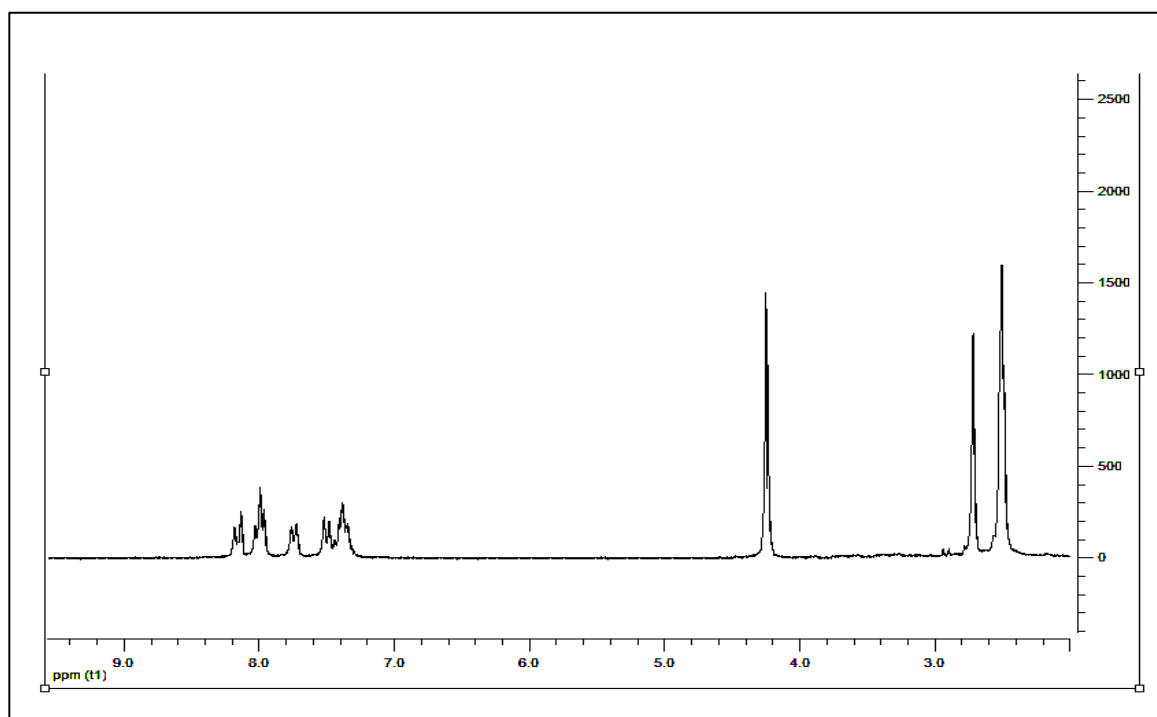


Figure 65 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 29 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de cadmium $[\text{Cd}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$

Complexes Type de proton	$[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$
CH₃ (1)	2,60	2,57	2,61
Massif aromatique	7,44 - 8,14	7,37 - 8,44	7,30 - 8,17
CH₃ (8)	-	-	4,20

b.2. Spectrométrie RMN-¹³C

Les spectres RMN ¹³C des complexes formés avec les ligands L¹⁻³ enregistrés dans le DMSO deutéré montrent des signaux correspondant à la résonance magnétique des différents carbones existants dans la molécule du complexe.

Les pics des signaux attribués aux carbones de CH₃ du groupement pyridine se trouvent légèrement déplacés vers les champs forts.

Aussi la résonance magnétique des carbones (6) et (7) proches des atomes d'azotes donnent des pics déplacés légèrement vers les champs faibles par rapport au spectre du ligand seul. Ces légers déplacements sont probablement le résultat de la coordination des ligands au métal.

Les spectres RMN ¹³C de ces complexes sont représentés par les figures (66-71), et leurs déplacements chimiques sont regroupés dans les tableaux (30 et 31).

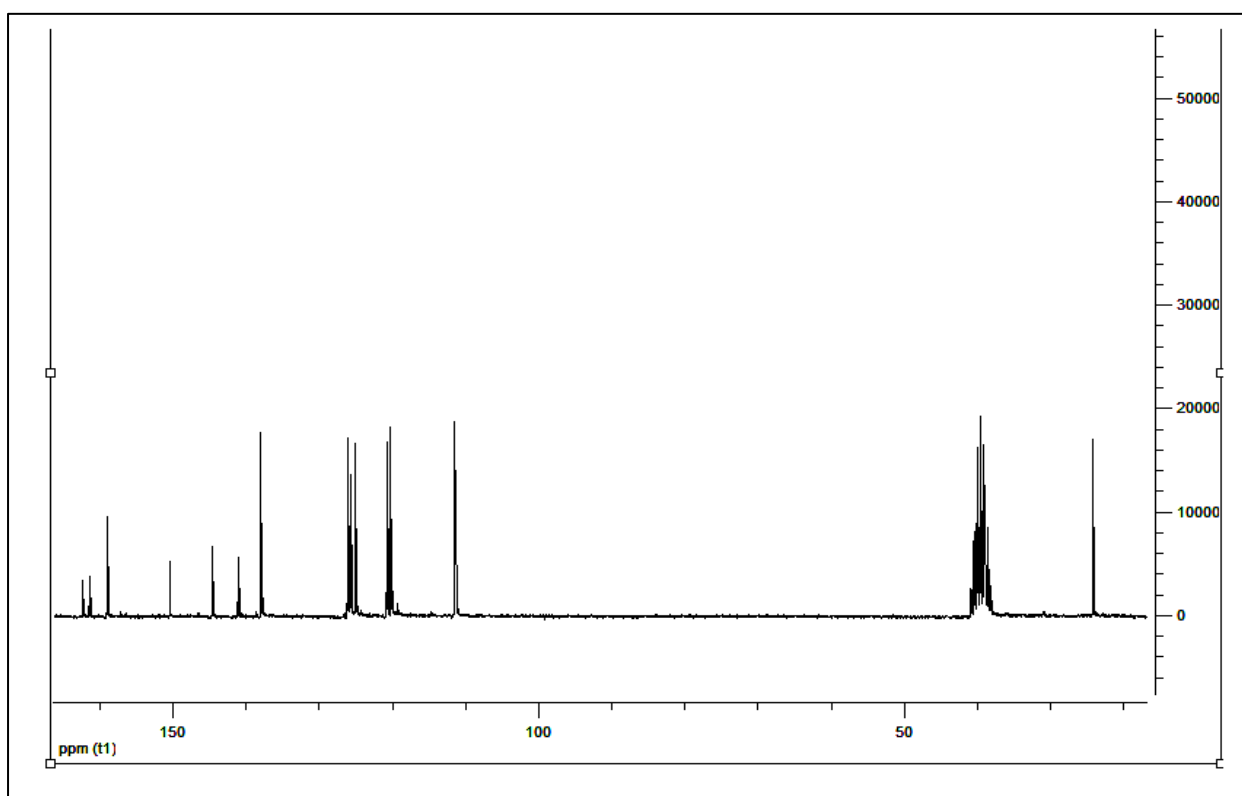


Figure 66 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

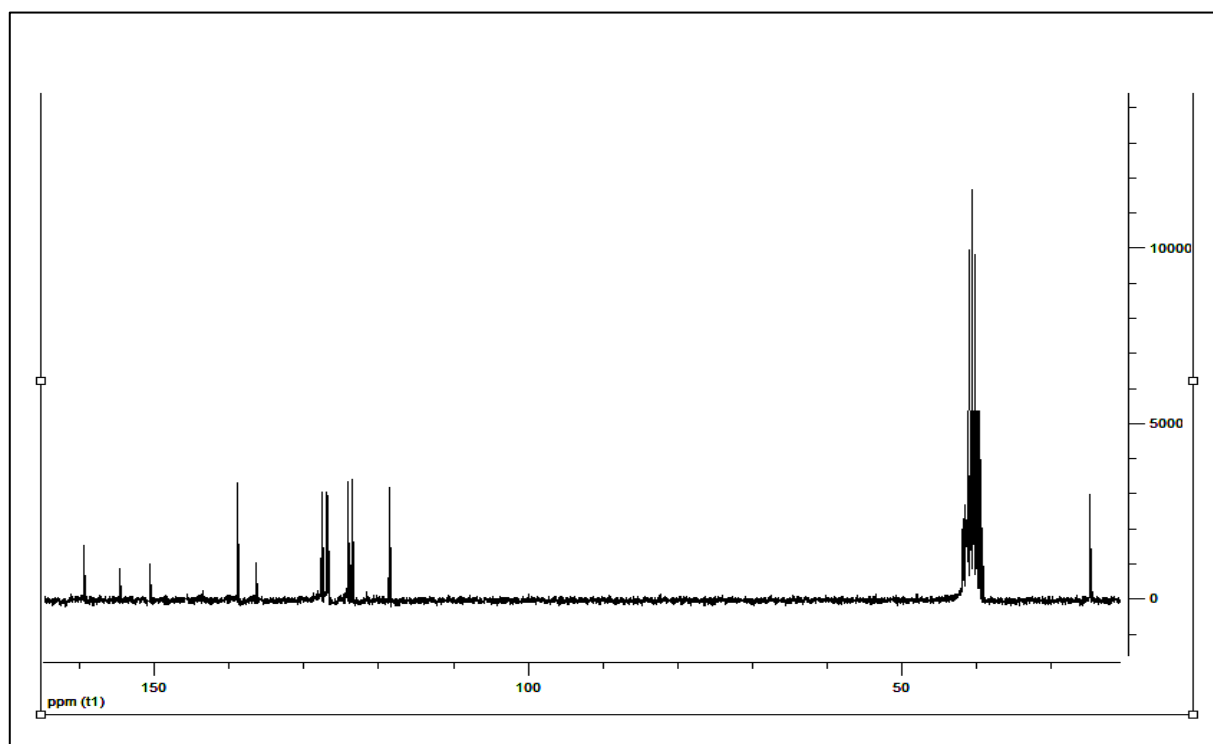


Figure 67 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

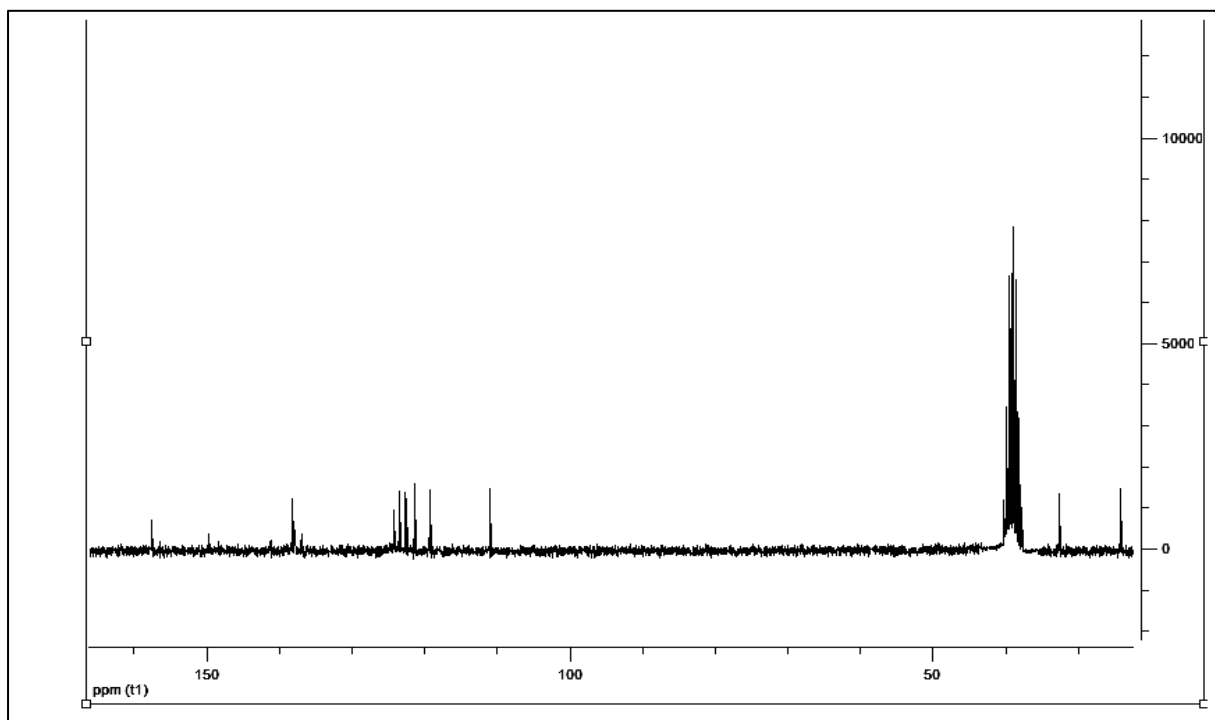


Figure 68 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 30 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de Zinc : $[\text{Zn}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$

Type de carbones	Complexes		
	$[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$
Pyridine	CH ₃ (1)-C(6) 24,0, 161,4, 120,8, 137,8, 125,2, 159,9	CH ₃ (1)-C(6) 23,8, 158,5, 117,4, 135,63 122,4, 154,8	CH ₃ (1)-C(6) 23,9, 157,5, 121,4, 136,9, 121,9, 149,6
noyau benzenique	C(7)-C(14) 151,4, 145,8, 111,7, 125,8, 126,2, 120,1, 142,2	C(7)-C(14) 151,1, 128,5, 123,9, 125,9, 125,4, 122,5, 137,9	C(7)-C(14) 141,1, 33,6, 126,9, 119,1, 122,6, 123,2, 110,9, 137,9

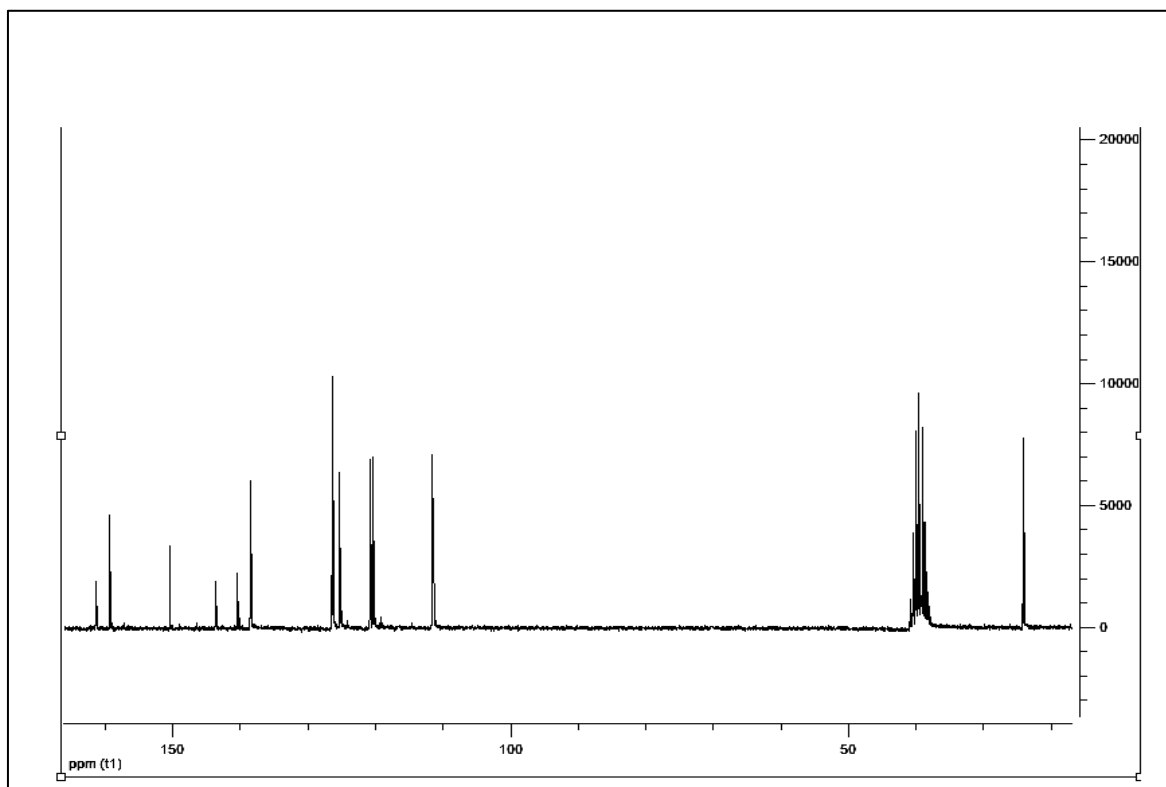


Figure 69 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

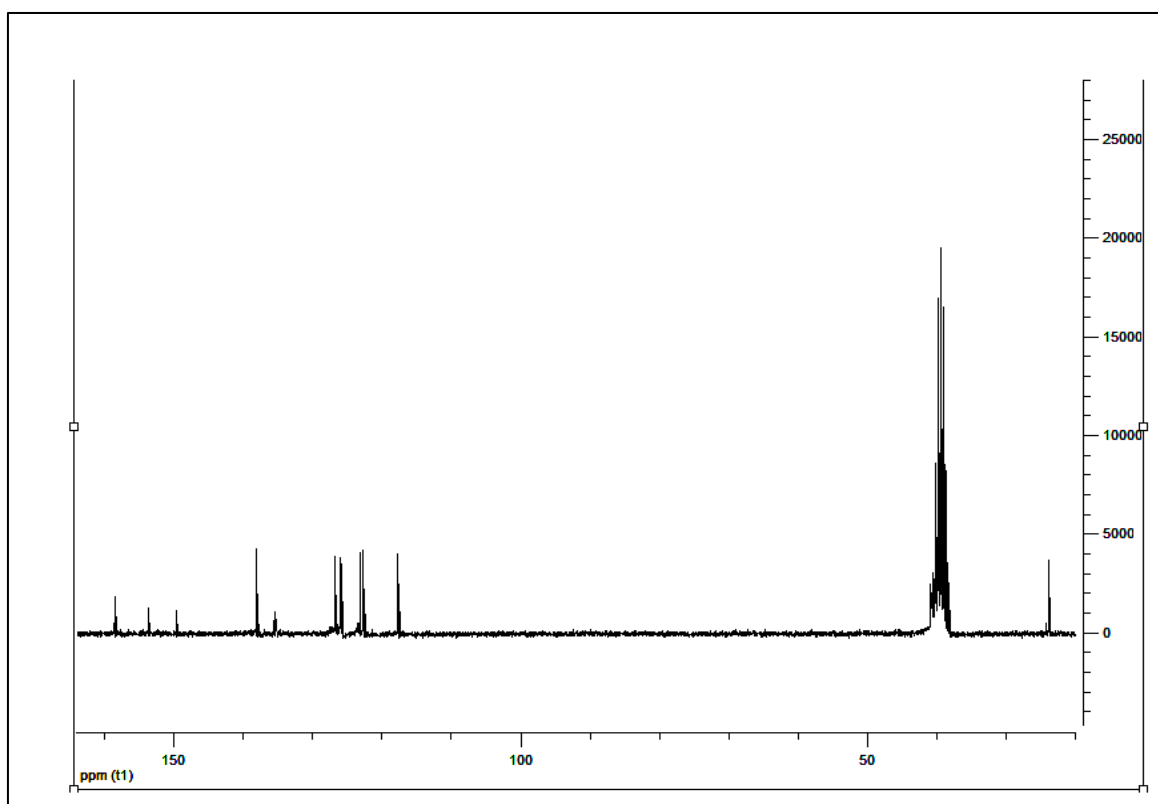


Figure 70 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

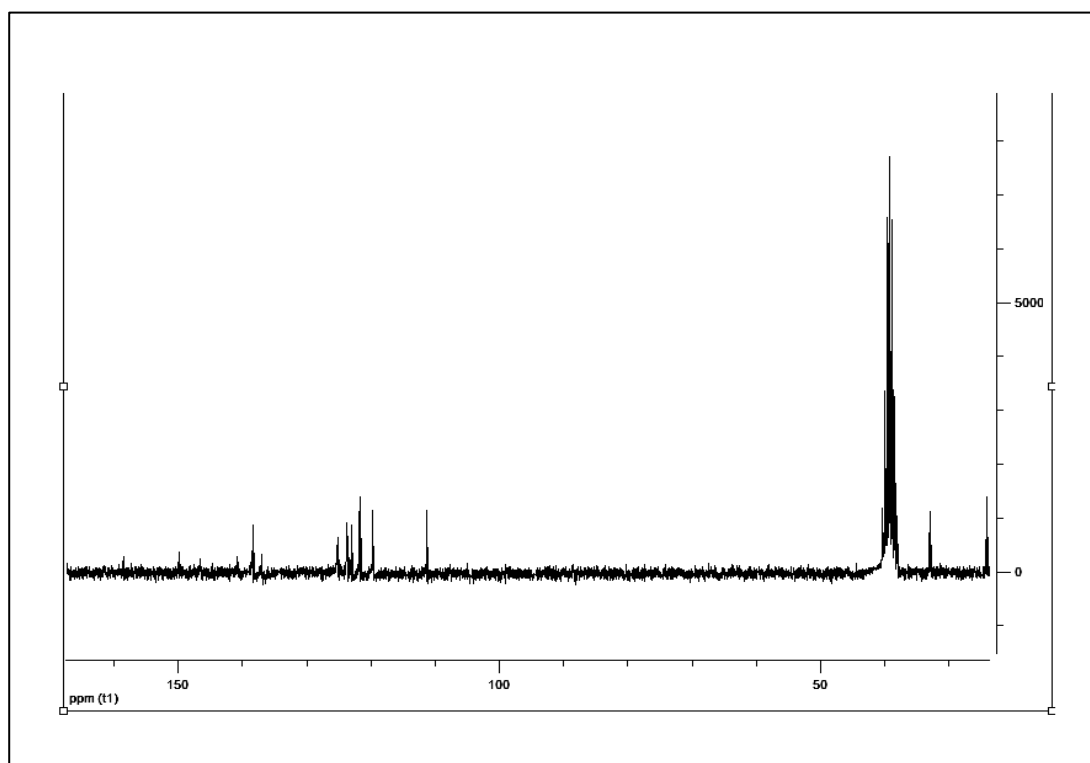


Figure 71 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 31 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de Cadmium : $[\text{Cd}(\text{L}^{1-3})\text{Cl}_2]$

Complexes Type de carbone	$[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$
Pyridine	CH ₃ (1)-C(6) 23,9, 161,3, 120,8, 138,2, 124,0, 158,1	CH ₃ (1)-C(6) 23,8, 159,4, 118,5, 137,6, 122,4, 153,2	CH ₃ (1)-C(6) 23,5, 158,5, 121,6, 136,9, 123,0, 150,9
noyau benzenique	C(7)-C(14) 149,4, 143,4, 111,4, 125,3, 126,4, 120,3, 140,3	C(7)-C(14) 150,5, 135,6, 123,2 , 126,3, 125,4 , 122,6, 136,7	C(7)-C(14) 140,5, 33,9, 126,9, 119,5, 123,7, 125,0, 111,1, 138,2

c. Spectrophotométrie d'absorption électronique

Les spectres électroniques des complexes de Zn(II) et de Cd(II) ont été enregistrés dans la DMF, et les résultats sont regroupés dans le tableau 32.

La spectrophotométrie UV-Visible nous a renseigné sur l'environnement des ions de Zn (II) et Cd (II) dans les chélates.

Les bandes d'absorption UV-Visible affectées aux ligands et observées dans les spectres des complexes se sont déplacées de 2 à 10 nm vers les faibles longueurs d'ondes pour les complexes de L^1 et L^2 et vers les grandes longueurs d'ondes pour L^3 . Ceci montre l'engagement du ligand dans la formation des complexes.

Les spectres de transition électronique des complexes formés avec le Zn(II), le Cd(II) et les ligands L^{1-3} montrent l'apparition de transitions électroniques intra-ligands. Ceci prouve l'existence du ligand autour du métal central. Ces transitions se sont un peu déplacées et apparaissent dans le domaine de l'UV entre 290 nm (34482 cm^{-1}) et 350 nm (28571 cm^{-1}) (Figures 72, 74, 76-79) et confirment la complexation de ces ligands au métal central. Une autre transition de transfert de charge, ligand-métal apparaît dans le domaine du visible entre 400 (25000 cm^{-1}) et 600 nm (16000 cm^{-1}) prouvant la liaison du ligand au métal central (Figures 73, 75) [144]. Ces absorptions peuvent être attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ [146]. Ceci confirme l'existence du ligand autour du métal.

Les spectres électroniques de transition de ces complexes ne font pas apparaître des bandes dues aux transitions d-d au sein du métal vu que les orbitales d des métaux sont saturées et les transitions d-d ne sont pas permises.

Les bandes de transition électroniques des ligands complexés ont subi un déplacement vers les fortes énergies dans le cas du 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-benzothiazole : (mpbS) et 2-(6-méthylpyridin-2-yl)-benzoxazole : (mpbO) Par contre dans le cas du 1-méthyl-2-(6-méthylpyridin-2-yl)-1H-benzoimidazole : (mpbN), ces absorptions se sont vues déplacées vers les faibles énergies. Ceci est probablement dû à la présence du groupement donneur méthyle sur l'atome d'azote de la fonction imidazole.

Les complexes de l'ion métallique Zn(II) et Cd(II) de configuration électronique d^{10} sont diamagnétiques et leur géométrie ne peut pas être révélée par la spectrophotométrie UV-Visible [145]. En général, les chélates de Zn(II) et Cd(II) de couleurs jaunes clairs et beiges adoptent une forme tétraédrique [146-147].

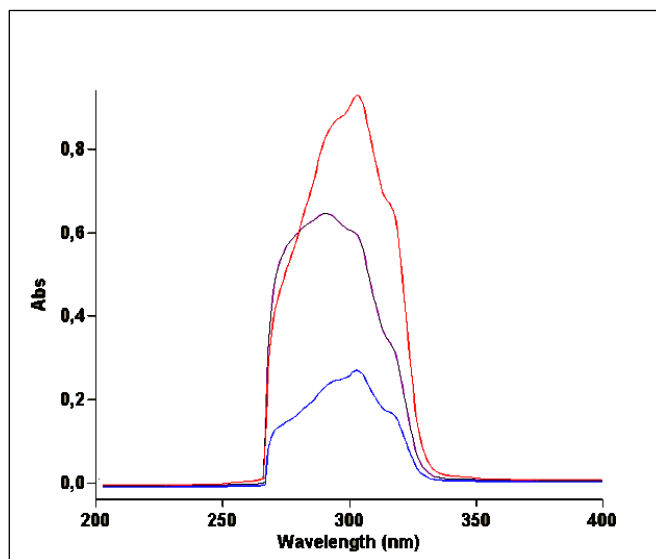


Figure 72 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Zn(L^1)Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ M).

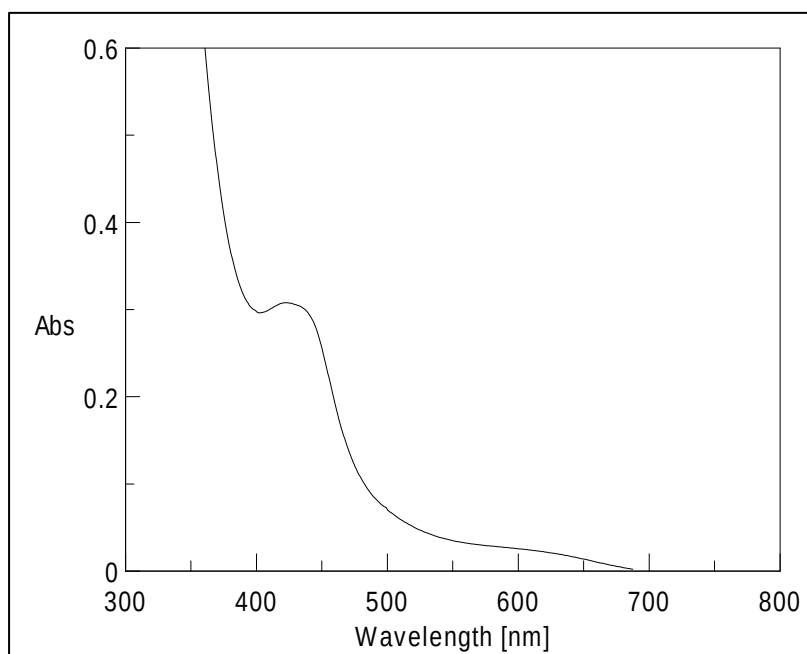


Figure 73 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Zn(L^1)Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 5 \cdot 10^{-3}$ M).

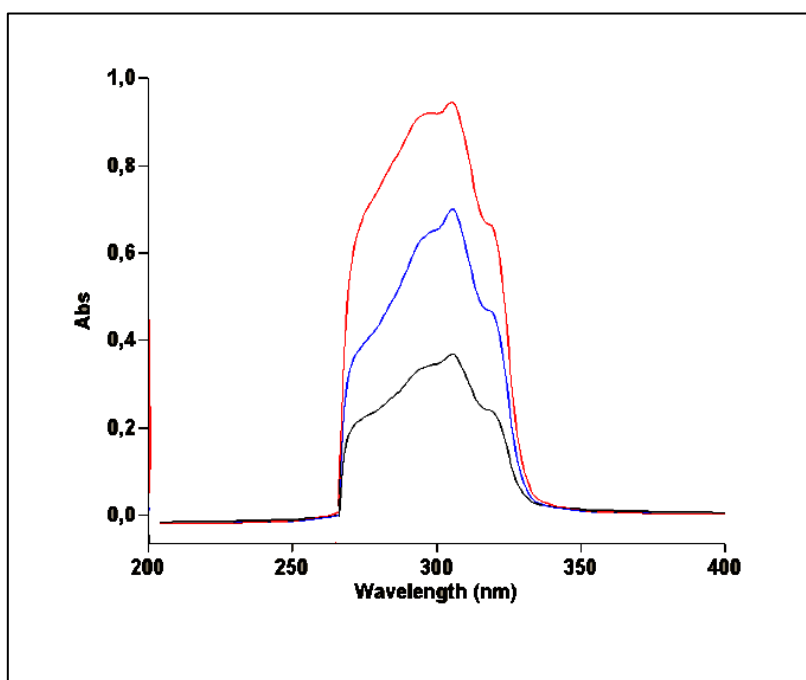


Figure 74 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cd(L^1)Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ M).

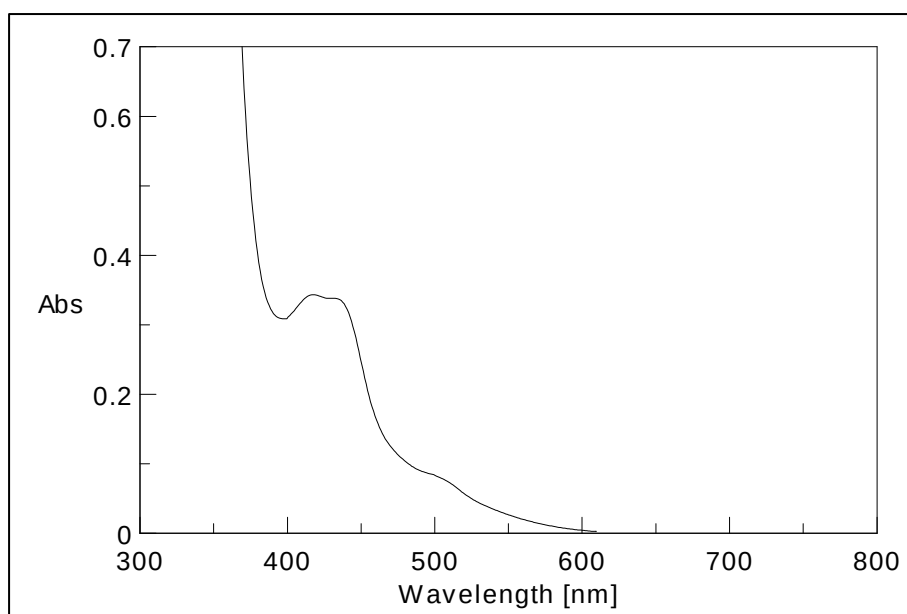


Figure 75 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cd(L^1)Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5 \cdot 10^{-3}$ M).

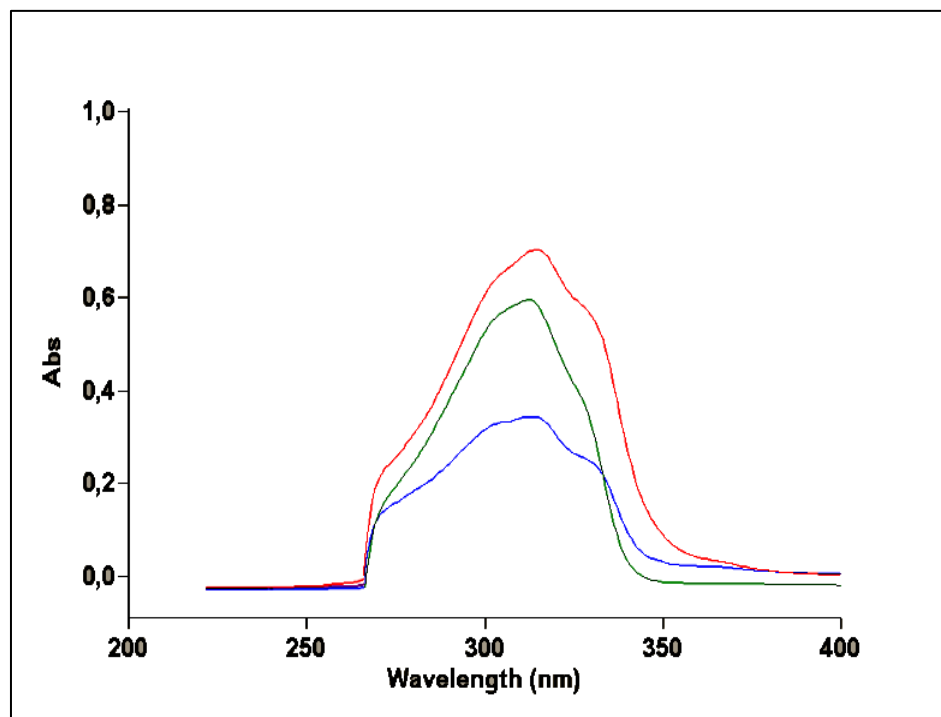


Figure 76: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans du DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

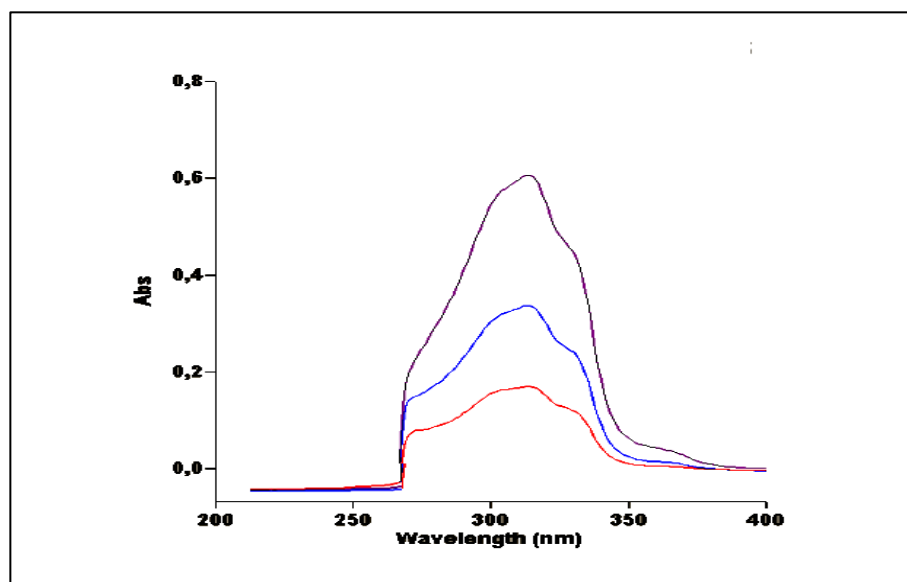


Figure 77 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

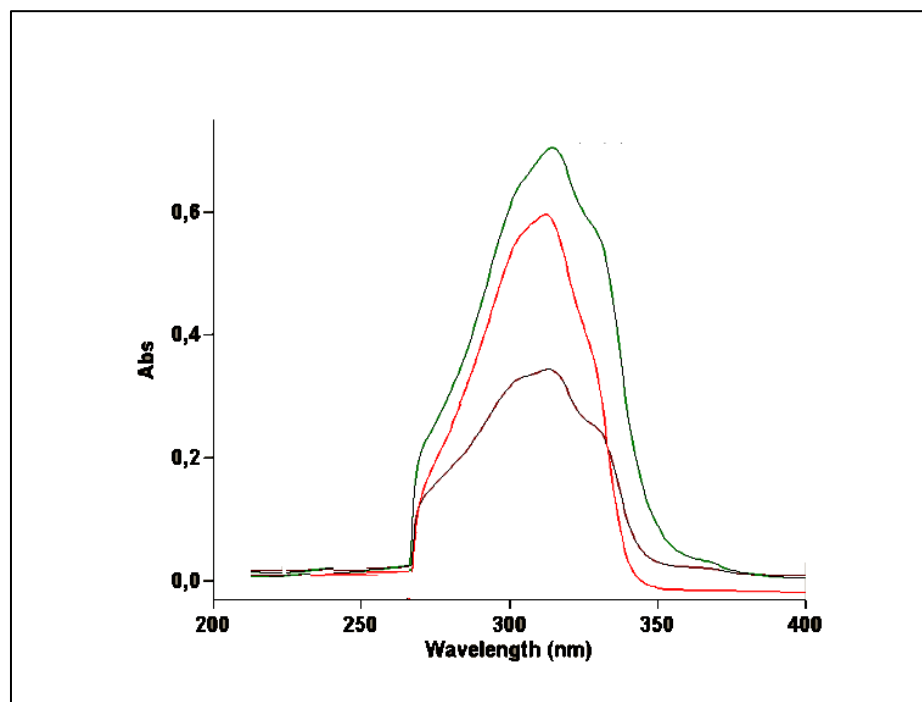


Figure 78 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).

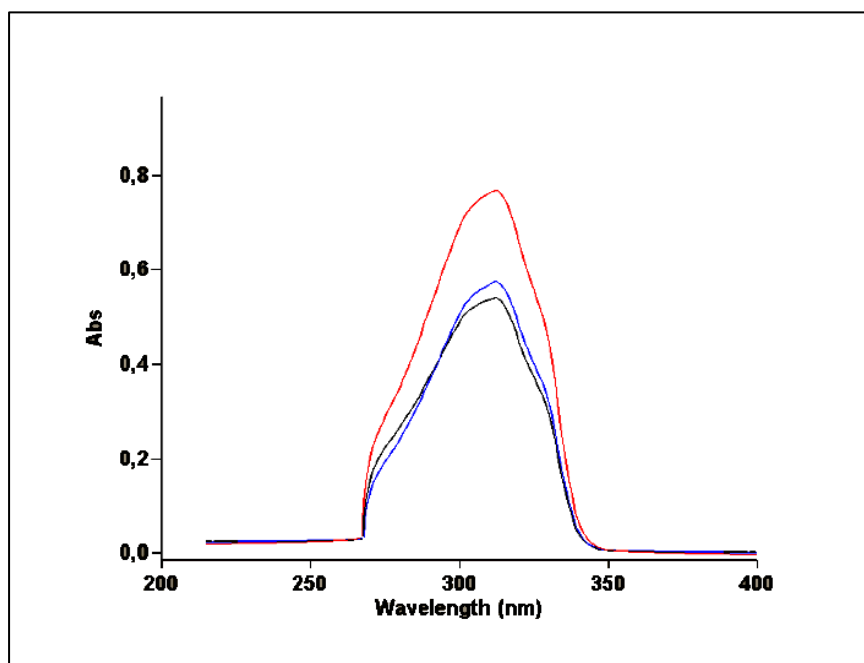


Figure 79: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans du DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).

Tableau 32 : Spectre électronique d'absorption des complexes : $[M (L^{1-3}) Cl_2]$.

Complexes	λ nm(cm^{-1})	ϵ (mole $^{-1}$. l. cm^{-1})
[Zn(L¹) Cl₂]	600(16660)	100
	317 (31545)	16500
[Cd(L¹) Cl₂]	302 (33112)	23000
	293 (34129)	21500
	500(20000)	160
	316 (31645)	14500
	305 (32786)	23500
	294 (34013)	22750
[Zn(L²) Cl₂]	324(30864)	15097
	314(31847)	16250
[Cd(L²) Cl₂]	-	-
	325 (30769)	11917
	314 (31847)	15150
	-	-
[Zn (L³) Cl₂]	330(30303)	16500
	314(31847)	19132
[Cd(L³) Cl₂]	300(33330)	15540
	328(30487)	12700
	313(31948)	19000
	300(33330)	18000

• **d. Schémas structuraux proposés**

Les différentes caractérisations ont permis d'attribuer une coordinence quatre pour ces complexes de composition 1 : 1 pour chaque métal.

Les ligands se sont liés de manière bidentée à travers les atomes d'azotes, la sphère de coordination est complétée par deux atomes de chlore comme cela a été vérifié par spectrométrie IR et analyse gravimétrie.

Les complexes formés pour cette première famille de ligands adoptent donc une géométrie tétraédrique.

Sur la base de ces résultats Les schémas structuraux (Figures 80) suivants sont proposés pour les complexes de zinc (II) et de cadmium (II).

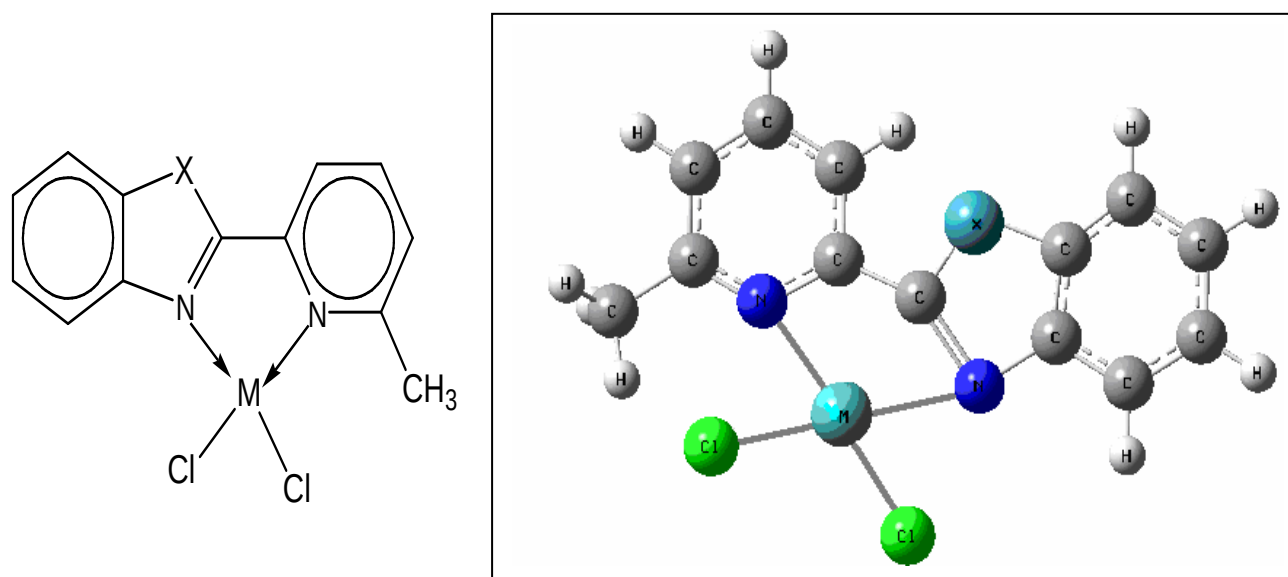


Figure 80: Structure des complexes de Zinc et Cadmium (X = O, S et N-CH₃)

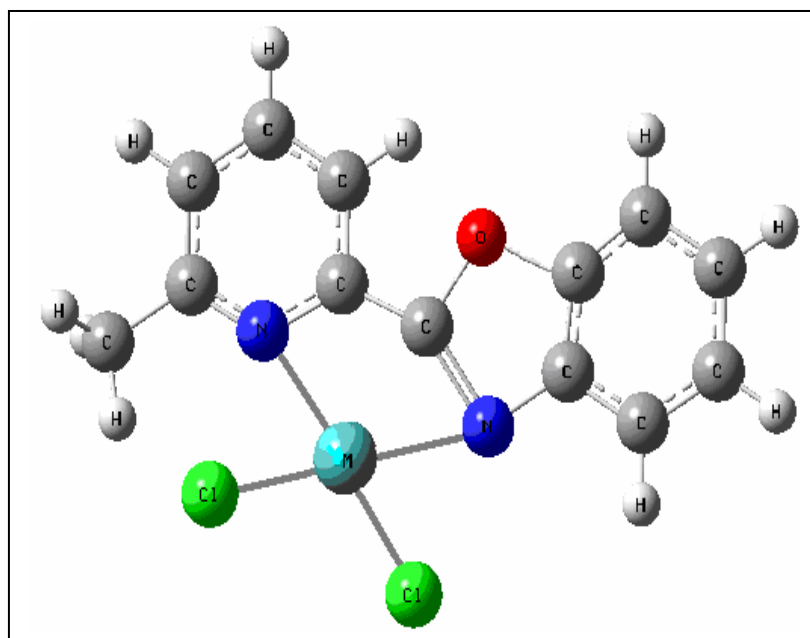


Figure 80-a : Structure proposée pour le complexe $[M(L^1)Cl_2]$:
M = Zn ou Cd

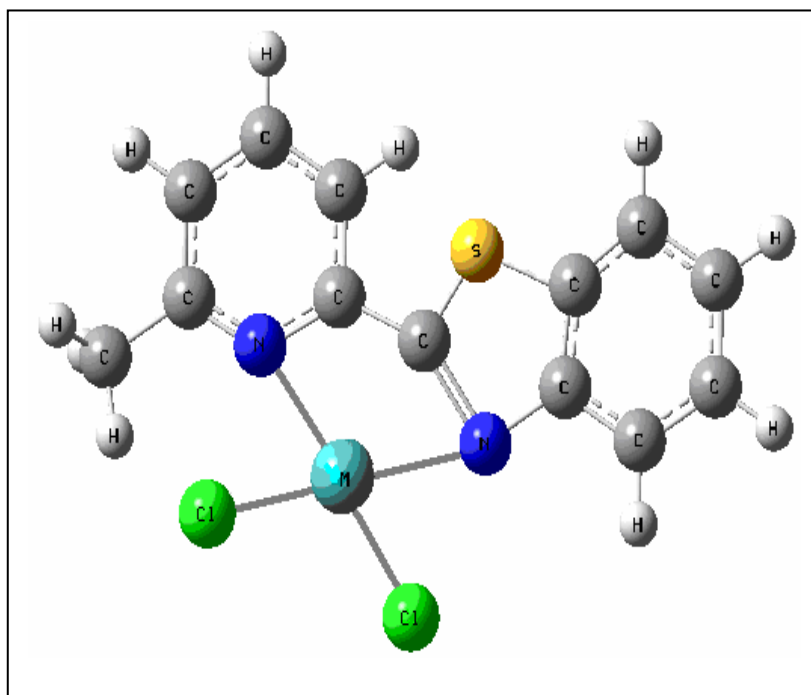


Figure 80-b: Structure proposée pour le complexe $[M(L^2)Cl_2]$:
M = Zn ou Cd

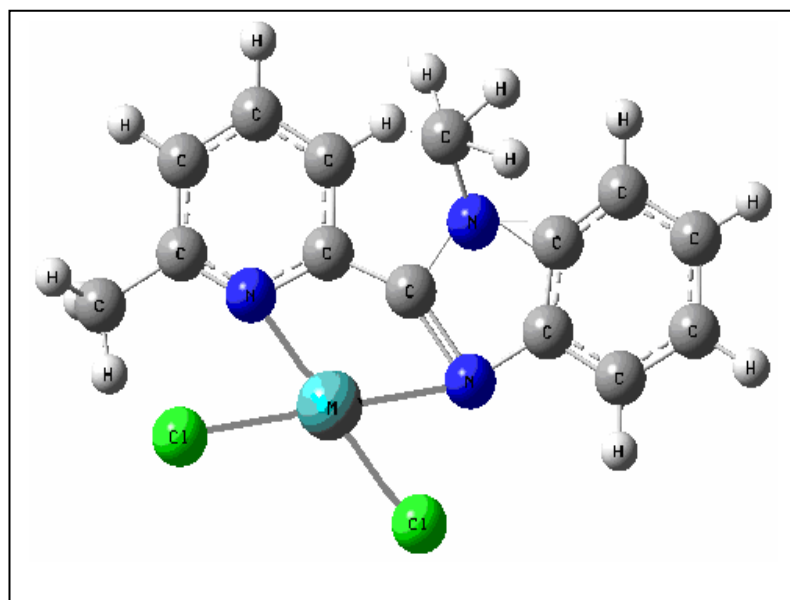


Figure 80-c: Structure proposée pour le complexe $[M(L^3)Cl_2]$:
M = Zn ou Cd

III.2. Caractérisation des complexes de Zn(II) et Cd(II) avec les ligands L⁴⁻⁶

a. Spectrométrie Infra Rouge

Les spectres des complexes sont représentés par les figures 81-86.

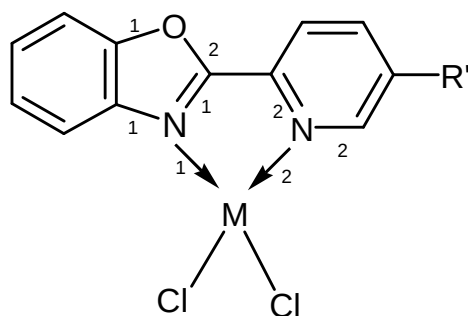
L'analyse des spectres IR s'est effectuée par comparaison des spectres des complexes avec ceux des ligands correspondants. Dans les spectres des complexes, de nouvelles bandes de faibles intensités sont apparues entre 750 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ prouvant ainsi la coordination des ligands aux métaux centraux.

La vibration de la liaison M-N₁ apparaît vers les grandes énergies selon l'ordre suivant :

$\bar{\nu} (M-N)_1 L^4 > \bar{\nu} (M-N)_1 L^5 > \bar{\nu} (M-N)_1 L^6$. L'énergie de vibration de la liaison M-N₂ va dans le même sens que M-N₁. A la suite de la coordination du ligand au centre métallique les vibrations des liaisons C=N, C-N ont subi des déplacements. Le nombre d'onde de la vibration de la liaison (C=N)₁ se trouve diminuer en allant du complexe [M(L⁴) Cl₂] au complexe [M(L⁶) Cl₂].

Les bandes de vibration d'élongation attribuée à C-N, C-O sont observées à 1300-1000 cm⁻¹ [136-137] dans les spectres IR des ligands et subissent un déplacement allant de 5 à 27 cm⁻¹ vers les grandes énergies après la coordination.

La bande C-F, observée à 1000-1030 cm⁻¹ dans les spectres IR des ligands subit un déplacement de 17 cm⁻¹ vers les grandes énergies après la coordination [136]. Le mode de coordination des ligands est en plus confirmé par l'apparition des bandes Cd-N, et Zn-N, dans la région de 600 – 400 [138-140]. Les résultats obtenus par la spectroscopie IR ont montrés également que dans cette famille de ligands hétérocycliques du benzoxazole et ses dérivés il y'a un effet sur la vibration de la liaison C=N. En effet la liaison N-M est plus forte dans le complexe contenant le groupement pyridine, la moins forte est celle attribué au complexe avec la trifluorométhylpyridine. Enfin entre 600 et 700 cm⁻¹ apparaissent des bandes qui sont attribuées aux vibrations de la liaison métal-chlore [122,124]. Les principales bandes de vibration des complexes de Zinc(II) et de Cadmium(II) sont regroupées dans les tableaux 33 et 34



Avec R' = H, C₆H₅, CF₃, (L⁴⁻⁶) et M = Zn, Cd

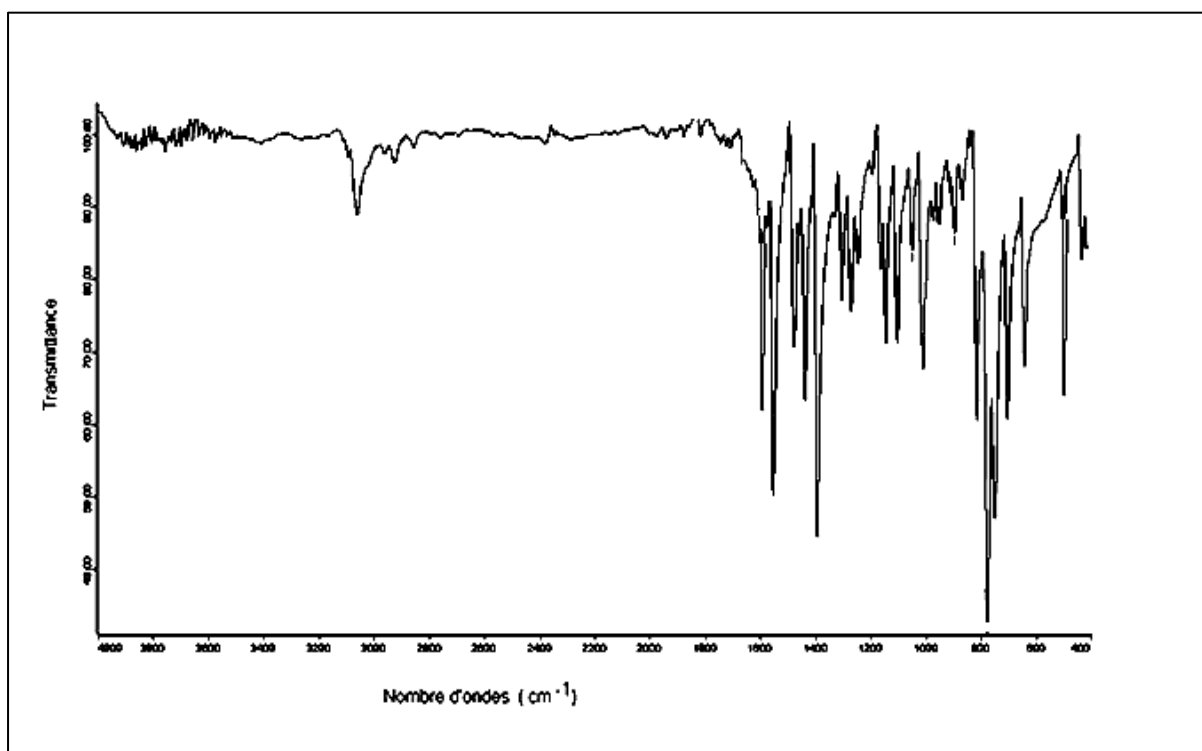


Figure 81: Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2] : [\text{Zn}(\text{pbO})\text{Cl}_2]$.

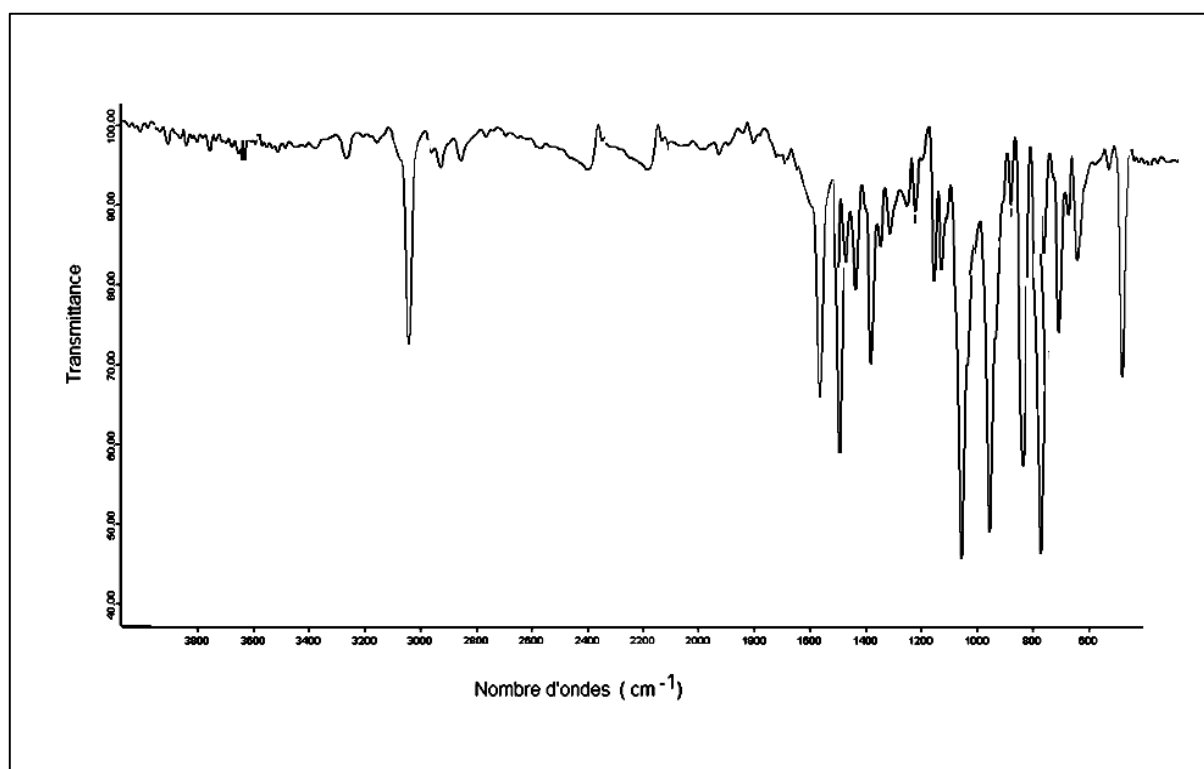


Figure 82 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2] : [\text{Zn}(\text{qbO})\text{Cl}_2]$.

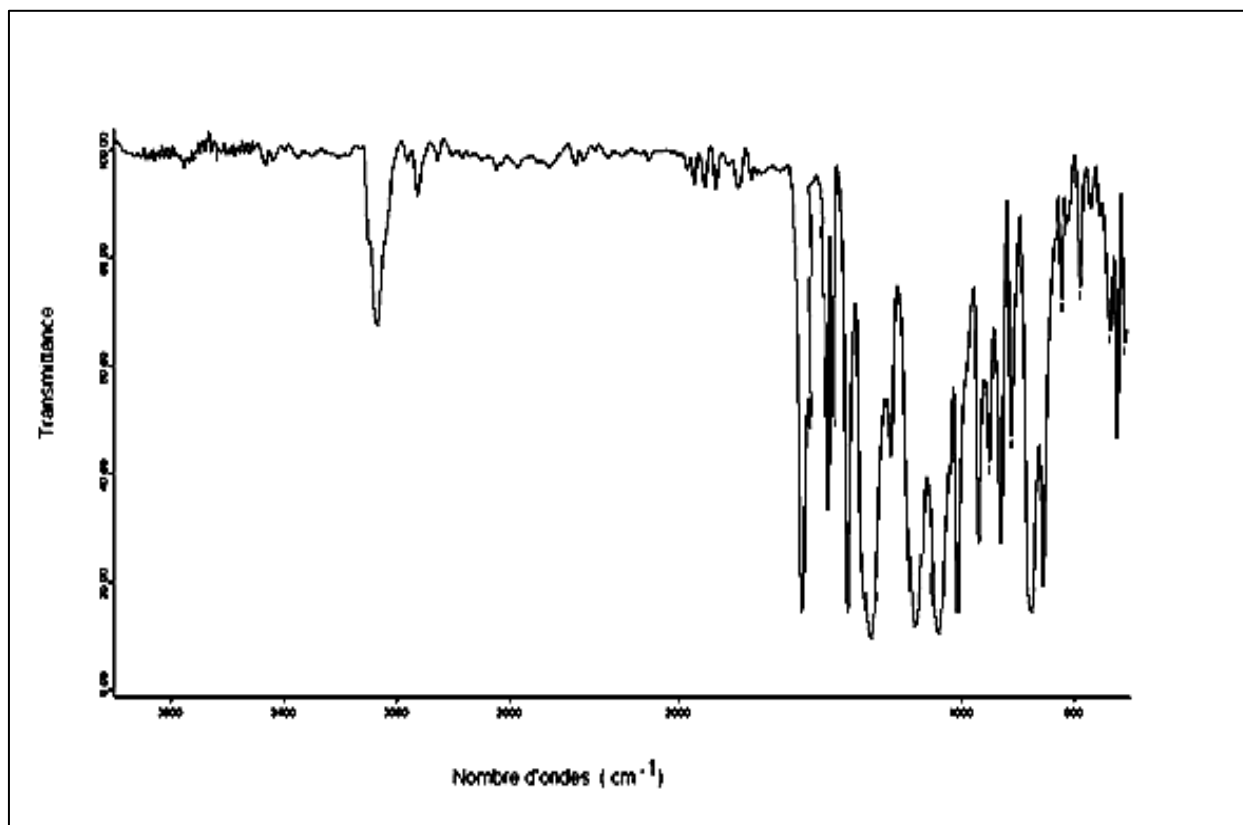


Figure 83 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2] : [\text{Zn}(\text{FmpbO})\text{Cl}_2]$.

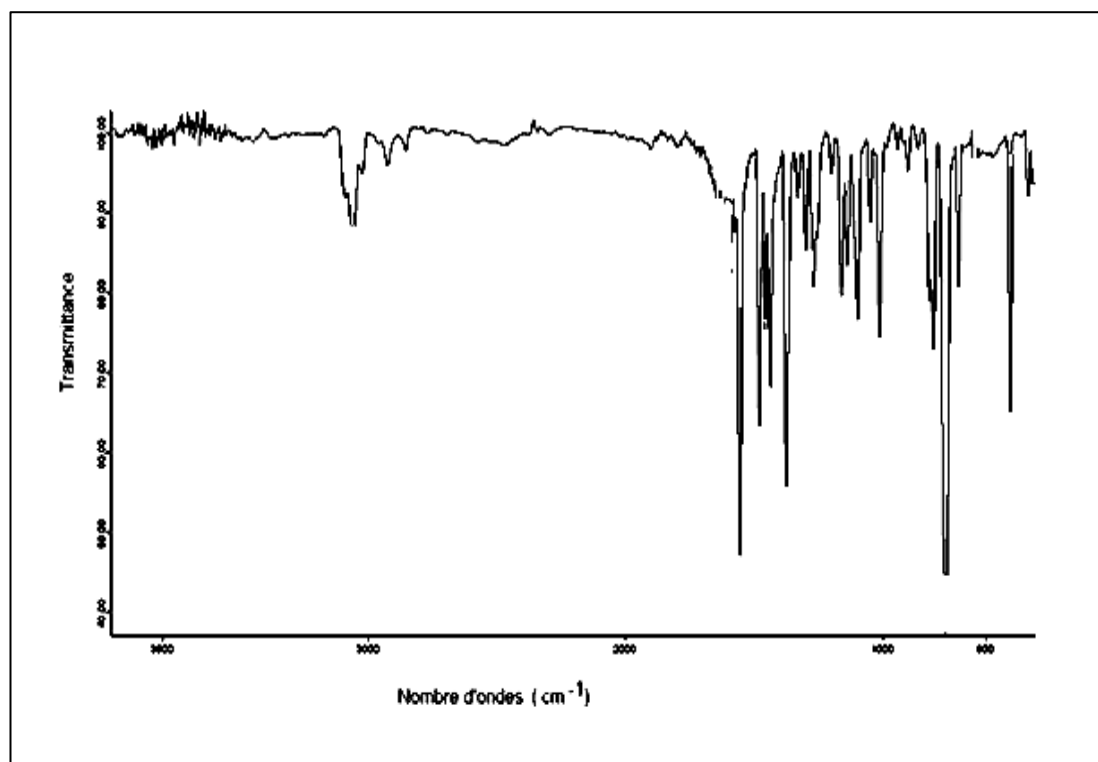


Figure 84: Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{pbO})\text{Cl}_2]$.

Tableau 33 : Principales bandes IR en cm^{-1} des complexes de Zinc : $[\text{Zn}(\text{L}^{4-6}) \text{Cl}_2]$

Attribution \ $[\text{Zn}(\text{L}^{4-6}) \text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^4) \text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^5) \text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^6) \text{Cl}_2]$
$\bar{\nu} (\text{C}=\text{N})_1$	1572 _i	1549 _m	1547 _i
$\bar{\nu} (\text{C}=\text{N})_2$	1503 _i	1500 _m	1476 _m
$\bar{\nu} (\text{C}-\text{N})_1$	1267 _m	1260 _f	1251 _f
$\bar{\nu} (\text{C}-\text{N}_2)$	1255 _f	1217 _f	1177 _i
$\bar{\nu} (\text{C}-\text{O})_1$	1199 _m	1146 _m	1118 _i
$\bar{\nu} (\text{C}-\text{O})_2$	1099 _m	1083 _i	1045 _i
$\bar{\nu} (\text{C}-\text{F})$	-	-	1024 _f
$\bar{\nu} (\text{Zn}-\text{N})_1$	621 _m	587 _m	520 _m
$\bar{\nu} (\text{Zn}-\text{N})_2$	496 _f	450 _f	441 _f
$\bar{\nu} (\text{Zn}-\text{Cl})$	744 _i	734 _i	703 _i

i = intense; m = moyenne; f = faible; $\bar{\nu}$ = nombre d'onde (cm^{-1})

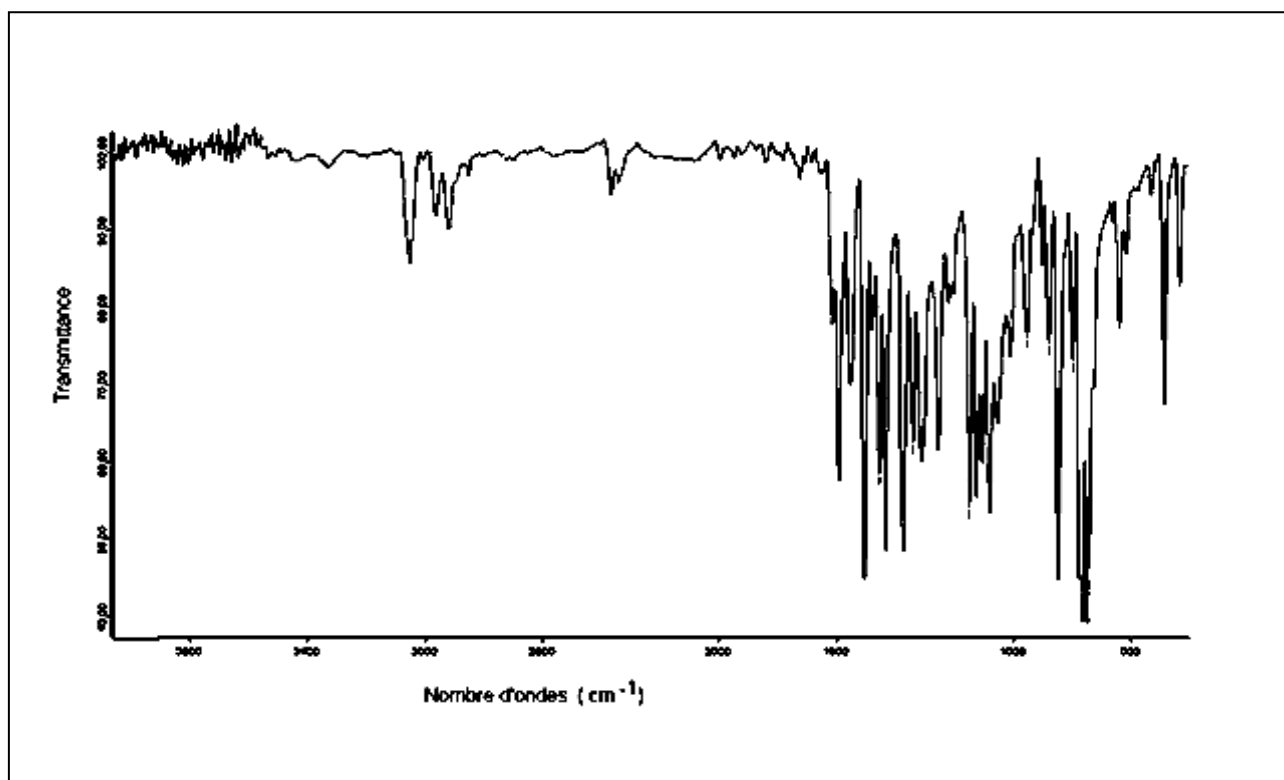


Figure 85: Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{qbO})\text{Cl}_2]$.

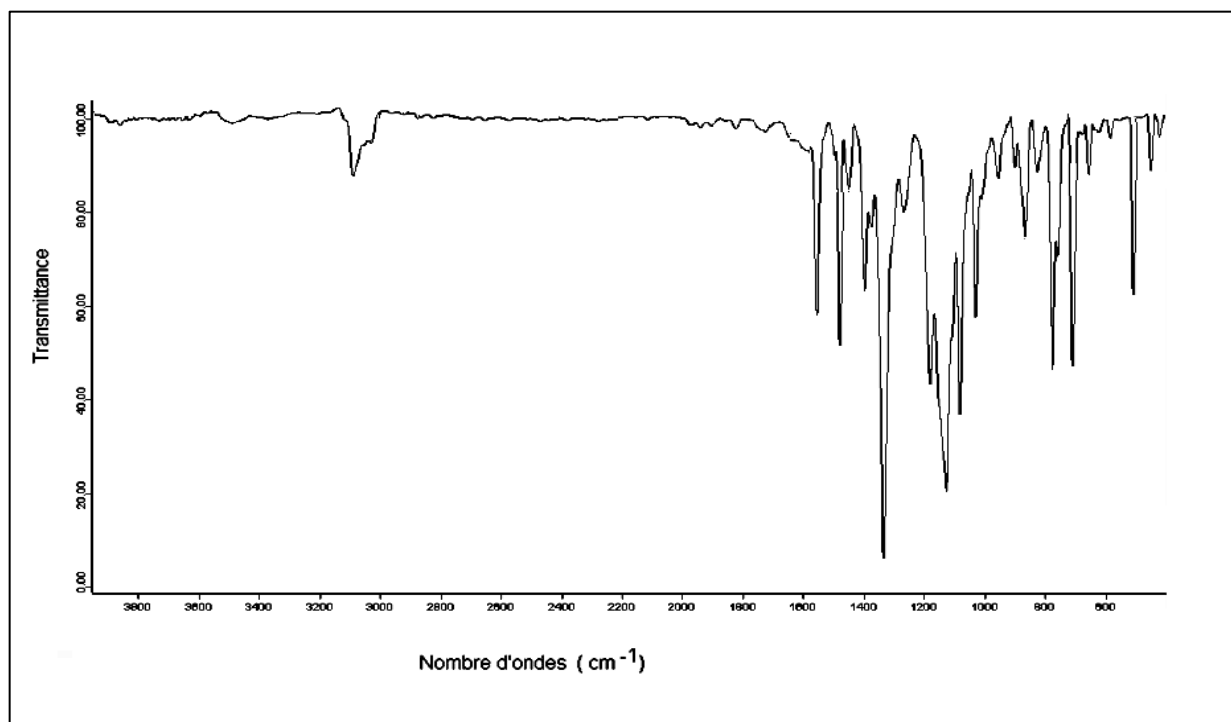


Figure 86: Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{FmpbO})\text{Cl}_2]$.

Tableau 34 : Principales bandes IR des complexes de Cadmium : $[\text{Cd}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$ (cm^{-1}).

Attributions \ $[\text{Cd}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})_1$	1552 _i	1550 _m	1548 _m
$\bar{\nu}(\text{C}=\text{N})_2$	1501 _i	1495 _m	1456 _i
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_1$	1263 _m	1259 _f	1250 _f
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})_2$	1215 _m	1175 _f	1155 _m
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_1$	1190 _m	1145 _m	1120 _i
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{O})_2$	1144 _i	1100 _i	1078 _i
$\bar{\nu}(\text{C}-\text{F})$	-	-	1025 _i
$\bar{\nu}(\text{Cd}-\text{N})_1$	565 _m	541 _m	530 _f
$\bar{\nu}(\text{Cd}-\text{N})_2$	480 _f	473 _f	451 _m
$\bar{\nu}(\text{Cd}-\text{Cl})_1$	715 _i	701 _i	642 _m

i = intense; m = moyenne; f = faible; $\bar{\nu}$ = nombre d'onde (cm^{-1})

b. Spectrométrie RMN

b.1. Spectrométrie RMN- ^1H

Les spectre de résonance magnétique nucléaire des complexes de Zn(II) et de Cd(II) en solution dans le DMSO deutéré ont permis l'identification des ligands bidentates dans ces complexes par la détermination des déplacements chimiques des différents types de protons dans les molécules des ligands liées au métal.

Les ligands bidentates L^{4-6} sont clairement identifiés par l'apparition du massif situé entre 7,0 et 9,0 ppm correspondant à la résonance des protons des noyaux aromatiques [141-142].

Les signaux caractéristiques des protons sont apparus dans le spectre des complexes (Figures 87-92) avec des déplacements significatifs, ce qui révèle un changement dans la structure des ligands lors de la complexation [143].

Le signal observé vers 2,5 ppm est assigné à la résonance du proton du solvant (DMSO).

Les déplacements chimiques des complexes de Zinc et de Cadmium sont regroupés dans les tableaux 35 et 36.

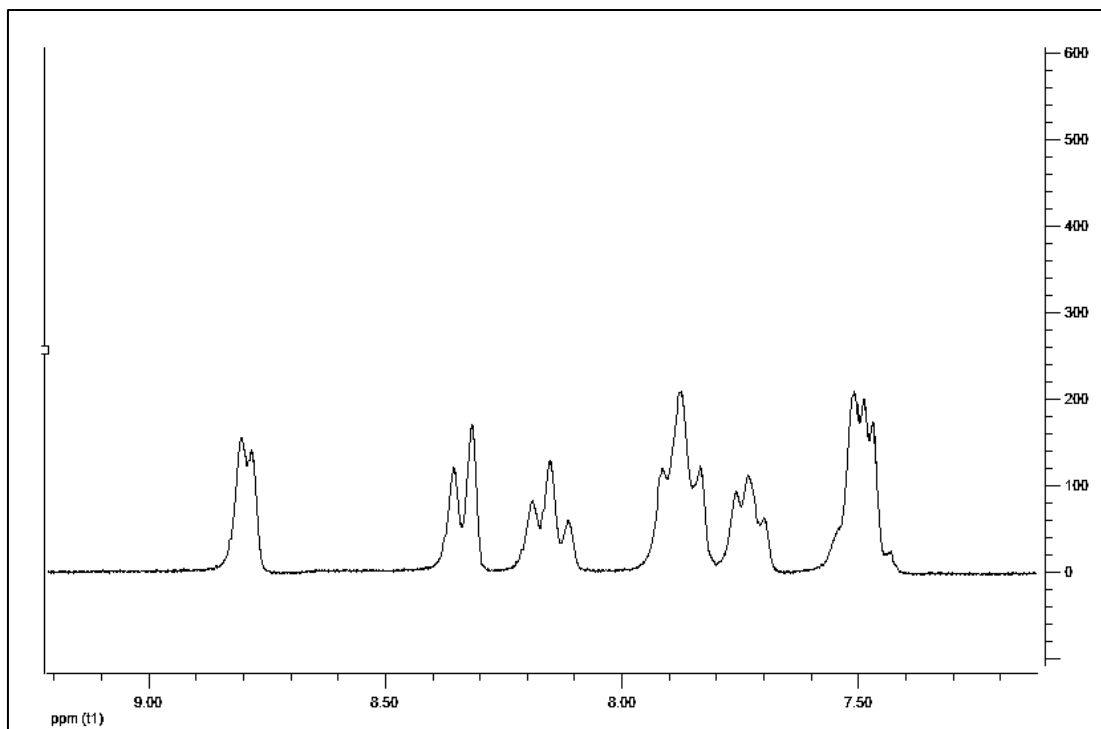


Figure 87: Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

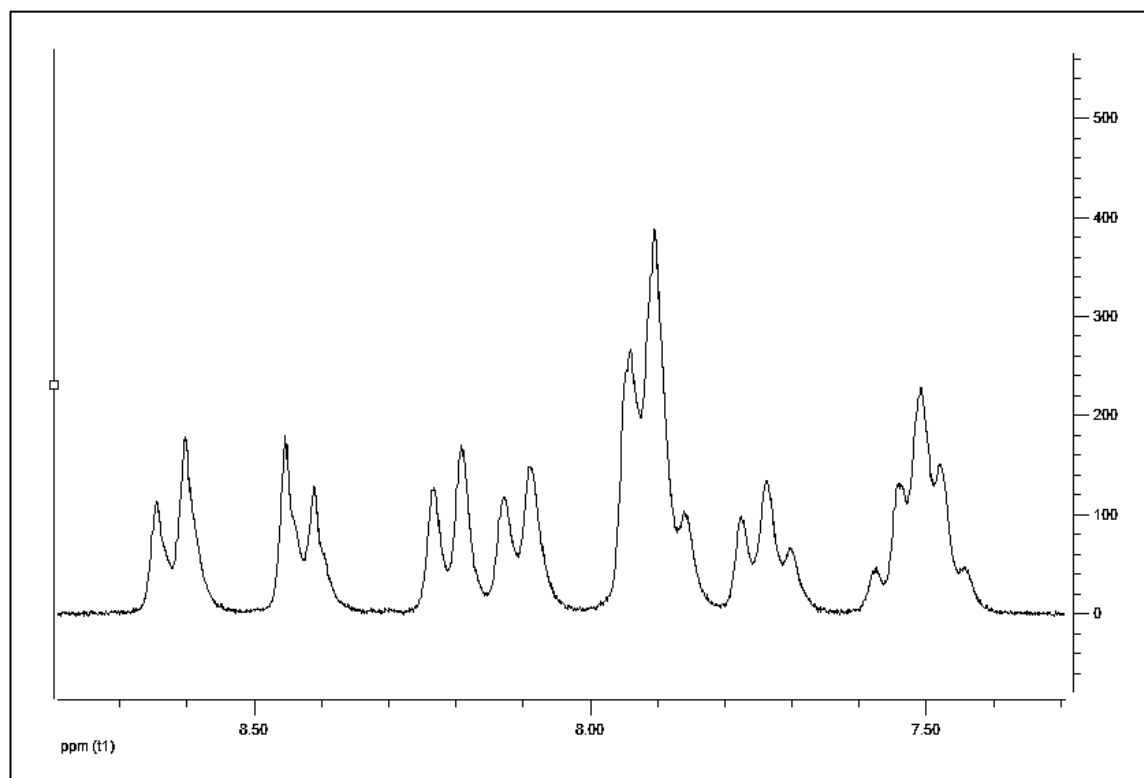


Figure 88 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

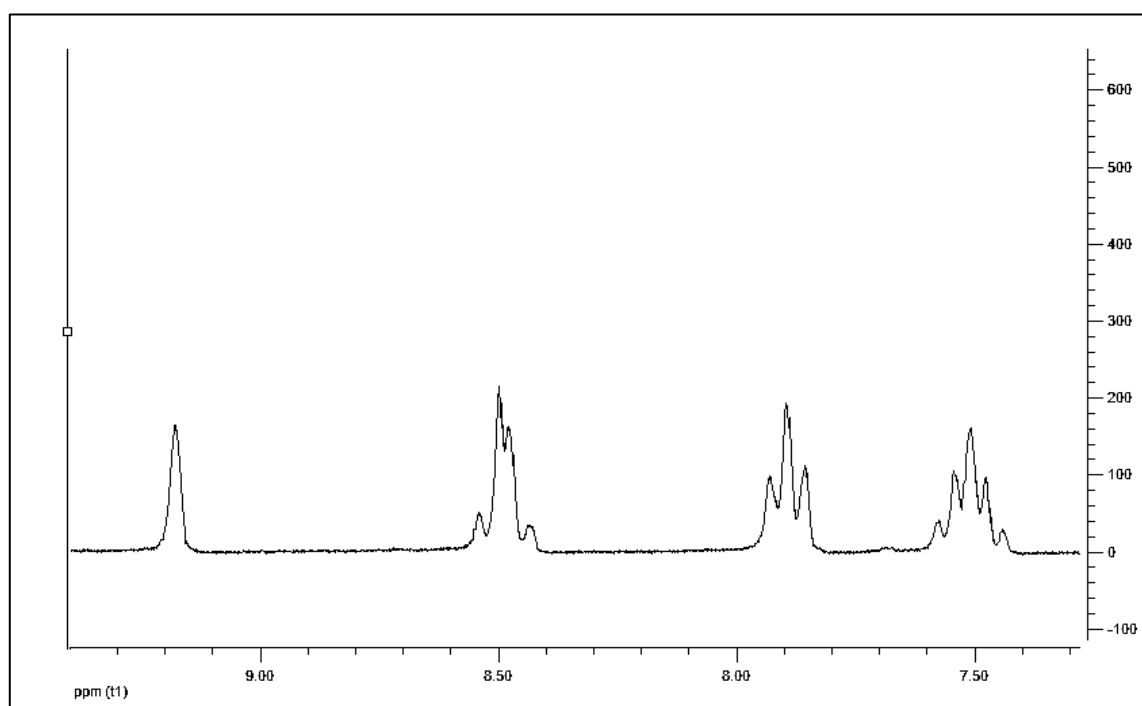
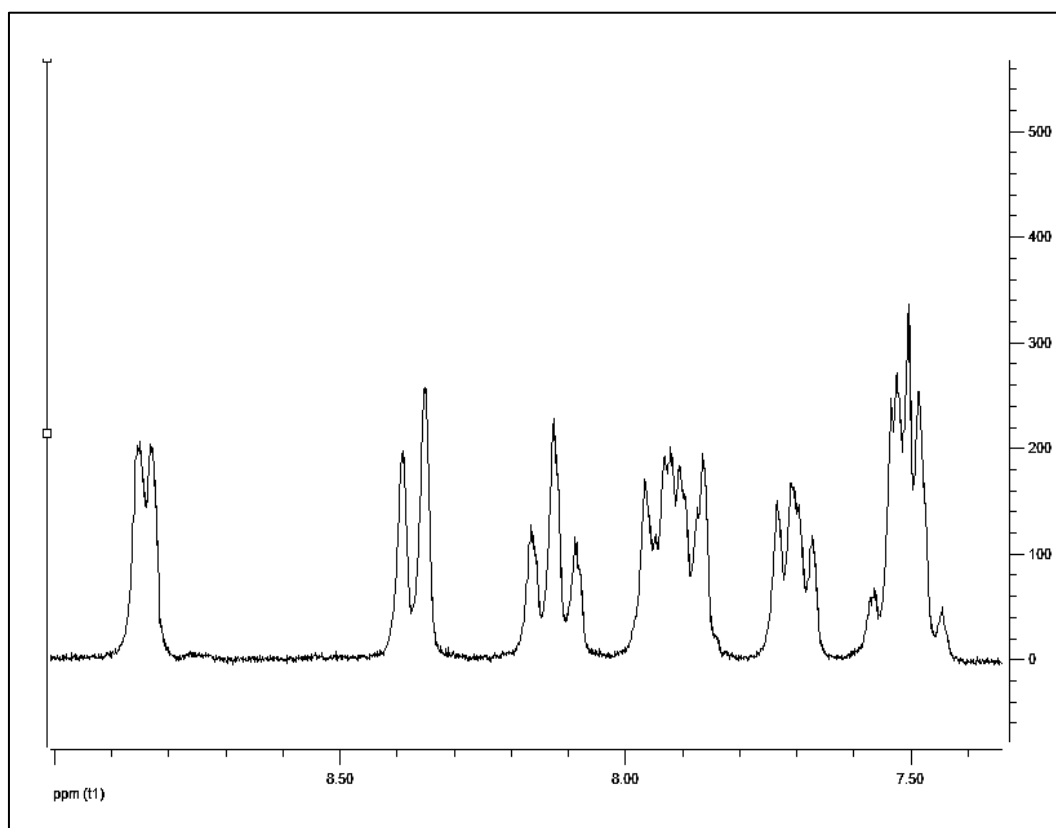


Figure 89 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 35: Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de zinc $[\text{Zn}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$

$[\text{Zn}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$
Type de proton			
noyau du benzoxazole	CH(8)-CH(11) 8,80 – 7,83	CH(12)-CH(15) 8,64 – 8,09	CH(8)-CH(11) 9,17 – 8,43
Pyridine	CH(1)-CH(4) 7,75 - 7,47	CH(2)-CH(8) 7,94 - 7,50	CH(1)-CH(4) 7,93 - 7,44

**Figure 90 :** Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

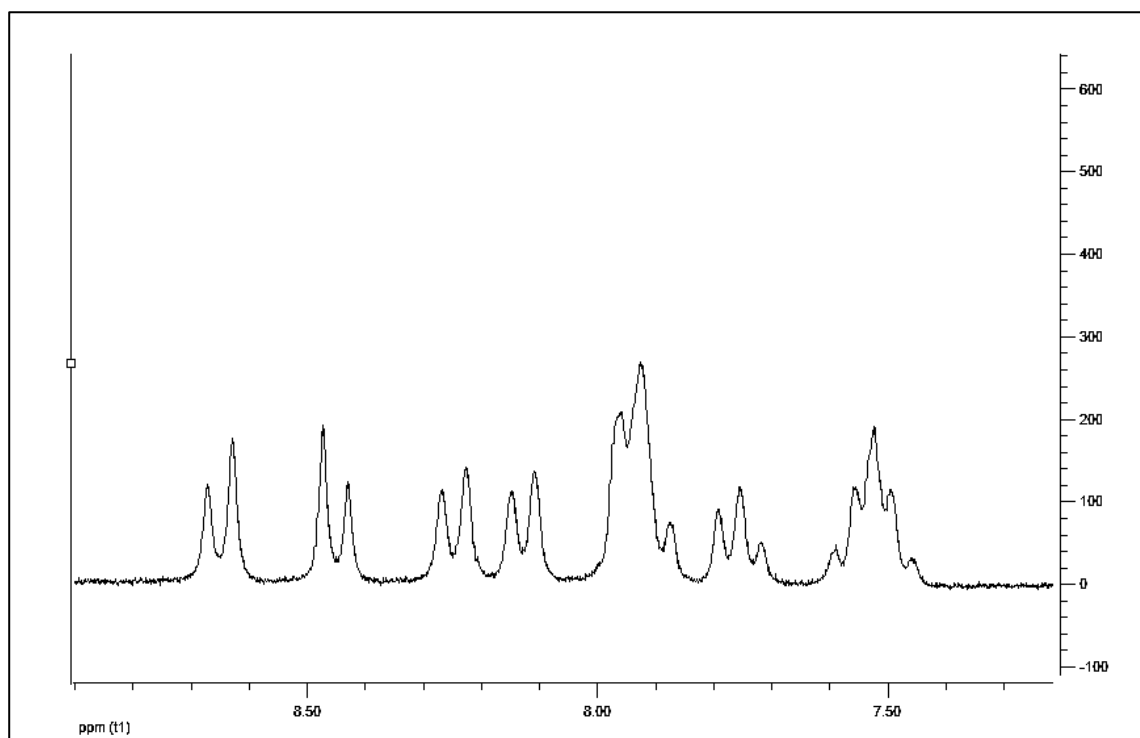


Figure 91 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

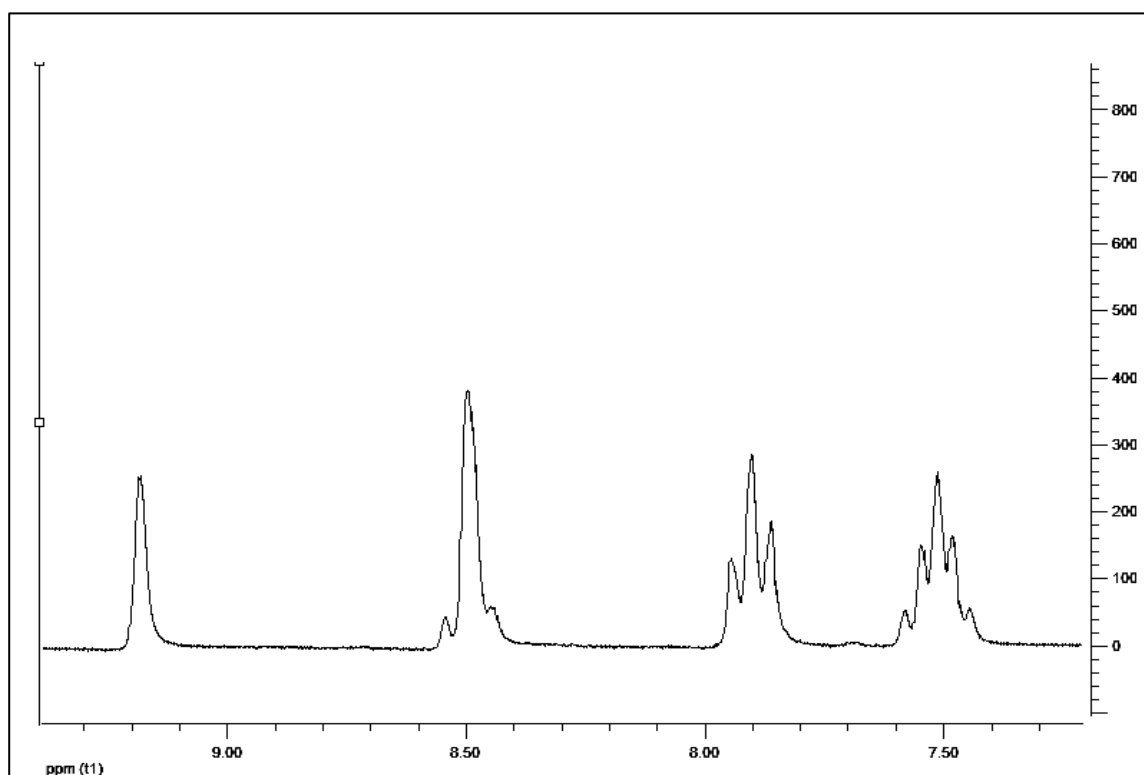


Figure 92 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 36 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de cadmium $[\text{Cd}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$.

Type de Proton	$[\text{Cd}(\text{L4-6})\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L4})\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L5})\text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L6})\text{Cl}_2]$
noyau du benzoxazole		CH(8)-CH(11) 8,85 - 7,86	CH(12)-CH(15) 8,67 – 7,87	CH(8)-CH(11) 9,18 – 8,44
pyridine		CH(1)-CH(4) 7,73 - 7,48	CH(2)-CH(8) 7,79 – 7,49	CH(1)-CH(4) 7,94 – 7,44

b .2. Spectrométrie RMN- ^{13}C

Les spectres RMN ^{13}C des complexes formés avec les ligands L^{4-6} enregistrés dans le DMSO deutéré montrent des signaux correspondant à la résonance magnétique des différents carbones existants dans la molécule du complexe.

La résonance magnétique des carbones (5), (6), (7), (9) et (10) des complexes proches des atomes d'azotes donnent des pics déplacés légèrement vers les champs forts par rapport au spectre du ligand seul. Ces légers déplacements sont probablement le résultat de la coordination des ligands au métal central.

Les spectres RMN- ^{13}C de ces complexes sont représentés par les figures (93-98), et leurs déplacements chimiques sont regroupés dans les tableaux 37 et 38.

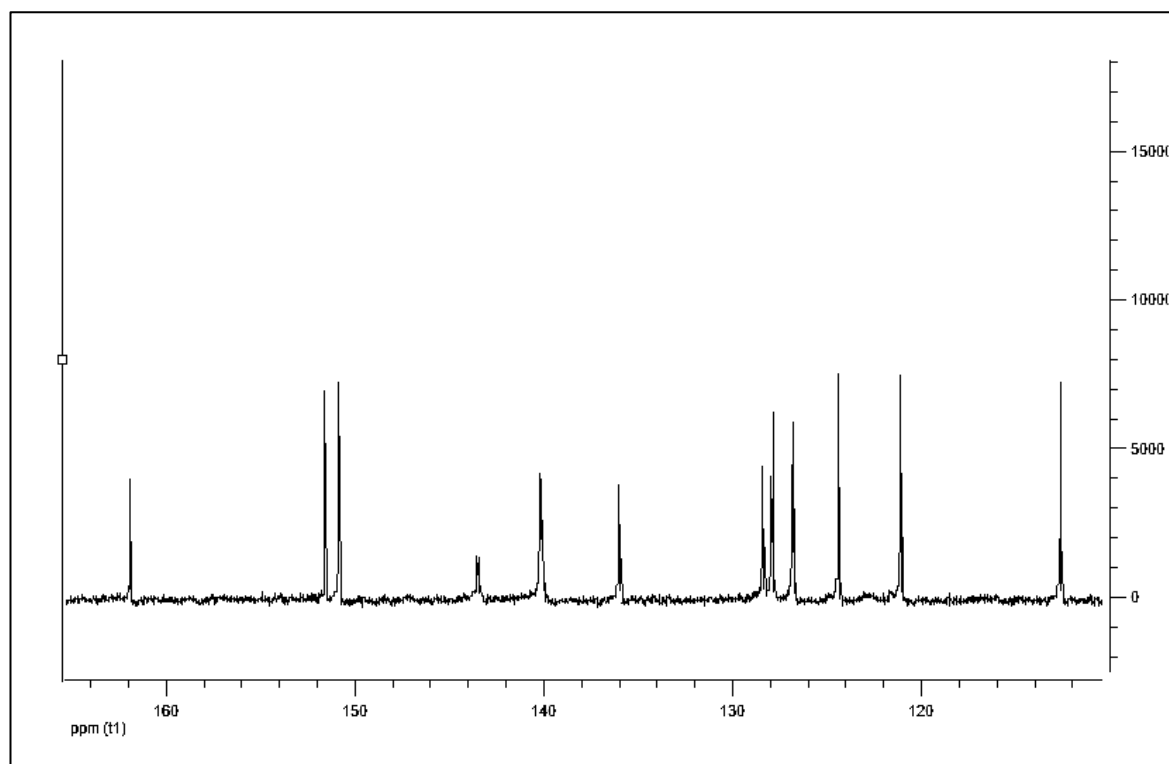


Figure 93 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

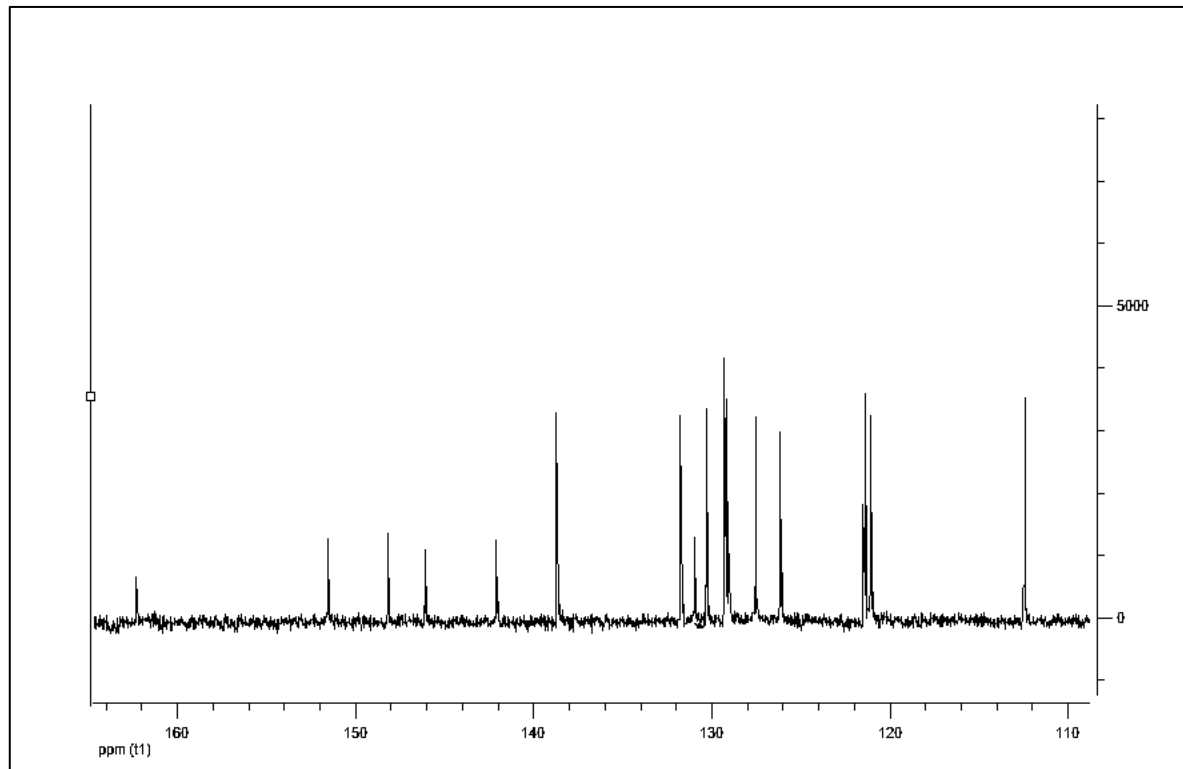


Figure 94 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

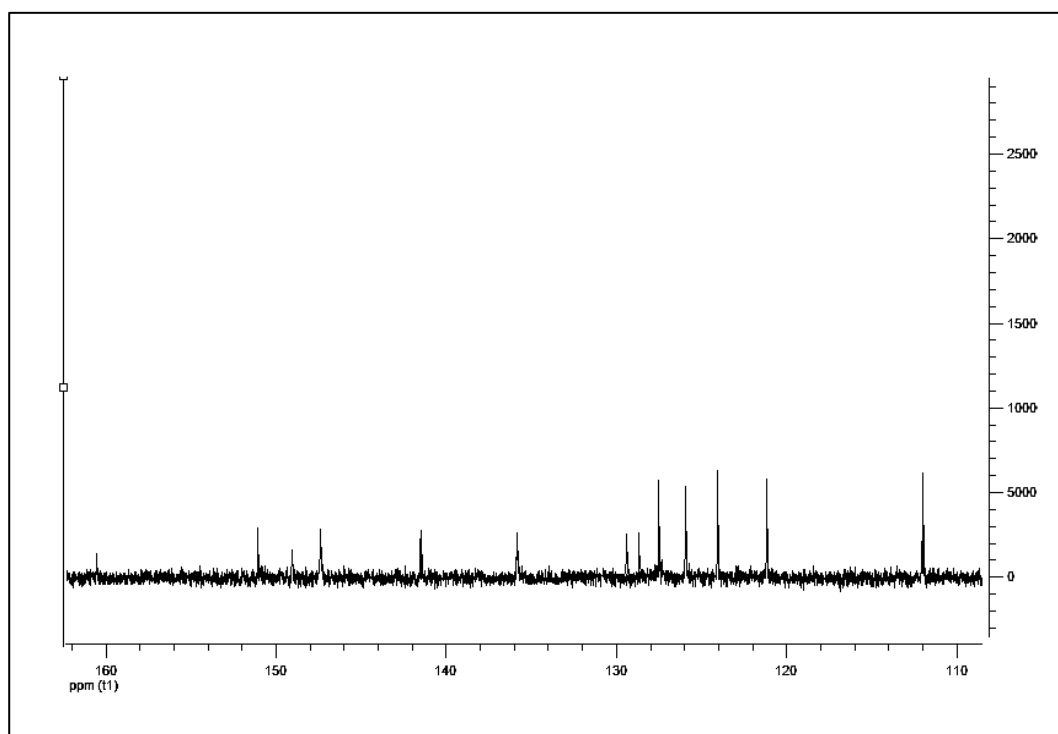


Figure 95 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 37 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de Zinc : $[\text{Zn}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$.

$[\text{Zn}(\text{L}^{4-6})\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$	$[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$
Type de Carbone			
Pyridine	CH(1)-C(5) 143,4, 124,3, 136,1, 128,3 161,9	C(1)-C(9) 146,5, 131,3, 131,8 129,2, 130,3, 129,0, 138,8, 121,7, 162,5	CH(1)-C(6) 147,6, 129,2, 127,4, 136,8, 124,0, 160,5
noyau benzenique	C(6)-C(12) 151,2, 148,91, 112,0, 126,1, 127,3, 120,7, 142,0	C(10)-C(16) 151,6, 148,4, 111,9, 125,4, 126,7, 120,6, 142,2	C(7)-C(13) 151,6, 148,0, 112,0, 126,9, 128,5, 121,1, 141,9

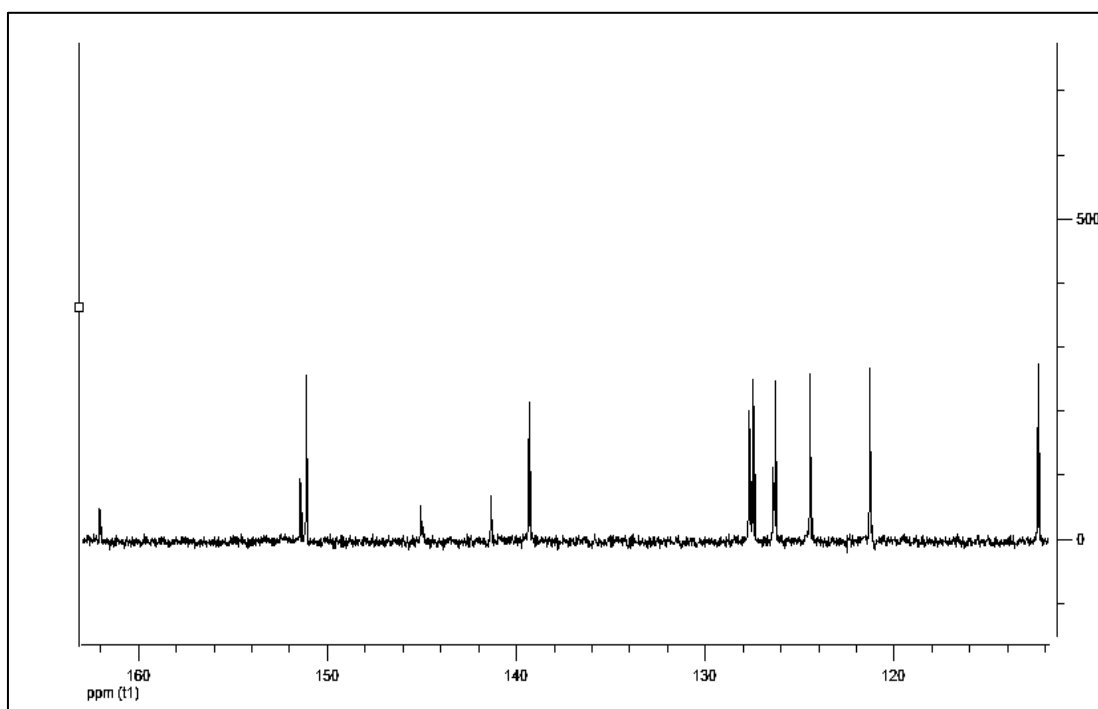


Figure 96 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

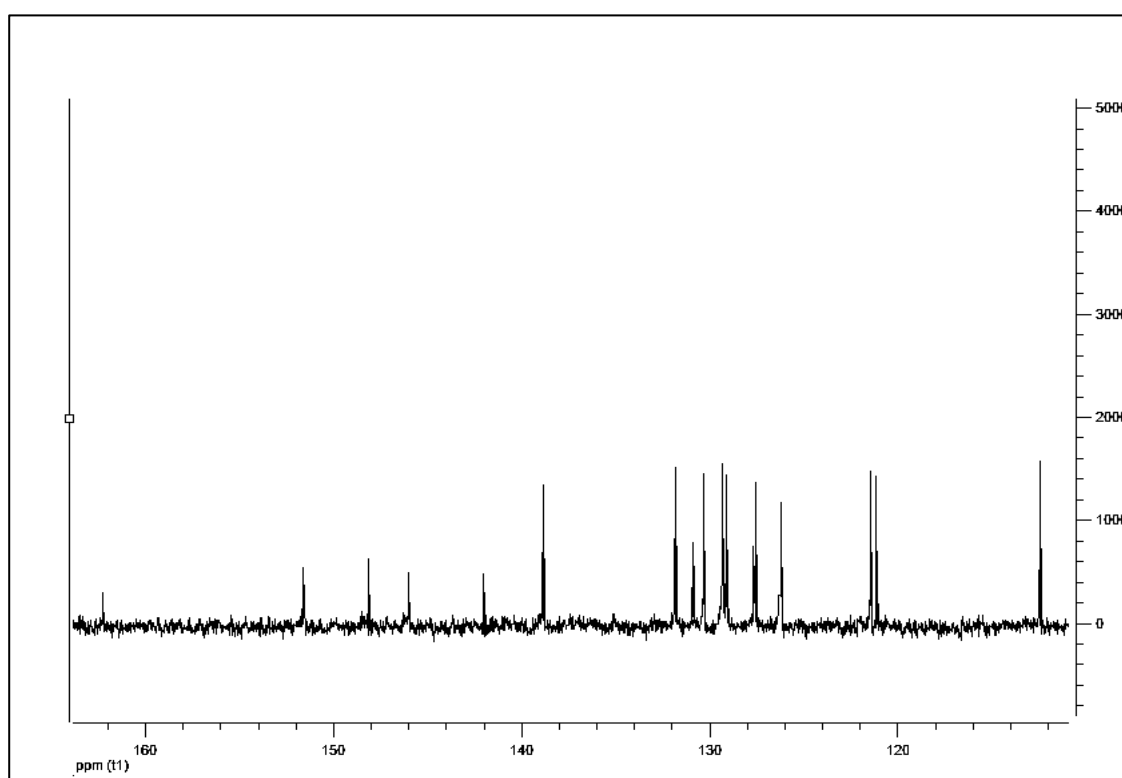


Figure 97: Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

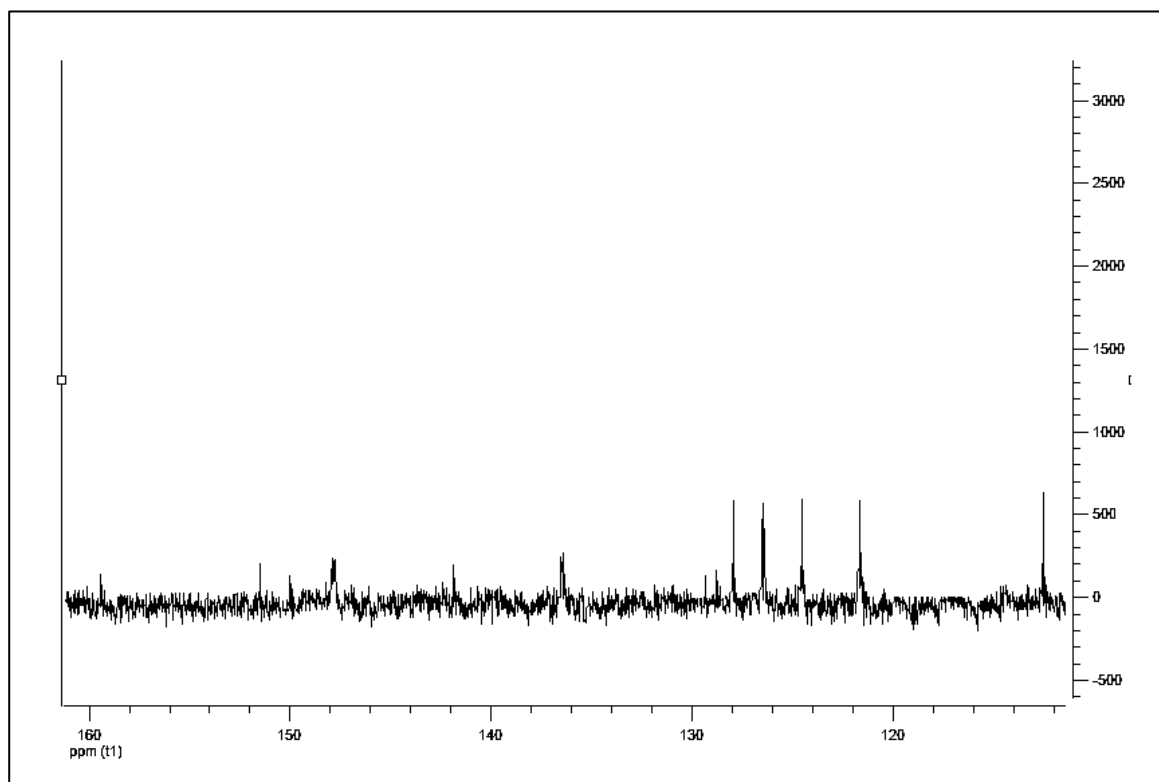


Figure 98: Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO.

Tableau 38: Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de cadmium : $[\text{Cd}(\text{L}^{4-6}) \text{Cl}_2]$.

$[\text{Cd}(\text{L}^{4-6}) \text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^4) \text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^5) \text{Cl}_2]$	$[\text{Cd}(\text{L}^6) \text{Cl}_2]$
Type de carbone			
Pyridine	CH(1)-C(5) 144,9, 124,4, 130,2, 127,8, 162,0	C(1)-C(9) 145,3, 130,9, 131,7 129,3, 130,3, 129,1, 138,7, 121,6, 162,5	CH(1)-C(6) 147,7, 129,3, 127,9, 136,4 124,5, 160,1
noyau benzenique	C(6)-C(12) 151,6, 151,2, 112,8, 126,3 127,4, 121,2, 141,6	C(10)-C(16) 151,9, 148,0, 112,4, 126,2, 127,6, 121,0, 141,8	C(7)-C(13) 151,5, 148,8, 112,4, 126,4, 128,1, 121,6, 141,9

c. Spectrophotométrie d'absorption électronique

Les spectres de transitions électroniques des complexes des ligands hétérocycliques du benzoxazole et ses dérivés formés avec le zinc (II) et le cadmium (II) font apparaître des transitions électroniques dans le domaine de l'ultraviolet entre 200 et 350 nm. Ces absorptions sont dues aux transitions électroniques intra-ligands $\pi \rightarrow \pi^*$ [146]. Ceci prouve l'existence du ligand autour de l'ion métallique au sein du complexe. On observe sur les spectres des complexes du ligand L^4 (Figure 100 et 102), une seule bande dans le visible (16000-2000 cm^{-1}), elle ne peut donc correspondre qu'à une transition de transfert de charge, probablement de type métal-ligand [140].

Les transitions d-d sont absentes sur les spectres des complexes formés avec cette famille de ligands, elles ne sont pas permises du fait que les orbitales d sont complètement occupées.

Les complexes de l'ion métallique Zn(II) et Cd(II) de configuration électronique d^{10} sont diamagnétiques et leur géométrie ne peut pas être révélée par la spectrophotométrie UV-Visible [145]. En général les chélates de Zn(II) et Cd(II) de couleurs jaunes clairs et beiges adoptent une forme tétraédrique [146-147].

Les données électroniques de ces spectres (figures 99, 101, 103-106) sont regroupées dans le tableau 39.

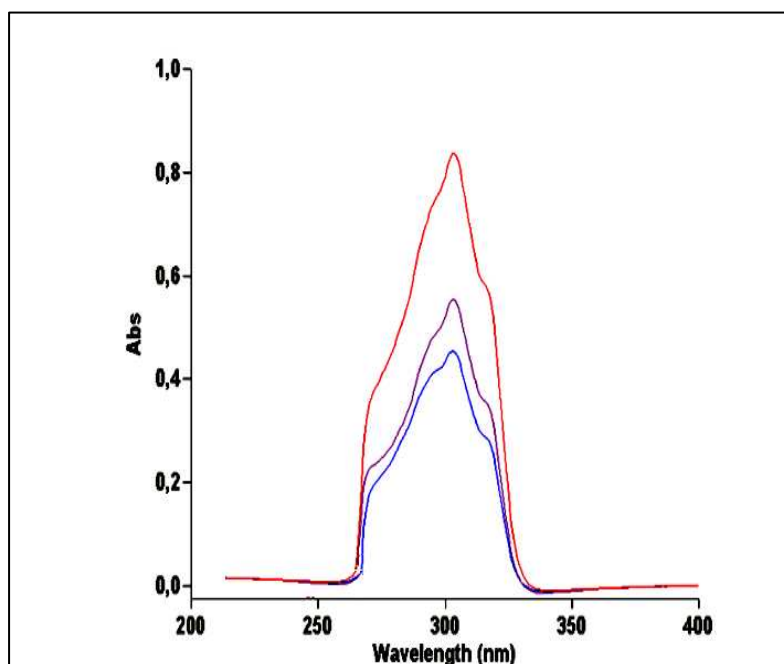


Figure 99: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5} \text{ M}$).

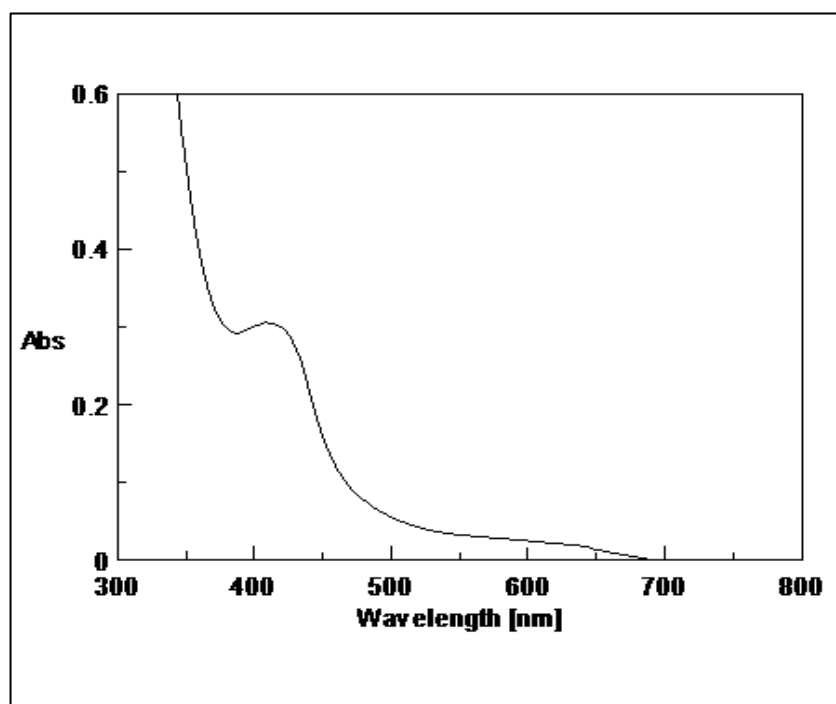


Figure 100: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5.10^{-3}\text{M}$).

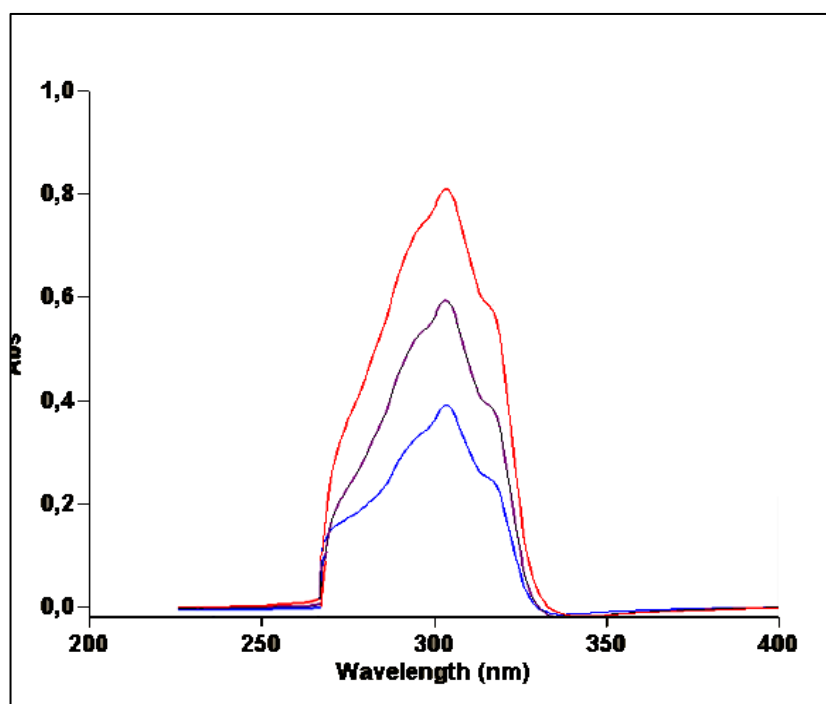


Figure 101 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5} \text{M}$).

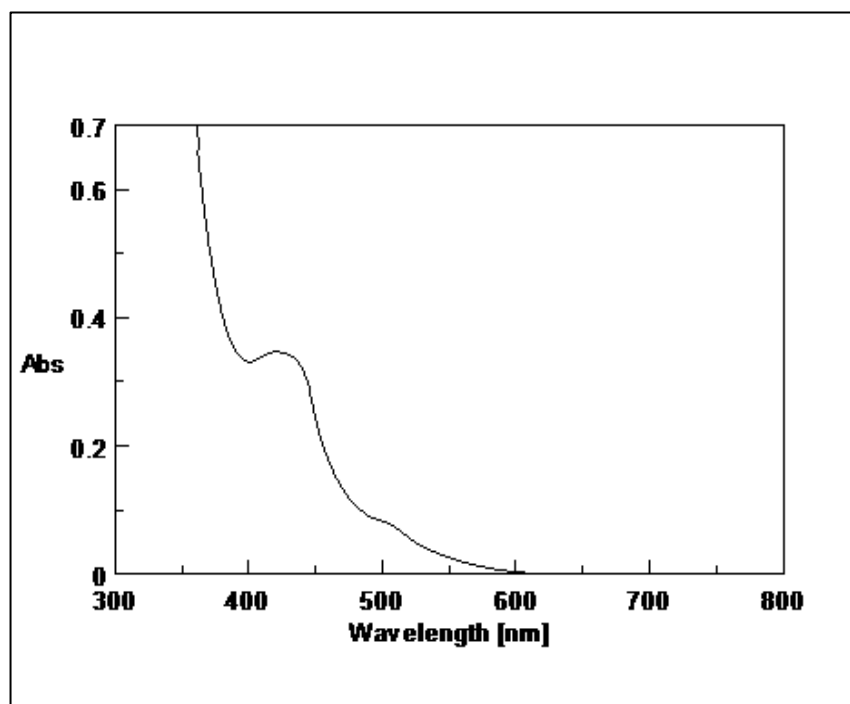


Figure 102 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5.10^{-3}\text{M}$).

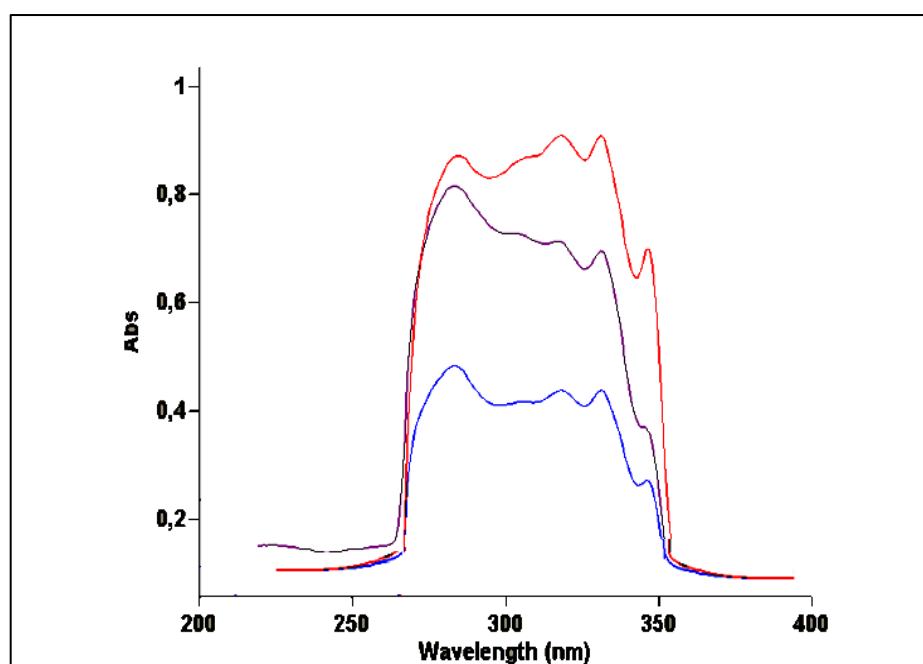


Figure 103 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5}\text{M}$).

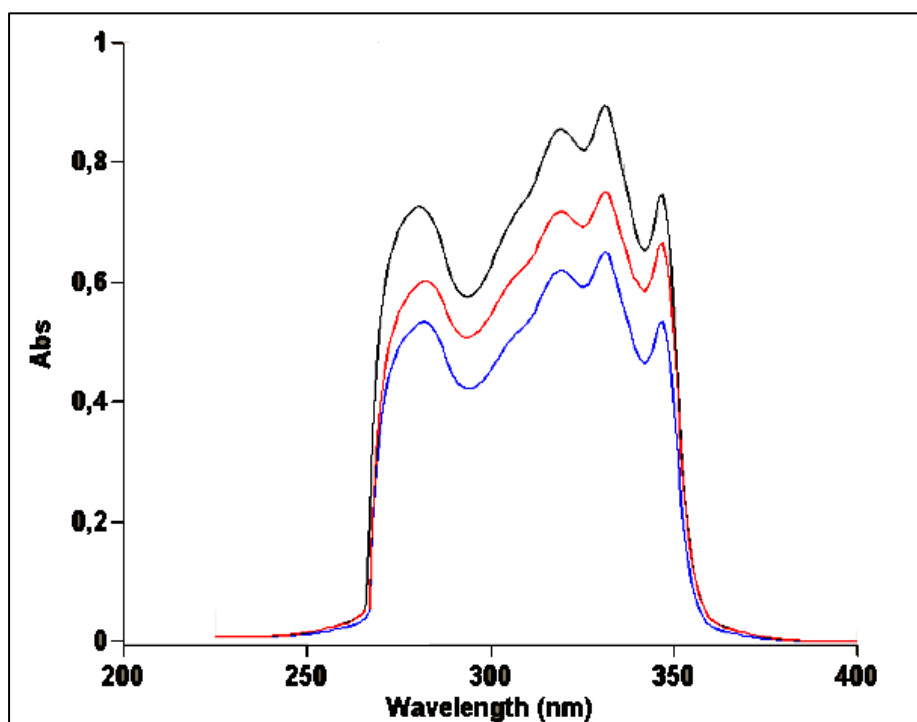


Figure 104: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5} \text{ M}$).

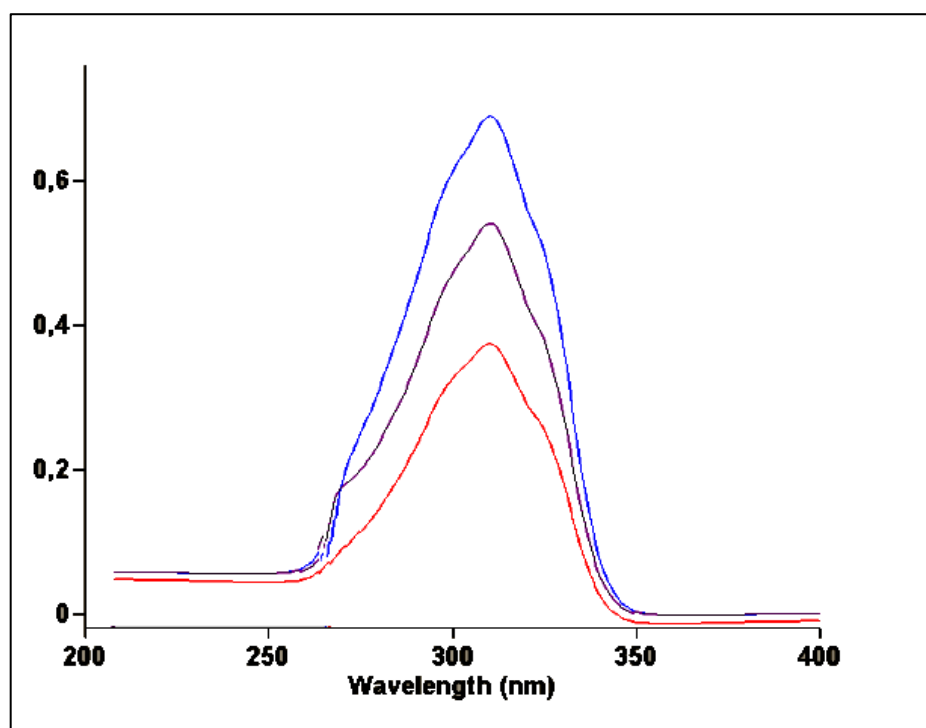


Figure 105 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5} \text{ M}$).

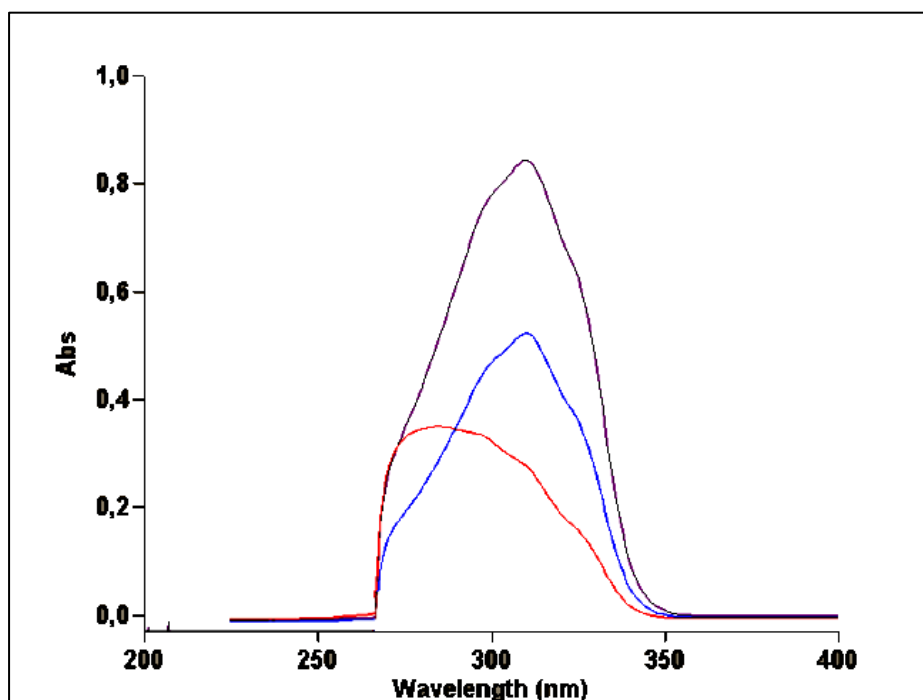


Figure 106 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$ M).

Tableau 39 : Spectre électronique d'absorption des complexes : $[\text{M}(\text{L}^{4-6}) \text{Cl}_2]$.

Complexes	$\lambda \text{ nm}(\text{cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{mole}^{-1} \cdot \text{l. cm}^{-1})$
$\text{Zn}(\text{L}^4) \text{Cl}_2$	610 (16393)	240
	315 (31746)	16500
	303 (33003)	23000
	293 (34129)	21500
$\text{Cd}(\text{L}^4) \text{Cl}_2$	520 (19230)	110
	316 (31645)	14500
	303 (33003)	23500
	293 (34129)	22750

$\text{Zn}(\text{L}^5) \text{Cl}_2$	332 (30120)	15097
	317 (31545)	16250
	284 (35211)	-
	331 (30211)	11917
$\text{Cd}(\text{L}^5) \text{Cl}_2$	319 (31347)	15150
	280 (35714)	-
$\text{Zn}(\text{L}^6) \text{Cl}_2$	326 (30674)	16500
$\text{Cd}(\text{L}^6) \text{Cl}_2$	306 (32679)	19132
	300 (33330)	15540
	328 (30487)	12700
	307 (32573)	19000
	300 (33330)	18000

d. Schémas structuraux proposés

L'ensemble des données analytiques et les résultats spectrométriques révèlent que les complexes de zinc(II) et cadmium(II) ont une géométrie tétraédrique dans les deux cas où le rapport métal : ligand égal à 1. Les ligands se sont liés de manière bidentate à travers les atomes d'azotes. La sphère de coordination est complétée par deux atomes de chlore. Les schémas structuraux (Fig. 107- 109) suivants sont proposés pour les complexes de zinc(II) et cadmium(II).

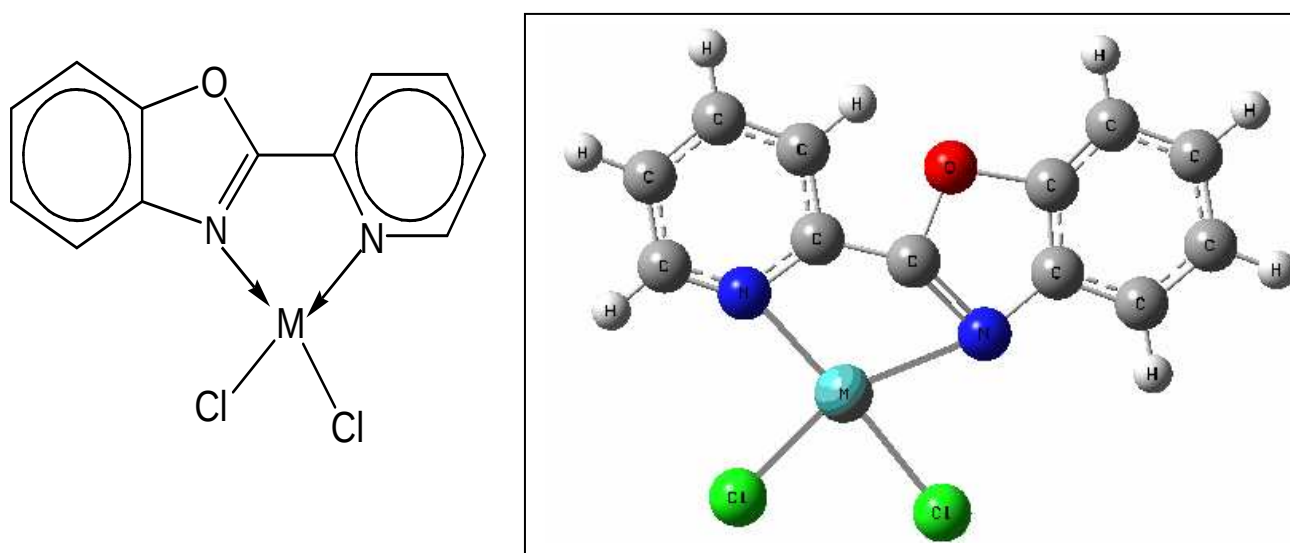


Figure 107 : Structure proposée pour le complexe $[\text{M}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$: $\text{M} = \text{Zn}$ ou Cd .

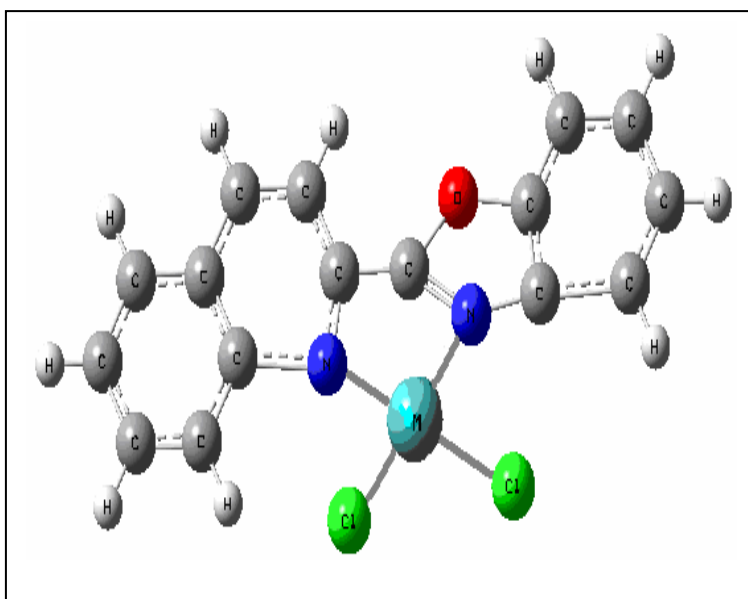
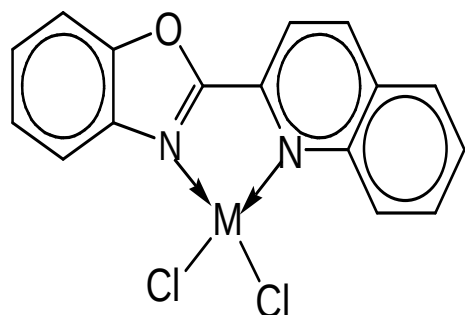


Figure 108 : Structure proposée pour le complexe $[M(L^5)Cl_2]$: M = Zn ou Cd

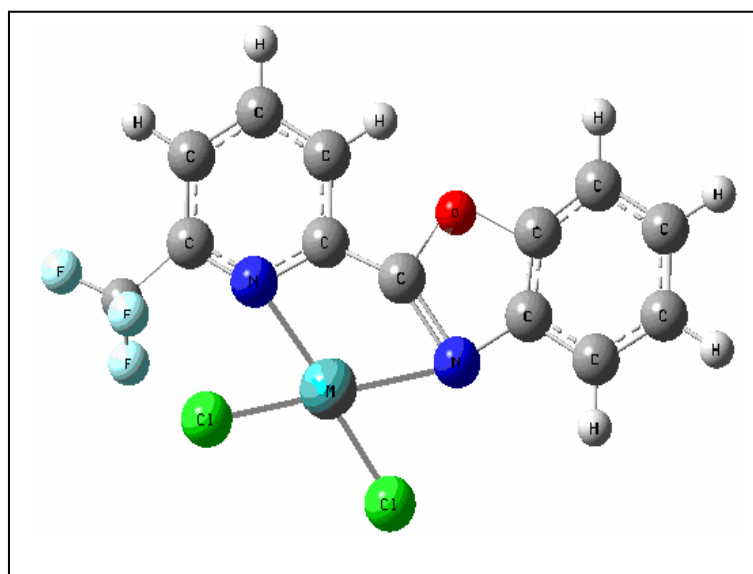
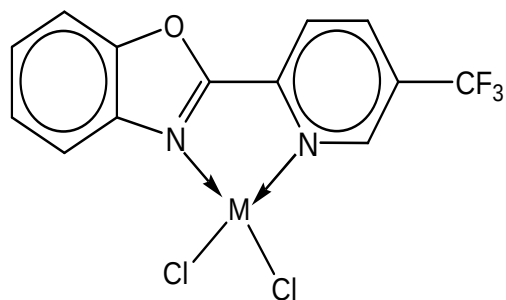


Figure 109 : Structure proposée pour le complexe $[M(L^6)Cl_2]$: M = Zn ou Cd

IV. Comportement électrochimique des complexes de Zn(II) et Cd(II) (Voltamétrie cyclique)

Les complexes de zinc(II) et de cadmium(II) ont également été étudiés par électrochimie. Nous avons utilisé la voltamétrie cyclique pour étudier le comportement électrochimique des complexes. Les voltamogrammes ont été obtenus en solution dans la DMF avec une électrode de platine.

L'analyse coulométrique a montré que chaque processus électrochimique implique un transfert de charge d'un seul électron.

Les voltamogrammes cycliques des sels ZnCl_2 et CdCl_2 montrent un seul processus de réduction irréversible (Tableaux 40 et 41).

IV. 1. Comportement électrochimique des complexes avec les ligands L^{1-3}

Le comportement électrochimique des complexes de Zinc(II) et de Cadmium(II) en solution dans la DMF en présence de tetrabutylammonium hexafluorophosphate comme électrolyte support a été étudié par voltamétrie cyclique dans le domaine de potentiel compris entre +2 et -2,5 V/ECS.

En comparant les voltamogrammes cycliques des complexes avec ceux des ligands et à ceux des sels métalliques (ZnCl_2 et CdCl_2), pris comme référence. Nous avons attribué le processus de réduction observé pour les complexes (figures 110 -115) à Zn(II/I) et Cd(II/I) .

Les résultats électrochimiques obtenus pour la réduction des complexes de Zinc (II) et Cadmium (II) à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s sont donnés dans le tableau 40.

Dans la DMF, chaque complexe donne deux processus de réductions. Pour tous les complexes, les deux transferts d'électrons au sein du métal sont des processus électrochimiques irréversibles.

La complexation a rendu irréversible la réduction de l'ensemble des ligands L^{1-3} .

La réduction du ligand L^1 s'est déplacée vers les potentiels les plus négatifs, d'autre part ce ligand complexé s'est réduit plus facilement. Ceci est dû probablement à un appauvrissement du nuage électronique sur le site réductible du ligand.

Par contre la réduction de ce ligand dans le complexe est plus facile en présence du Zinc. On constate également que la réduction du ligand L^2 devient plus difficile avec la complexation puisqu'elle s'effectue à des potentiels plus négatifs. Néanmoins la réduction de ce ligand est plus facile en présence du zinc.

En présence de l'ion central, la réduction de L^3 s'effectue à des potentiels plus cathodiques que dans le cas du benzoxazole et du benzothiazole. Ceci est probablement dû à la présence du groupement méthyle donneur sur l'atome d'azote qui est enrichi en nuage électronique.

En revanche cette réduction est toujours plus simple en présences du zinc.

La valeur des potentiels correspondants aux pics de la réduction du ligand seul et en présence du métal suit l'ordre suivant $(L^3) > (L^1) > (L^2)$.

Les étapes de réduction supplémentaires apparues dans les voltamogrammes sont assignées à la réduction de l'ion métallique [148]. Le métal central dans le cas de L^3 donne une liaison M-N forte enrichit le métal central (comme il a été constaté en IR) ce qui rend sa réduction plus difficile et probablement possible vers les potentiels les plus cathodique [149-150].

Le processus de réduction au sein du métal central s'effectue vers les potentiels les plus cathodiques en présences du ligand L^3 . Ceci peut être expliqué par la présence d'un groupement méthyle donneur sur le benzimidazole.

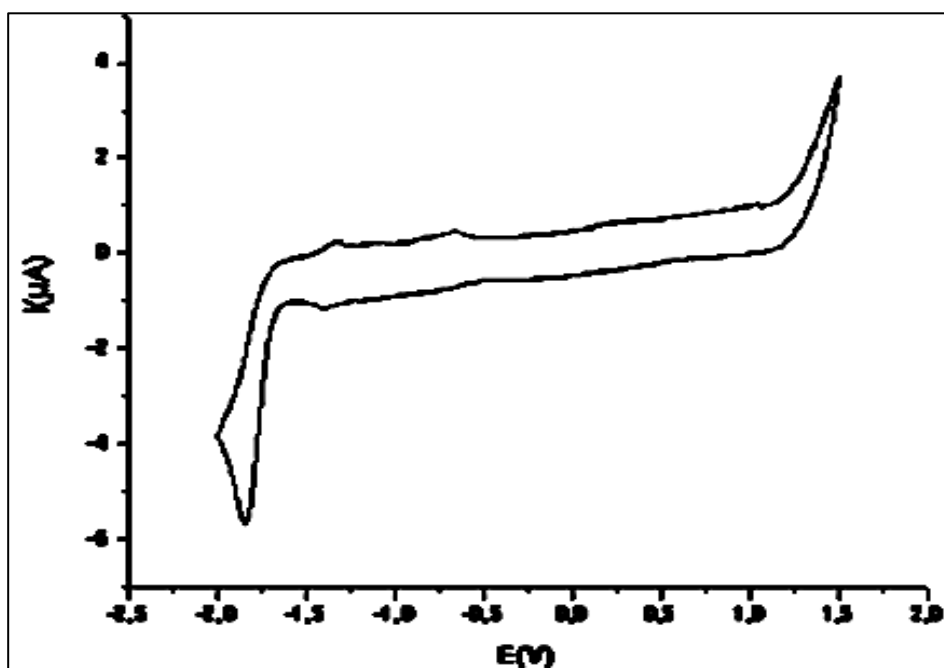


Figure 110: voltamogramme du complexe : $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

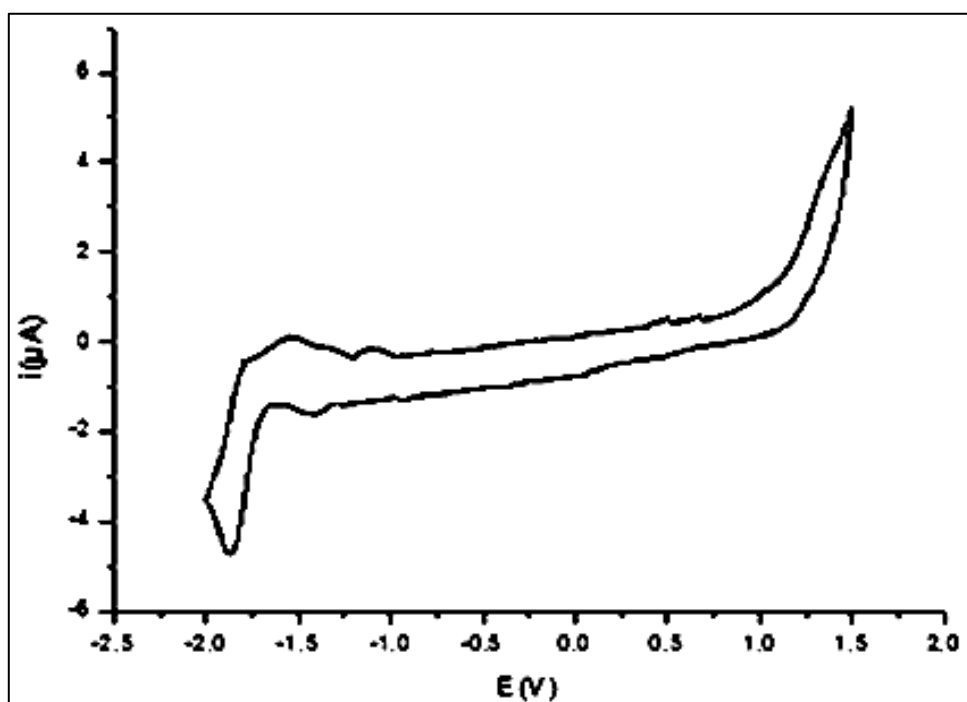


Figure 111 : voltamogramme cyclique du complexe : $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

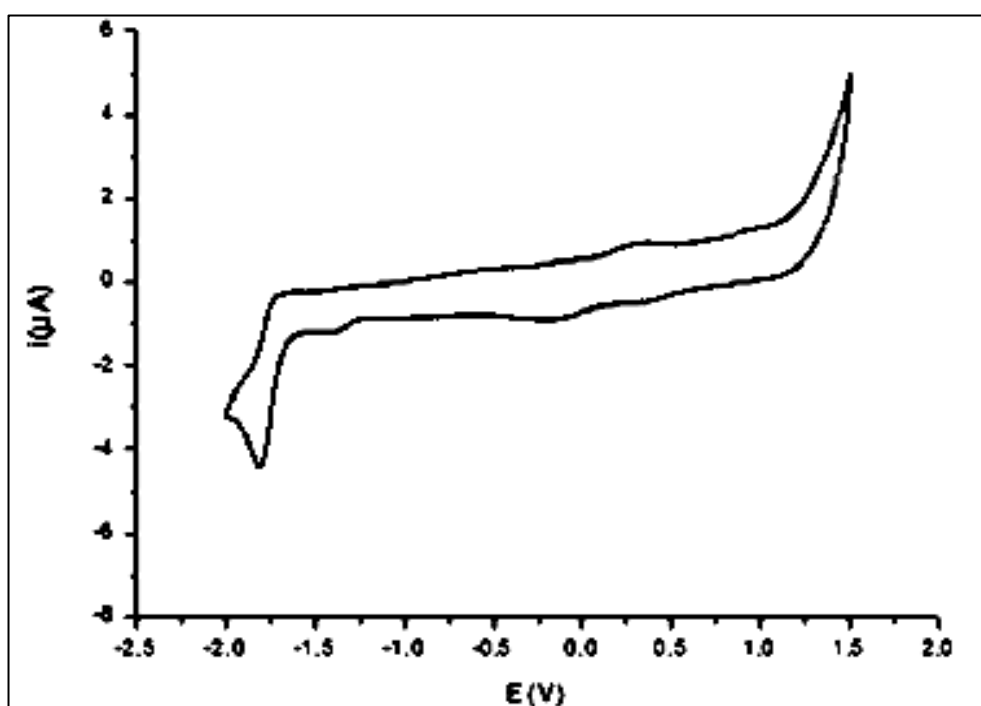


Figure 112 : voltamogramme du complexe : $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

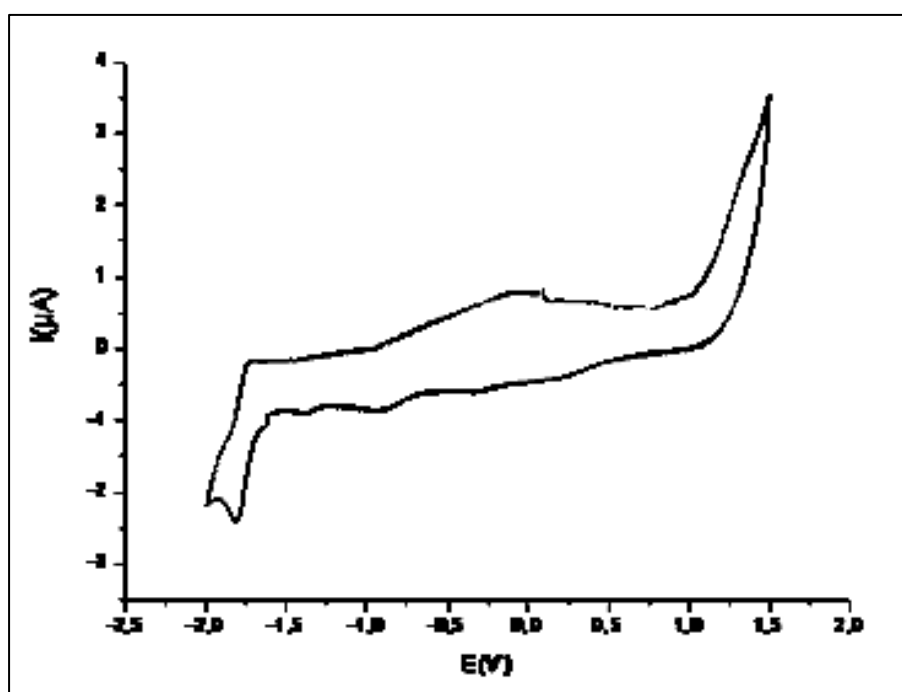


Figure 113 : voltamogramme du complexe : $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

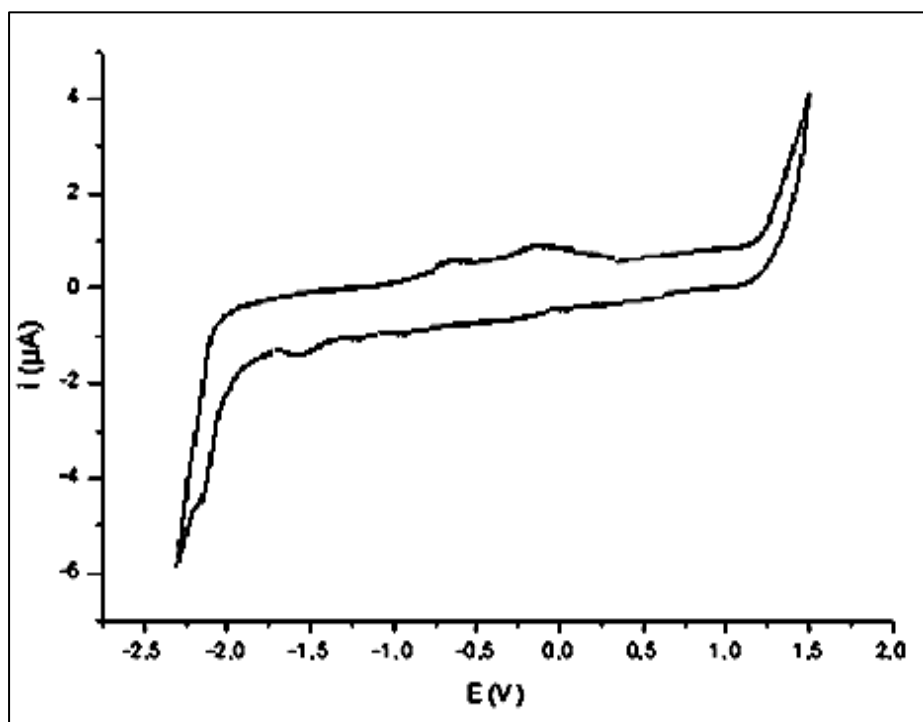


Figure 114: voltamogramme du complexe : $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV/s}$.

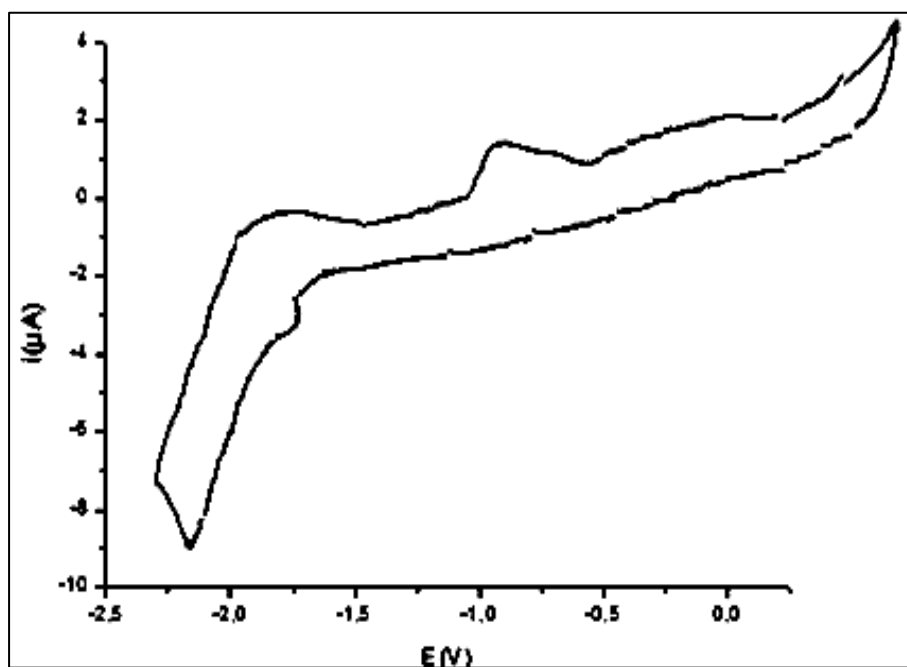


Figure 115: voltamogramme du complexe : $[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV/s}$.

Tableau 40 : Résultats électrochimiques de la réduction des ligands L^{1-3} et des complexes de Zn (II) et de Cd (II) avec 0.1M TBAPF₆ dans du DMF.

Composés	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE (mV)
ZnCl ₂	-1,30	-0,60	750
CdCl ₂	-1,20	-0,40	800
L^1	-1,91	-1,83	80
[Zn(L^1) Cl ₂]	-1,84	-1,39	450
	-1,40	-0,65	750
[Cd(L^1) Cl ₂]	-1,86	-1,55	310
	-1,42	-1,10	320
L^2	-1,79	-1,71	80
[Zn(L^2) Cl ₂]	-1,80	epaul. autour de 0	-
	-1,35	+0,30	1650
[Cd(L^2) Cl ₂]	-1,82	epaul autour de -0,5	-
	-1,37	-0,15	1220
L^3	-1,97	-1,89	80
[Zn(L^3) Cl ₂]	-2,12	-0,62	1500
	-1,50	-0,07	1430
[Cd(L^3) Cl ₂]	-2,17	-1,99	180
	-1,79	-0,92	870

$C = 10^{-3}$ M; $v = 100$ mV/s; E_{pc} et E_{pa} sont respectivement les pics des potentiels cathodique et anodique; $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$.

IV 2. Comportement électrochimique des complexes avec les ligands L⁴⁻⁶

Les ligands complexés donnent une réduction vers les potentiels éloignés d'un processus électrochimique irréversible. Ceci est dû à la présence du métal. Cette réduction est plus simple en présence du Zinc qu'en présence du Cadmium.

La réduction des ligands dans les complexes en présence du métal s'effectue vers les potentiels les plus négatifs. Cette complexation a rendu la réduction des ligands plus difficiles. Ceci s'explique probablement par un enrichissement du nuage électronique autour du site qui est le siège de l'échange électronique[150].

Les voltammogrammes des complexes du Zn(II) et Cd(II) font apparaître aussi une réduction supplémentaire dans la région [-2V, -1V] qui peut être affectée à la réduction du couple M(II)/M(I) [151]. Le processus de réduction dû au métal complexé est irréversible.

Il a été constaté que la réduction du zinc en présence des ligands est plus simple que la réduction du cadmium.

La réduction du métal zinc ou cadmium en présence du ligand L⁴: 2-(pyridin-2-yl)benzooxazole (pbO) s'effectue vers les potentiels les plus cathodiques.

Les valeurs correspondant à la réduction des ligands dans le cas où il est seul et dans le cas où il est complexé montrent que L⁶ se réduit plus facilement que L⁵ et L⁴. Et cette réduction suit l'ordre suivant : L⁶ < L⁵ < L⁴. En présence du ligand L⁴ l'ion métallique se réduit plus difficilement qu'avec L⁵ et L⁶.

Les résultats électrochimiques obtenus pour la réduction des complexes de Zinc (II) et Cadmium (II) à une vitesse de balayage égale à 100 mV/s sont donnés dans le tableau 41 et représentés par les Figures 116-121.

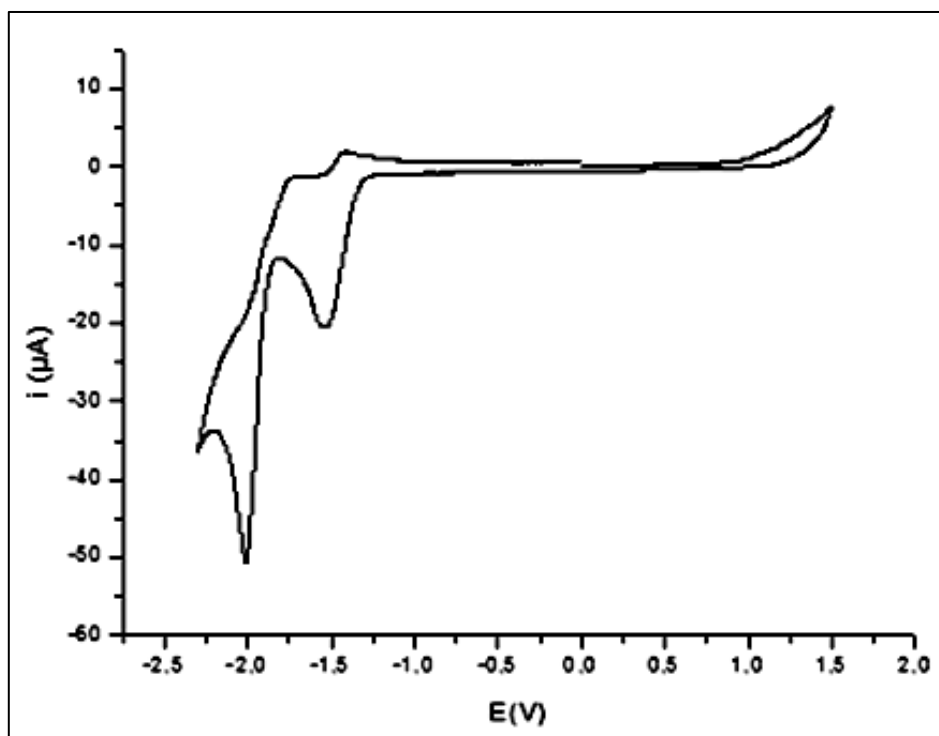


Figure 116 : voltamogramme du complexe : $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

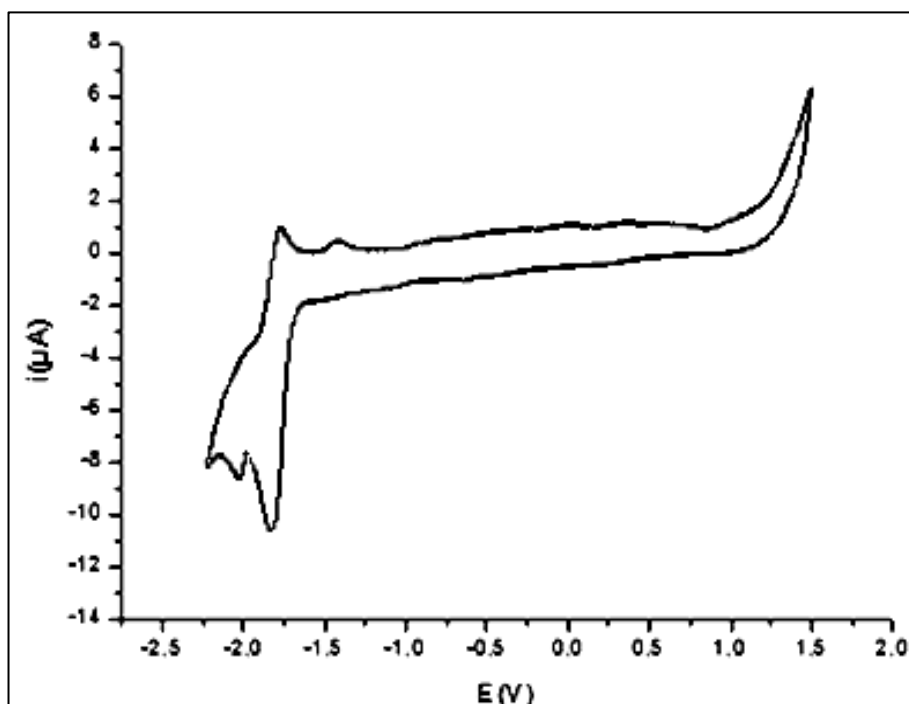


Figure 117 : voltamogramme du complexe : $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

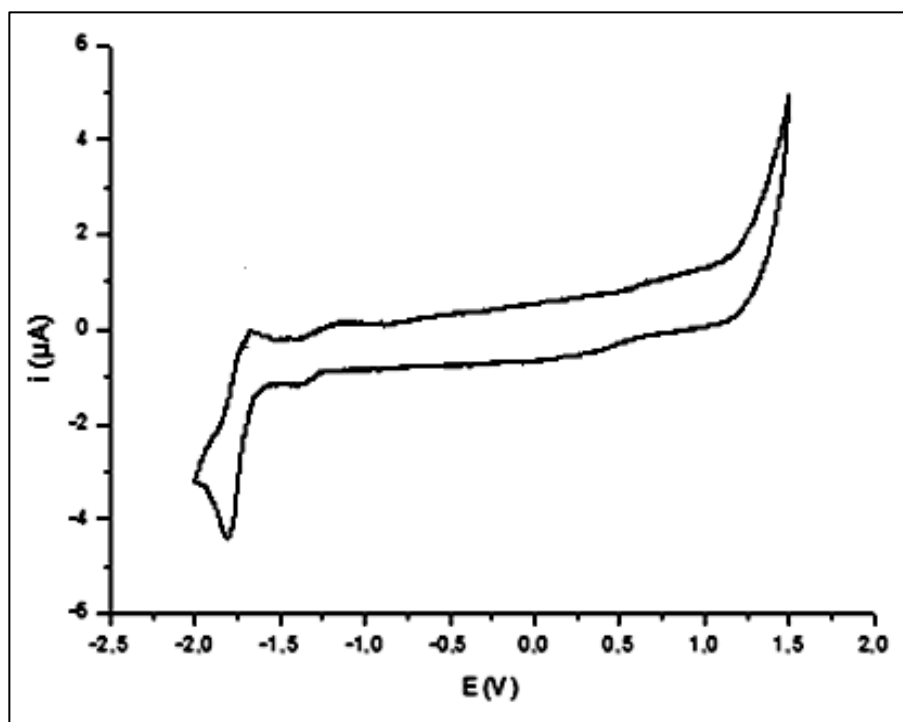


Figure 118: voltamogramme du complexe : $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$.

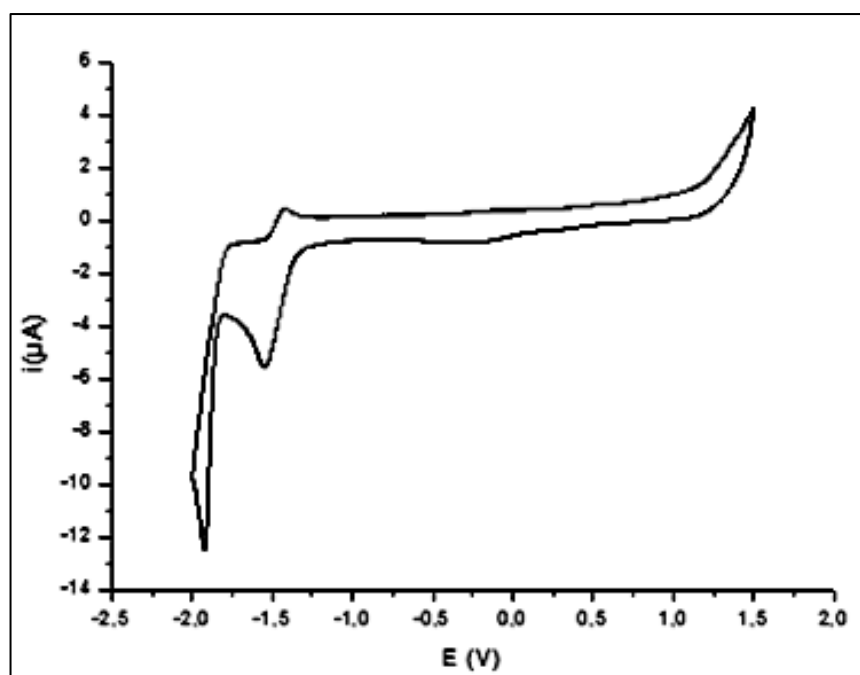


Figure 119: voltamogramme du complexe : $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$
dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

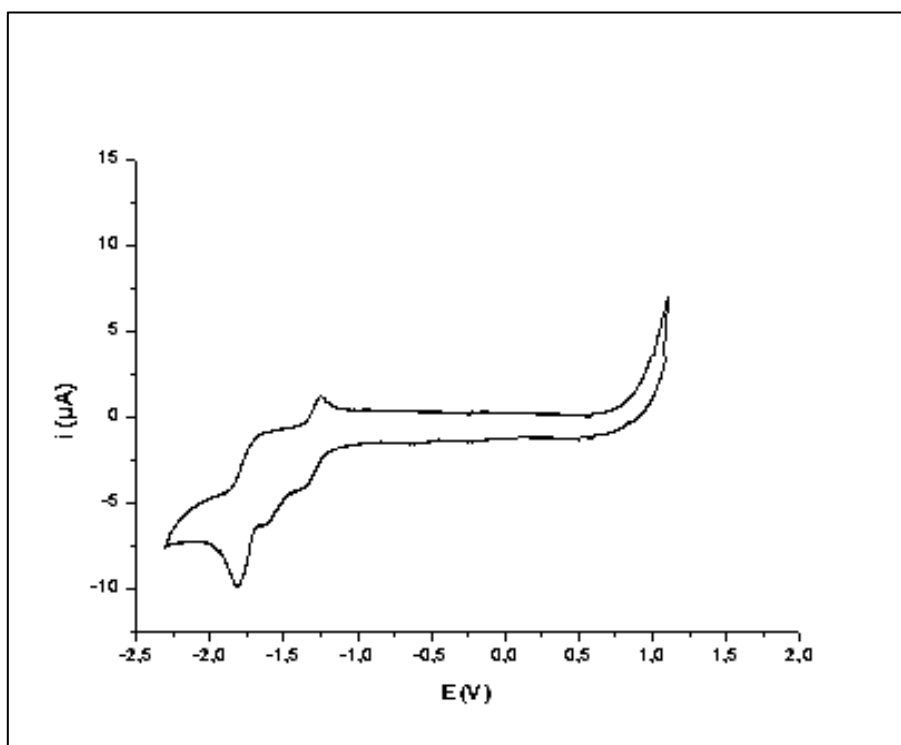


Figure 120 : voltamogramme du complexe : $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$

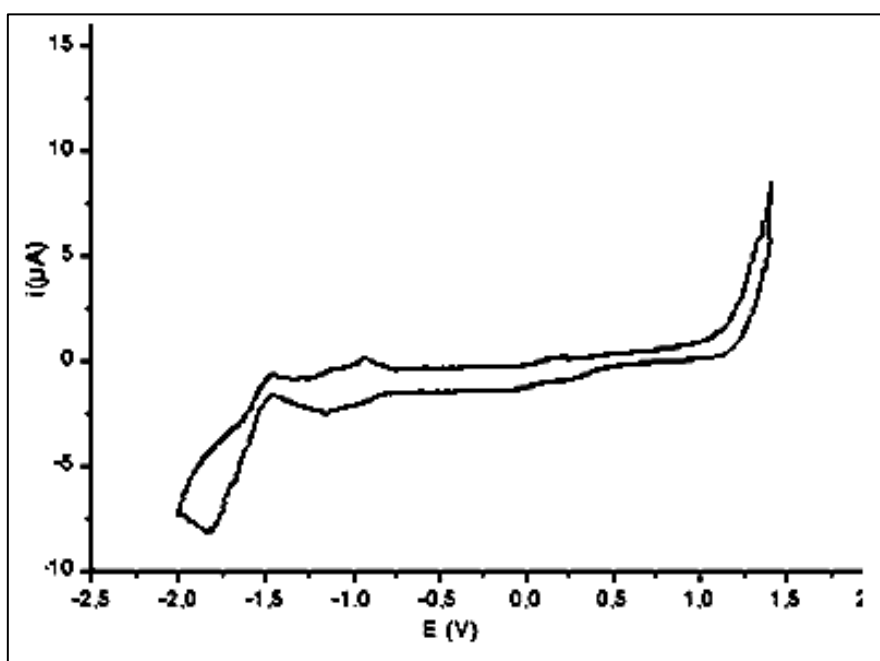


Figure 121: voltamogramme du complexe : $[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (0,1 M TBAPF₆), $v_b = 100 \text{ mV/s}$.

Tableau 41: Résultats électrochimiques de la réduction des ligands L^{4-6} et des complexes de Zn(II) et de Cd (II) avec 0.1M TBAPF₆ dans la DMF.

Composés	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	ΔE (mV)
ZnCl ₂	-1,30	-0,60	750
CdCl ₂	-1,20	-0,40	800
L^4	-1,80	-1, 71	90
[Zn(L^4) Cl ₂]	-2,00	-1,76	240
	-1,61	-1,38	230
[Cd(L^4) Cl ₂]	-2,12	-1,75	370
	-1,81	-1,43	380
L^5	-1 ,70	-1,62	80
[Zn(L^5) Cl ₂]	-1,83	-1,66	170
	-1, 38	-1,12	260
[Cd(L^5) Cl ₂]	-1,94	-1,83	110
	-1,5	-1,38	120
L^6	-1 ,51	-1,44	70
[Zn(L^6) Cl ₂]	-1,80	-1,60	200
	-1,35	-1,20	150
[Cd(L^6) Cl ₂]	-1 ,82	-1,5	320
	-1 ,16	-0,94	220

$C = 10^{-3}$ M; $v = 100$ mV/s; E_{pc} et E_{pa} sont respectivement les pics de potentiels cathodique et anodique; $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$.

V. Conclusion

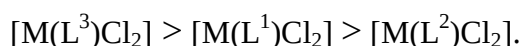
Les complexes de zinc (II) et de cadmium (II) avec les ligands L^{1-6} ont été synthétisés par les réactions de précipitation, caractérisés par les méthodes d'analyse (analyse élémentaire et conductimétrie) et par les techniques spectroscopiques telles que l'IR, l'RMN- 1H et ^{13}C , et la spectrophotométrie UV-Visible.

Les complexes formés sont de coordinence quatre, leur géométrie tétraédrique a été mise en évidence par l'analyse élémentaire, leur formule générale est $[M(L^{1-6})Cl_2]$.

La spectrométrie infrarouge nous a montré que les ligands se sont liés dans tous les cas de façon bidentate par les atomes d'azote.

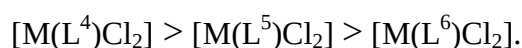
Les spectres IR nous ont permis également de confirmer l'existence d'atomes de chlore de coordination dans les complexes.

Les résultats IR ont permis d'établir un classement des complexes selon leur stabilité, en étudiant l'effet de la complexation sur la vibration de la liaison $C=N$:



Ceci montre que le ligand L^3 de la première famille donne le complexe le plus stable du fait de l'existence du groupement méthyle donneur.

La liaison $C=N$ des ligands de la deuxième famille se trouve renforcée suite à la complexation, ce qui a permis de classer les complexes de cette famille selon l'ordre de stabilité suivant :



La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone nous a conduit à l'identification des sites de complexation dans les complexes de $Zn(II)$ et $Cd(II)$ et a confirmé les résultats de la spectrophotométrie IR.

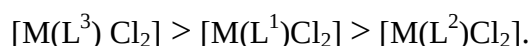
La spectrophotométrie électronique d'absorption a confirmé l'existence du ligand autour du métal central en interprétant les bandes d'absorption attribuées aux différentes transitions électroniques intra ligand et transfert de charge.

Les ligands se sont liés dans tous les cas, de manière bidentate, par les atomes d'azote. Les atomes de chlore ont complété la géométrie des complexes, ce qui est compatible avec les données connues dans la littérature, pour des complexes similaires.

L'analyse élémentaire et l'ensemble des résultats nous a permis de révéler une structure tétraédrique pour les complexes du système $M-L^{1-6}$ ($M = Zn$ ou Cd).

L'étude du comportement électrochimique par voltamétrie cyclique a donné deux processus de réduction irréversibles, pour l'ensemble des complexes avec un échange monoélectronique.

La réduction cathodique du zinc et du cadmium est plus difficile en présence de L^3 pour la première famille de ligands ou l'ordre obtenu pour le E_{pc} est le suivant :



Pour la deuxième famille de ligands le E_{pc} augmente vers les potentiels négatifs en allant de



La réduction des complexes formés avec le zinc s'avère plus simple que les complexes avec le cadmium ceci implique que ces ligands donnent des complexes plus stables avec le cadmium.

L'ensemble des résultats obtenus montre que les deux familles de ligands hétérocycliques ayant deux fonctions amides donnent des complexes stables et peuvent servir comme dépolluants métalliques, surtout le cadmium qui est un élément toxique.

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé une série de ligands hétérocycliques mono- bi-et polydentates. Nous avons montré que le couplage d'hétéroaryles avec des bromures et des chlorures d'hétéroaryles, en présence d'un catalyseur du palladium permet un accès simple, en une seule étape, à des ligands hétérocycliques, utiles en chimie de coordination.

Une grande variété de ligands hétérocycliques mono-, bi-et polydentates a été préparée facilement avec de bons rendements via l'hétéroarylation directe de dérivés d'hétéroaromatiques 2-halogénés.

- Les meilleurs résultats ont été obtenus à partir du 2-bromothiophène, du 2-bromofuranne et de dérivés de la 2-bromopyridine.
- De bons rendements ont été obtenus à partir des furanes substitués, thiophènes, thiazoles ou oxazoles.
- La réaction a donné de bons rendements avec des fonctions telles que l'acétyl, formyl, ester ou nitrile.
- Cette procédure est très simple, économique et utilise des substrats disponibles dans le commerce.
- La stabilité du catalyseur à l'air, rend également cette procédure très pratique.

Un grand nombre de produits synthétisés à l'aide de cette méthode n'ont jamais été décrits à ce jour, indiquant que cette procédure offre un accès simple à des composés qui ne peuvent pas être facilement synthétisés par les méthodes de couplage classiques. En outre, pour des raisons environnementales, ce type de réaction à économie d'atomes et formant des déchets inertes devrait devenir de plus en plus important pour les procédés industriels.

Dans cette série de ligands hétérocycliques synthétisés, deux familles de ligands fonctionnalisées par des fonctions amides (L^{1-3} et L^{4-6}), ont été choisies comme molécules complexantes des ions de cadmium et de zinc.

La caractérisation de ces ligands hétérocycliques bidentates a été effectuée par les méthodes analytiques et spectrométriques.

L'analyse élémentaire a montré que les formules obtenues correspondent bien aux produits attendus. La GC et la GC/Masse a confirmé la pureté des produits synthétisés.

Les spectres IR des ligands ont permis de caractériser les ligands en identifiant les principales liaisons. Ces résultats ont permis aussi d'établir l'ordre de stabilité de C=N dans les ligands comme suit :

- Première famille de ligands : $L^2 < L^1 < L^3$.
- Deuxième famille de ligands : $L^6 < L^5 < L^4$.

les ligands bidentates L^{1-6} ont été clairement identifiés grâce aux spectres de résonance magnétique nucléaire en solution dans le $CDCl_3$, et confirmer ainsi les résultats IR .

La voltamétrie cyclique a permis d'élucider un processus d'oxydo-réduction quasi réversible pour les six ligands avec un échange monoélectronique.

Les résultats électrochimiques sur la réduction de ces ligands sont en accord avec les résultats spectrophotométriques et ceux de la littérature :

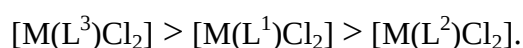
- Première famille de ligands : Le ligand L^3 s'avère le plus difficile à réduire.
- Deuxième famille de ligands : Le ligand L^6 se réduit plus facilement que L^4 et L^5 .

Les complexes du zinc et du cadmium bivalents formés avec les ligands L^{1-6} ont été synthétisés et caractérisés par l'analyse élémentaire, la spectrométrie IR, UV-Visible et RMN. Cette complexation a conduit à la formation de monomères de composition 1 : 1 pour chaque métal. Tous ces complexes sont des non électrolytes solubles dans les solvants tel que la DMF, le DMSO et l'EtNO₂, leur formule générale étant $[M(L^{1-6})Cl_2]$.

L'étude des spectres IR de ces complexes, a montré que les ligands se lient au métal d'une manière bidentate par les deux atomes d'azote.

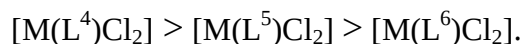
Les spectres IR nous ont permis également de confirmer l'existence d'atomes de chlore de coordination dans les complexes.

Les résultats IR ont permis d'établir un classement des complexes selon leur stabilité et ce en étudiant l'effet de la complexation sur la vibration de la liaison C=N :



Ceci montre que le ligand L^3 de la première famille donne le complexe le plus stable du fait de l'existence du groupement méthyle donneur.

La liaison C=N des ligands de la deuxième famille se trouve renforcée à la suite de la complexation, ceci a permis de classer les complexes de cette famille selon l'ordre de stabilité suivant :



La résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone nous a conduit à l'identification des sites de complexation dans le complexe de Zn (II) et Cd (II) et a confirmé les résultats de la spectroscopie IR.

L'ensemble de ces résultats de caractérisation ont permis de proposer pour chaque complexe un schéma structural tétraédrique.

Le comportement électrochimique des complexes a été déterminé par voltamétrie cyclique. Cette étude a conduit aux résultats suivants :

- Le transfert électronique au sein du métal est irréversible.
- Les ligands utilisés dans cette étude peuvent stabiliser les états II et I du métal central dans le cas des complexes de zinc ainsi que les complexes de cadmium.
- Les potentiels de réduction des couples Zn(II/I) et Cd(II/I) dans les complexes sont sensibles à l'effet électronique du substituant R dans le ligand. Ces potentiels se déplacent cathodiquement pour les complexes en allant de L^2 puis L^1 et L^3 pour les ligands des dérivés du benzoxazole et ses analogues et de L^6 à L^4 pour les ligands de la deuxième famille.
- La valeur des potentiels correspondants aux pics de la réduction du ligand seul et en présence du métal suit l'ordre suivant : $(L^3) > (L^1) > (L^2)$ pour la première famille et $(L^4) > (L^5) > (L^6)$ pour la deuxième famille.
- La complexation a rendu irréversible la réduction de l'ensemble des ligands.
- La réduction du ligand dans le complexe est plus facile en présence du Zinc dans tous les complexes.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que les deux familles de ligands hétérocycliques, ayant deux fonctions amides, donnent des complexes stables et peuvent servir comme dépolluants métalliques, surtout pour le cadmium qui est un élément toxique.

Bibliographie

- [1] Förstner, U. and Wittmann, G.T.N..springer-verlag, 1979, 486p.
- [2] Nriagu, J.O. John Wiley & Sons Inc., 1987, 272p. (Adances in Environmental Science and Technology, Vol 19).
- [3] Legret, M. Divet, L. and Juste, C. Wat.Res., 1988, vol 22, N°8, p 953-975.
- [4] Persicani, D. Water. Air. Soil Pollut., 1995.vol 83. p 1-20
- [5] Mc Bride, Sauve, S. and Hendershot, W.European J. Soil Sci., 1997 b, vol 48, p 337-346.
- [6] Mc Bride, M. B. Richards, B. K., Steenhuis, T. and Spiers, G. Soil Sci., 1999. vol 164, n° 9, p 613-623 .
- [7] Planquart, P., Bonin, G., Prone, A. and Massiani, C. Sci. Total Environ., 1999, vol 241, p 161- 179.
- [8] Walter, I. and Cuevas, G. Sci. Total Environ., 1999, vol 226, p 113-119.
- [9] Robert, M. Le sol : Interface dans l'environnement , ressource pour le développement. Paris : Masson, 1996, 244p.
- [10] Bunzl, K., Trautmannsheimer, M. And Schramel, P. J. Environ. Qual., 1999 , vol 28, p 1168 -1173.
- [11] Streck ,T. Richter, J.Environ. Qual., 1997, vol 26, p 49-56.
- [12] Chlopecka, A., Bacon, J.R., Wilson, M. J. And Kay, J., J. Environ. Qual., 1996, vol 25, p69-79.
- [13] Mehra, A., Corde, K. B., Chopra, S., Fountan, D. Chem. Speciation and Bioavailability, (1999), vol 11 n°2, p 57-66.
- [14] Merrington and Alloway, B.J.Water, Air, Soil Pollut., 1997, vol 100, p 49-62.
- [15] Maskall, J.E., Thornton, I. Water, Air, Soil Pollut., 1998, vol 108, p 391-409.
- [16] Song, Y., Wilson, M.J., Moon,H.S., Bacon, J.R. and Bain, D.C. 1999, vol 108, p 391-409.
- [17] Colandini, V. Thèse Chimie et microbiologie de l'eau Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1997, 162 p.
- [18] Barbosa, A.E., Hvitved-Jacobsen, T. Sci. Total Environ., 1999, vol 235, p 151-159.
- [19] Lagerwerff, J.V., Specht, A.W. Environ. Sci.Technol. 1970, vol 4, N° 7, p 583-586.
- [20] G. Scarponi, G. Capodaglio, C. Barbauté and P. Cescon. Chem. Anal. Ser. 135 (1996), p. 363.
- [21] W.G. Sunda and A.K. Hanson. Limnol. Océanogr. 32 (1987), p. 537.
- [22] Adriano, D. C. (2001) Trace elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York, 866p.
- [23] Pais, I. & Benton Jones, J. (2000) The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press 223p.

- [24] Baize, D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408p.
- [25] Duchaufour, P. (2001) Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement. DUNOD, Paris, 331p.
- [26] Luo, X., Zhou, D., Liu, X., Wang, Y., 2006. Solid /solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated.China. *J. Hazard. Mater.*, 131, 19-27.
- [27] F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, and R. Guillard .*Inorg. Chem.*2005, 44, 7895-7910 .
- [28] C.M.M.A. Portella, M.L.B. Tristão, J. Felcman .*Fuel* 85 (2006) 2162-2170.
- [29] C. Bresson, Thèse de Doctorat, 1999, Université de Toulouse 3.
- [30] F. Boschetti, F. Denat, E. Espinosa, A. Tabard, Y. Dory, and R. Guillard, *J. Org. Chem*, Vol. 70, N° 18, 2005 7042-7053.
- [31] (a) Aoyagi, Y.; Inoue, A.; Koizumi, I.; Hashimoto, R.; Tokunaga, K.; Gohma, K.; Komatsu, J.; Sekine, K.; Miyafuji, A.; Kunoh, J.; Honma, R.; Akita, Y.; Ohta, A. *Heterocycles* **1992**, 33, 257; (b) Pivsa-Art, S.; Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 467.
- [32] Negishi, E. Ed. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Wiley-Interscience: New York, 2002; Part III, p 213.
- [33] Pour des revues sur les réactions de couplage de Suzuki, voir:
- (a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* 1995, 95, 2457;
 - (b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* 1999, 576, 147;
 - (c) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3009;
 - (d) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* 2002, 653, 83;
 - (e) Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 4177.
- [34] Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 1986, 25, 508.
- [35] (a) Alagille, D.; Baldwin, R. M.; Tamagnan, G. D. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1349;
- (b) Hoarau, C.; Du Fou de Kerdaniel, A.; Bracq, N.; Grandclaoudon, P.; Couture, A.; Marsais, F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8573.(c) Zhuravlev, F. A. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 2929; (d) Chiong, H. A.; Daugulis O. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1449.
- [36] Bellina, F.; Cauteruccio, S.; Rossi, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1379.
- [37] (a) Lewis, J. C.; Wiedemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2004**, 6, 35;
- (b) Lewis, J. C., Wu, J. Y., Bergman, R. G., Ellman, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1589.

- [38] **F. Derridj, S. Djebbar**, O. Benali-Baitich, H. Doucet. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 135.
- [39] **F. Derridj, A. L. Gottumukkala, S. Djebbar**, H. Doucet, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 2550-2559.
- [40] Cantat, T.; Génin, E.; Giroud, C.; Meyer, G.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 365.
- [41] A. I. Vogel, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 4^{ème} Edition Longmans, London (1978).
- [42] Silverstein, Bassler et Morill, « Spectrometric Identification of Organic Compounds », John Wiley et Sons, Edit. New York.
- [43] S. P. Wolf, R. T. Dean., *J. Biochem.*, 234, 399 (1986).
- [44] Kissinger, P.T.; Heineman, W.R. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 702-706.
- [45] J. Besson et J. Guitten, "Manipulations électroniques", Masson et Cie Editeurs, Paris (1972).
- [46] A. J. Bard et L. R. Faulkner, "Electrochimie : Principe, méthodes et applications", Masson (1983).
- [47] M. L'Her et J. Courtot- Coupez, *Bull. Soc. Chim. France*, 1631 (1970).
- [48] (a) Kork, Othmer., vol.11. New York, Wiley interscience, 1980, pp. 263-268.
(b) Leleu, J., Paris, INRS, 1987, ED 697, pp. 168-169.
- [49] Cornils, B.; Hermann, W. A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH: Weinheim, 1996, Vol 1 et 2.
- [50] (a) Anderson, B. A.; Harn, N. K. *Synthesis* 1996, 583;
(b) Reeder, M. R.; Gleaves, H. E.; Hoover, S. A.; Imbordino, R. J.; Pangborn, J. J. *Org. Proc. Res. Dev.* 2003, 7, 696;
(c) Bayh, O.; Awad, H.; Mongin, F.; Hoarau, C.; Bischoff, L.; Trecourt, F.; Queguiner, G.; Marsais, F.; Blanco, F.; Abarca, B.; Ballesteros, R. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 5190.
- [51] (a) Kosugi, M.; Koshiha, M.; Atoh, A.; Sano, H.; Migita, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, 59, 677;
(b) Dondoni, A.; Fantin, G.; Fogagnolo, M.; Medici, A.; Pedrini, P. *Synthesis* 1987, 693;
(c) Barrett, A. G. M.; Kohrt, J. T. *Synlett* 1995, 415;
(d) Young, G. L.; Smith, S. A.; Taylor, R. J. K. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 3797.
- [52] Flegeau, E. F.; Popkin, M. E.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* 2006, 8, 2495.
- [53] Li, J. J.; Gribble, G. W. *Palladium in Heterocyclic Chemistry*, Pergamon: Amsterdam, (2000).
- [54] (a) Ritleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. *Chem. Rev.* 2002, 102, 1731;

- (b) Alberico, D.; Scott, M. E.; Lautens, M. *Chem. Rev.* 2007, 107, 174;
- (c) Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Lett.* 2007, 36, 200.
- [55] (a) Aoyagi, Y.; Inoue, A.; Koizumi, I.; Hashimoto, R.; Tokunaga, K.; Gohma, K.; Komatsu, J.; Sekine, K.; Miyafuji, A.; Kunoh, J.; Honma, R.; Akita, Y.; Ohta, A. *Heterocycles* 1992, 33, 257;
- (b) Pivsa-Art, S.; Satoh, T.; Kawamura, Y.; Miura, M.; Nomura, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, 71, 467.
- [56] (a) Alagille, D.; Baldwin, R. M.; Tamagnan, G. D. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 1349;
- (b) Hoarau, C.; Du Fou de Kerdaniel, A.; Bracq, N.; Grandclaude, P.; Couture, A.; Marsais, F. *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 8573.
- (c) Zhuravlev, F. A. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 2929;
- (d) Chiong, H. A.; Daugulis O. *Org. Lett.* 2007, 9, 1449.
- [57] Bellina, F.; Cauteruccio, S.; Rossi, R. *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 1379.
- [58] (a) Lewis, J. C.; Wiedemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* 2004, 6, 35;
- (b) Lewis, J. C., Wu, J. Y., Bergman, R. G., Ellman, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1589.
- [59] (a) V. Ritleng, C. Sirlin, M. Pfeffer, *Chem. Rev.* 2002, 102, 1731 ;
- (b) D. Alberico, M. E. Scott, M. Lautens, *Chem. Rev.* 2007, 107, 174 ;
- (c) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Lett.* 2007, 36, 200 ;
- (d) H. Doucet, J. C. Hierso *Curr. Opin. Drug Discov. Devel.* 2007, 10, 672 ;
- (e) L.-C. Campeau, D. R. Stuart, K. Fagnou *Aldrichimica Acta* 2007, 40, 35.
- [60] M. S. McClure, B. Glover, E. McSorley, A. Millar, M. H. Osterhout, F. Roschangar *Org. Lett.* 2001, 3, 1677.
- [61] (a) F. A. Zhuravlev *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 2929 ;
- (b) H. A. Chiong, O. Daugulis *Org. Lett.* 2007, 9, 1449.
- [62] C.-H. Park, V. Ryabova, I. V. Seregin, A. W. Sromek, V. Gevorgyan *Org. Lett.* 2004, 6, 1159-1162.
- [63] (a) S. Pivsa - Art, T. Satoh, Y. Kawamura, M. Miura, M. Nomura *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1998, 71, 467 ;
- (b) D. S. Ermolat'ev, V. N. Giménez, E. V. Babaev, E. van der Eycken *J. Comb. Chem.* 2006, 8, 659 ;
- (c) I. Čerňa, R. Pohl, B. Klepetářová, M. Hocek *Org. Lett.* 2006, 8, 5389-5392.
- [64] J. Roger, H. Doucet *Org. Biomol. Chem.* 2008, 6, 169.
- [65] (a) A. Battace, M. Lemhadri, T. Zair, H. Doucet, M. Santelli *Organometallics* 2007, 26,

- 472;
- (b) A. Battace, M. Lemhadri, T. Zair, H. Doucet, M. Santelli *Adv. Synth. Catal.* 2007, 349, 2507.
- [66] (a) A. L. Gottumukkala, H. Doucet *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 3626;
- (b) F. Derridj, S. Djebbar, O. Benali-Baitich, H. Doucet *J. Organomet. Chem.* 2008, 693, 135.
- [67] (a) K. Deshayes, R. D. Broene, I. Chao, C. B. Knobler, F. Diederich *J. Org. Chem.* 1991, 56, 6787 ;
- (b) C. N. Johnson, G. Stemp, N. Anand, S. C. Stephen, T. Gallagher *Synlett* 1998, 1025
- (c) W.-M. Dai, W. L. Mak *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 10277 ;
- (d) P. Gros, A. Doudouh, Y. Fort *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 6239 ;
- (e) N. Kudo, M. Perseghini, G. C. Fu *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 1282 ;
- (f) K. L. Billingsley, K. W. Anderson, S. L. Buchwald *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3484 ;
- (g) I. Kondolff, H. Doucet, M. Santelli *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2007, 269, 110 ;
- (h) K. Billingsley, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 3358.
- [68] (a) A. Dondoni, M. Fogagnolo, A. Medici, E. Negrini *Synthesis* 1987, 185 ;
- (b) D. J. Cardens, J.-P. Sauvage *Synlett* 1996, 916 ;
- (c) A. Hucke, M. P. Cava *J. Org. Chem.* 1998, 63, 7413 ;
- (d) M. Benaglia, F. Ponzini, C. R. Woods, J. S. Siegel *Org. Lett.* 2001, 3, 967 ;
- (e) J. Mathieu, P. Gros, Y. Fort *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 1879 ;
- (f) R. Zong, R. P. Thummel *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10800 ;
- (g) Y. Miyata, T. Nishinaga, K. Komatsu *J. Org. Chem.* 2005, 70, 1147 ;
- (h) W. Lu, L.-H. Zhang, X.-S. Ye, J. Su, Z. Yu *Tetrahedron* 2006, 62, 1806 ;
- (i) X. Chang, M.-Y. Kim, Y.-J. Kim, H. S. Huh, S. W. Lee *Dalton Trans.* 2007, 792.
- [69] (a) K. Takahashi, A. Gunji, K. Yanagi, M. Miki *J. Org. Chem.* 1996, 61, 4784 ;
- (b) T. Bach, L. Kruger *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2045 ;
- (c) S.-F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popović, S. Wang *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 3671 ;
- (d) J. Jensen, N. Skjaerbaek, P. Vedso *Synthesis* 2001, 128 ;
- (e) D. R. Gauthier Jr., R. H. Szumigala Jr., P. G. Dormer, J. D. Armstrong I II, R. P. Volante, P. J. Reider *Org. Lett.* 2002, 4, 375 ;
- (f) A. Lützen, M. Hapke, H. Staats, J. Bunzen *Eur. J. Org. Chem.* 2003, 3948 ;
- (g) M. R. Reeder, H. E. Gleaves, S. A. Hoover, R. J. Imbordino, J. J. Pangborn *Org.*

- Proc.Res. Dev. 2003, 7, 696 ;
- (h)** W.-L. Jia, Q.-D. Liu, R. Wang, S. Wang *Organometallics* 2003, 22, 4070 ;
- (i)** F. Lopez - Calahorra, M. Martinez - Rubio, D. Velasco, E. Brillas, L. Julia *Tetrahedron* 2006, 60, 285.
- [70]** N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* 1979, 866.
- [71]** S.Djebbar, Thèse de Doctorat d'état, 1997, USTHB, Alger.
- [72]** S. Djebbar - Sid, O. Benali - Baitich and J. P. Deloume, *Transition. Met. Chem.*, 23, 443 (1998).
- [73]** N.Tidjani.-Rahmouni, S. Djebbar-Sid, N. Chenah and O. Benali-Baitich, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 29, 979 (1999).
- [74]** D.Belkhir, Thèse de Magister , 2008, USTHB, Alger.
- [75]** S.Belaid , Thèse de Doctorat , 2008, USTHB, Alger.
- [76]** F. Cuenot, Michel Meyer, Arnaud Bucaille, Roger Guillard. *Journal of Molecular. Liquids* 118 (2005) 89– 99.
- [77]** F. Cuenot, M. Meyer, E. Espinosa, and R. Guillard . *Inorg. Chem.*2005, 44, 7895-7910 .
- [78]** M. Sammut, Thèse 2007 , Doctorat, Université Paul Cezanne d'Aix-Marseille III.
- [79]** C.M.M.A. Portella, M.L.B. Tristão, J. Felcman .*Fuel* 85 (2006) 2162-2170.
- [80]** J. C. Hierso, R. Amardeil, E. Bentabet, R. Broussier, B. Gautheron, P. Meunier, P. Kalck . *Coordination Chemistry Reviews* 236 (2003) 143–206.
- [81]** F. Boschetti, F.Denat, E. Espinosa, A. Tabard,Y. Dory,and R. Guillard, *J. Org. Chem*, Vol. 70, N°. 18, 2005 7042-7053
- [82]** I.Kondolff , Thèse 2006 , Doctorat, Université Paul Cezanne d'Aix-Marseille III.
- [83]** M. Massacesi, R. Pinna, G. Ponticelli, G. Puggioni. *Journal of Inorganic Biochemistry*, Volume 29, Issue 2, February 1987, Pages 95-100
- [84]** M. Marcella; D. Gerolamo; M. Giovanni; E. Liliana Strinna; Savarino, P. *Transition Metal Chemistry* (1986), 11(3), 102-6.
- [85]** Stephen O. Ojwach, Gunnar Westman, James Darkwa, *Polyhedron* 26 (2007) 5544-5552
- [86]** J. Bonnamour and C.Bolm . *Organic Letters*, 2008, Vol. 10, N°. 13, 2665–2667
- [87]** M. Marcella; M.Giovanni; E. Liliana Strinna; D. Gerolamo; B., Ermanno. *Transition Metal Chemistry* (1985), 10(7), 249-51. (19) .
- [88]** C. Jubert, A. Mohamadou, J. Marrot, J. P. Barbier, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2001, 1230-1238.

- [89] M. Ghosh, P. Biswas, U. flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.*, Vol. 47, N^o. 1, 2008, 281-296.
- [90] M. Meyer, L. Frémond, E. Espinosa, R. Guillard, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, Vol. 43, N^o. 18 2004, 5572-5587.
- [91] G. A. Lawrance, M. Maeder, M. A. O. Leary, B. W. Skelton and A. H. White, *Aust ; J. Chem.*, 44, 1230 (1996).
- [92] F. A. Anderson and K. A. Jensen, *J. Mol. Struct.*, 60, 169 (1980).
- [93] K. H. Reddy, G. Krishnaiah and Y. Srenivasulu, *Polyhedron*, 10, 2790 (1991).
- [94] G. Gros and J. P. Laurent, *Inorg. Chem. Acta*, 142, 115 (1988).
- [95] N. S. Birader and V. H. Kullarni, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 3781(1971).
- [96] K. K. Narang and V. P. Singh, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem .*, 26, 194 (1996).
- [97] Xiao-Min Zhang, Xiao-Zeng You and Xin Wang , *Polyhedron*, 15, 11, 1793 (1996).
- [98] J. Csaszar, *Acta Chimica Hungarica*, 128, 255 (1991).
- [99] Y. Mederbel - Bouzaghti, A. Mesli et J. P. Montheard, *J. Soc. Alg. Chim*, 13, 15, (2003).
- [100] K. K. Narang and M. K. Singh, *Inorganica Chimica Acta*, 131, 243 (1987).
- [101] K. B. Gudasi and T. R. Goudar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 30, 1864 (2000).
- [102] P. Savarino, G. Viscardi, P. Quagliotto, P. Perracino, E. Barni, *J. Heterocyclic Chem.* 34 (1997) 1479.
- [103] U. Casellato, P.A. Vigato, M. Vidali, *Coord. Chem. Rev.* 23 (1977).
- [104] W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc.Jpn.* 55 (1982) 471.
- [105] J.E. Pate, R.W. Cruse, K.D. Karlin, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 624.
- [106] H. Nakata, T. Yamauchi, H. Fujisawa, *J. Biol. Chem.* 254 (1979) 1829.
- [107] S.O. Pember, J.J. Villafranca, S.J. Benkovic, *Biochemistry* 25 (1986) 6611.
- [108] Van Nostrand, Rein Hold, M. T. Beck, «Chemistry of Complex Equilibria.», Edit. Ellis Horwopod Limited, (1980).
- [109] A. E Martell et R. G Moteraitis, Edit. VCH, (1988).
- [110] C. Bresson, M.-J. Menu, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave *J. Environ. Monit.*, 2000, 2, 240-247.
- [111] C.Fernandez-Cornudet, Thèse de Doctorat, 2006, INA-PG, Paris.
- [112] S. Bassaid , M. Chaïb, A. Bouguelia, M. Trari *Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 483–491.
- [113] A. Joubert, Thèse de Doctorat, 2008, Université Henri Poincaré, Nancy1.
- [114] Aruoja, V., Kurvet, I., Dubourguier, H-C., Kahru, A., 2004. *Environmental Toxicology*,

- 19, 4, 396-402.
- [115] X. Do Than, S. Djebbar-Sid, S. Ducheme, O. Benali-Baitich, G. Bondand, M. A. Khan, *Biol. Rhythm. Res.*, 32, 423 (2001).
- [116] X. Do Than, S. Djebbar - Sid, O. Benali - Baitich, G. Pehu, M. A. Khan, G. Bouet, *Anticancer. Res.*, 20, 4639 (2000).
- [117] H. Hall, C. B. Lackey, T. D. Kistler, R. W. Durham, E. Jouad, M. A. Khan, X. Do Than, S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, G. Bouet, *Die Pharmazie*, 55, 937 (2000).
- [118] S. Djebbar - Sid, O. Benali - Baitich, M. Khan, G. Bouet, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 27, 1219 (1997).
- [119] S. Djebbar-Sid, O. Benali-Baitich, J. P. Deloume, *Polyhedron*, 14, 2175 (1997).
- [120] A. Terbouche, Thèse de Magister, 2004, USTHB, Alger.
- [121] S. Belaid, S. Djebbar, O. Benali - Baitich, M. Khan, G. Bouet. *C. R. Chim.* 10 (2007) 568-572.
- [122] M. Massacesi, M. Biddau, G. Devoto, E. Barni, P. Savarino. *Inorganica Chimica Acta*, 82 (1984) 21-29.
- [123] C. Bresson, Thèse de Doctorat, 1999, Université de Toulouse 3.
- [124] C. Giovanni; M. Marcella; P. Gustavo; P. Giovanna; P. Costantino. *Transition Met. Chem.*, 12, 379-381 (1987).
- [125] Michael R. McDevitt, Yu Ru ET Anthony W. Addison. *Transition. Met. Chem.*, 18, 197-204 (1993).
- [126] Xiao - Feng He, Christopher M. Vogels, Andreas Decken, Stephen A. Westcott, *Polyhedron* 23 (2004) 55–160.
- [127] S. H. Zhibin Gan, Kazuo Eda, And Masahiko Hayashi. *Organometallics* 2007, 26, 6551–6555.
- [128] (a) Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, 581.
(b) Heck, R. F.; Nolley, J. P. Jr. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2320.
- [129] (a) Gil-Moltó, J.; Karlström, S.; Nájera, C. *Tetrahedron* 2005, 61, 12168.
(b) Cui, X.; Zhou, Y.; Wang, N.; Liu, L.; Guo, Q.-X. *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 163.
(c) Gossage, R. A.; Jenkins, H. A.; Yadav, P. N. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 7689.
(d) Eisnor, C. R.; Gossage, R. A.; Yadav, P. N. *Tetrahedron* 2006, 62, 3395.
- [130] G. Scarponi, G. Capodaglio, C. Barbauté et P. Cescon. *Chem. Anal. Ser.* 135 (1996), p. 363.
- [131] W.G. Sunda et A.K. Hanson. *Limnol. Océanogr.* 32 (1987), p. 537.
- [132] W. J. Greary, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1971).

- [133] L.J. Boucher, S.G.Coe, *Inorg.Chem.*,14, 1289 (1975).
- [134] S. P. Wolf, R. T. Dean., *J. Biochem.*, 234, 399 (1986).
- [135] B. S. Garg, Deo Nandan Kumar, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 229-234 (2003).
- [136] M. Tanaka, M. Kitaoka, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2469 (1976).
- [137] K. Nakarmoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds
Fifth ed, 1997 . J.Wiley, New York.
- [138] G. C. Percy, D. A. Thornton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3357 (1972).
- [139] R. Kesharwani, P. Singh, *J. Indian. Chem.* ,72, 804 (1995).
- [140] N. S. Biradar, M. D. Patil, T. R. Goudar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1437 (1975).
- [141] M. Hirohaka, F. Kai and P. Long He, *J. Coord. Chem.*, 31, 240 (1994).
- [142] D. E. Fenton and B. P. Murphy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2545 (1987).
- [143] K. K. Narang and M. K. Singh, *Inorganica Chimica Acta*, 131, 243 (1987).
- [144] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley,
New York, (1970).
- [145] H. Wittmann, V. Raad, A. Scharm, J. Palackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem*,
1939 (2001).
- [146] M. T. H. Tarader, K. Teng. Jin, A. Crousse, A. M. Ali, B. M. Yamin, H. K. Fund,
Polyhedron., 21, 2250 (2002).
- [147] A. Syamal, M. M. Singh, D. kumar, *React Funct.Polymers.*, 39, 34 (1999).
- [148] J. A. Castro, J. Romero, J. A. Garcia-Vasquez, A. Sousa, *Polyhedron*, 12, 31 (1993).
- [149] A. J. Elliott, G. A. Lawrance, G. Wei, *Polyhedron*, 12, 851 (1993).
- [150] J. Costamagna, J. Vargas, R. Latorre, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.*,
67, 119 (1992).
- [151] V. V. Pavlishchuk, P. E. Strizhak, K. B. Yats - imirskii, *Inorg. Chim. Acta.* 151,133
(1988).

Annexes

Annexe1

Normes relatives au zinc, au cadmium et au plomb

Dans les eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles :

<i>Valeurs limites admissibles ($\mu\text{g.l-1}$)</i>	
Zinc	5 000
Cadmium	5
Plomb	50

Dans les boues destinées à l'épandage sur sols agricoles :

<i>Teneurs limites admissibles (mg/kg MS)</i>	
Zinc	3000
Cadmium	15
Plomb	800

Dans les sols destinés à recevoir de l'épandage de boues :

<i>Teneurs limites admissibles (mg/kg MS)</i>	
Zinc	300
Cadmium	2
Plomb	100

Index des figures

Figure 1 : Formule de la première famille de ligands.....	07
Figure 2 : Formule de la deuxième famille de ligands.....	07
Figure 3. Courbe type d'un voltamogramme.....	44
Figure 4 : Chromatogramme GC du Ligand L ¹ brut.....	85
Figure 5 : Chromatogramme GC du Ligand L ¹ pur.....	85
Figure 6 : Chromatogramme GC du Ligand L ² brut.....	86
Figure 7 : Chromatogramme GC du Ligand L ² pur.....	86
Figure 8 : Chromatogramme du Ligand L ³ brut.....	87
Figure 9 : Chromatogramme GC du Ligand L ³ pur.....	87
Figure 10 : Chromatogramme GC-Masse du Ligand L ¹	88
Figure 11 : Chromatogramme GC/MS du Ligand L ²	89
Figure 12 : Chromatogramme GC/MS du Ligand L ³	89
Figure 13 : Spectre IR du ligand L ¹ (mpbO).....	91
Figure 14 : Spectre IR du ligand L ² (mpbS).....	91
Figure 15 : Spectre IR du ligand L ³ : (mpbN).....	92
Figure 16: Spectre RMN- ¹ H du Ligand L ¹ dans CDCl ₃	94
Figure 17 : Spectre RMN- ¹ H du Ligand L ² dans CDCl ₃	94
Figure 18 : Spectre RMN- ¹ H du Ligand L ³ dans CDCl ₃	95
Figure 19 : Spectre RMN- ¹³ C du Ligand L ¹ dans CDCl ₃	96
Figure 20 : Spectre RMN- ¹³ C du Ligand L ² dans CDCl ₃	97
Figure 21 : Spectre RMN- ¹³ C du Ligand L ³ dans CDCl ₃	97
Figure 22 : Spectre électronique d'absorption du ligand L ¹ dans la DMF (Cuve = 1 cm, C = 4.10 ⁻⁵ M).....	99
Figure 23 : Spectre électronique d'absorption du ligand L ¹ dans la DMF (Cuve = 1 cm, C = 5.10 ⁻³ M).....	100
Figure 24 : Spectre électronique d'absorption du ligand L ² dans la DMF (Cuve = 1 cm, C = 4.10 ⁻⁵ M).....	100
Figure 25 : Spectre électronique d'absorption du ligand L ³ dans la DMF (Cuve = 1 cm, C = 4.10 ⁻⁵ M).....	101
Figure 26 : Chromatogramme du Ligand L ⁴ brut.....	102
Figure 27 : Chromatogramme du Ligand L ⁴ pur.....	102

Figure 28 : Chromatogramme du Ligand brut L^5	103
Figure 29 : Chromatogramme du Ligand pur L^5	103
Figure 30 : Chromatogramme du Ligand brut L^6	104
Figure 31 : Chromatogramme de GC du Ligand pur L^6	104
Figure 32 : Chromatogramme par GC/MS du Ligand L^4	105
Figure 33 : Chromatogramme GC/MS du Ligand pur L^5	106
Figure 34 : Chromatogramme de GC/MS du Ligand L^6	106
Figure 35 : Spectre IR du ligand L^4 (pbO)	108
Figure 36 : Spectre IR du ligand L^5 (qbO).....	108
Figure 37 : Spectre IR du ligand L^6 (tFmpbO).....	109
Figure 38 : Spectre RMN- 1H du Ligand L^4 en solution dans $CDCl_3$	111
Figure 39 : Spectre RMN- 1H du Ligand L^5 en solution dans $CDCl_3$	112
Figure 40 : Spectre RMN- 1H du Ligand L^6 en solution dans $CDCl_3$	112
Figure 41 : Spectre RMN- ^{13}C du Ligand L^4 en solution dans $CDCl_3$	114
Figure 42 : Spectre RMN- ^{13}C du Ligand L^5 en solution dans $CDCl_3$	114
Figure 43 : Spectre RMN- ^{13}C du Ligand L^6 en solution dans $CDCl_3$	115
Figure 44: Spectre électronique d'absorption du ligand L^4 dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 4.10^{-5} M$).....	116
Figure 45 : Spectre électronique d'absorption du ligand L^4 dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 5.10^{-3} M$).....	117
Figure 46 : Spectre électronique d'absorption du ligand L^5 dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 4.10^{-5} M$).....	117
Figure 47 : Spectre électronique d'absorption du ligand L^6 dans la DM F (Cuve = 1 cm, $C = 4.10^{-5} M$).....	118
Figure 48 : Voltamogramme cyclique du ligand L^1 dans la DMF (0,1 M TBAPF ₆) ; $v_b = 100 mV /s$	119
Figure 49 : Voltamogramme cyclique du ligand L^2 dans la DMF (0,1 M TBAPF ₆) ; $v_b = 100 mV /s$	120
Figure 50 : Voltamogramme cyclique du ligand L^3 dans la DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100 mV /s$	120
Figure 51: Voltamogramme cyclique du ligand L^4 dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆),	

$v_b = 100 \text{ mV /s}$	122
Figure 52 : Voltamogramme cyclique du ligand L^5 dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100 \text{ mV /s}$	123
Figure 53: Voltamogramme cyclique du ligand L^6 dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100 \text{ mV /s}$	123
Figure 54: Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1) \text{Cl}_2] : [\text{Zn}(\text{mpbO}) \text{Cl}_2]$	132
Figure 55 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2) \text{Cl}_2] : [\text{Zn}(\text{mpbS}) \text{Cl}_2]$	133
Figure 56 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3) \text{Cl}_2] : [\text{Zn}(\text{mpbN}) \text{Cl}_2]$	133
Figure 57 : Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1) \text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{mpbO}) \text{Cl}_2]$	135
Figure 58 : Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2) \text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{mpbS}) \text{Cl}_2]$	135
Figure 59: Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^3) \text{Cl}_2] : [\text{Cd}(\text{mpbN}) \text{Cl}_2]$	136
Figure 60 : Spectre RMN- ¹ H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	138
Figure 61 : Spectre RMN- ¹ H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	139
Figure 62 : Spectre RMN- ¹ H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	139
Figure 63 : Spectre RMN- ¹ H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	140
Figure 64 : Spectre RMN- ¹ H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	141
Figure 65 : Spectre RMN- ¹ H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	141
Figure 66 : Spectre RMN- ¹³ C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	143
Figure 67 : Spectre RMN- ¹³ C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	143
Figure 68 : Spectre RMN- ¹³ C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	144
Figure 69 : Spectre RMN- ¹³ C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO	145
Figure 70 : Spectre RMN- ¹³ C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	145
Figure 71 : Spectre RMN- ¹³ C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^3) \text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	146
Figure 72 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5} \text{ M}$).....	148
Figure 73 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^1) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5.10^{-3}\text{M}$).....	148
Figure 74 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}, 2.10^{-5}, 4.10^{-5} \text{ M}$).....	149
Figure 75 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^1) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5.10^{-3}\text{M}$).....	149

Figure 76: Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans du DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5}M).....	150
Figure 77 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5}M).....	150
Figure 78 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5}M).....	151
Figure 79 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$ dans du DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5}M).....	151
Figure 80 : Schéma structural des complexes de Zinc et Cadmium ($X = 0$, S et N- CH_3)....	153
Figure 80-a : Structure proposée pour le complexe $[\text{M}(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$: $\text{M} = \text{Zn}$ ou Cd	153
Figure 80-b: Structure proposée pour le complexe $[\text{M}(\text{L}^2)\text{Cl}_2]$: $\text{M} = \text{Zn}$ ou Cd	154
Figure 80-c: Structure proposée pour le complexe $[\text{M}(\text{L}^3)\text{Cl}_2]$: $\text{M} = \text{Zn}$ ou Cd	154
Figure 81: Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$: $[\text{Zn}(\text{pbO})\text{Cl}_2]$	156
Figure 82 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$: $[\text{Zn}(\text{qbO})\text{Cl}_2]$	156
Figure 83 : Spectre IR du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$: $[\text{Zn}(\text{FmpbO})\text{Cl}_2]$	157
Figure 84: Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$: $[\text{Cd}(\text{pbO})\text{Cl}_2]$	158
Figure 85 : Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$: $[\text{Cd}(\text{qbO})\text{Cl}_2]$	159
Figure 86: Spectre IR du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$: $[\text{Cd}(\text{FmpbO})\text{Cl}_2]$	159
Figure 87: Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	161
Figure 88 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	162
Figure 89 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	162
Figure 90 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	163
Figure 91 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	164
Figure 92 : Spectre RMN- ^1H du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	164
Figure 93 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	166
Figure 94 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	166
Figure 95 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	167
Figure 96 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	168
Figure 97: Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^5)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.	168
Figure 98 : Spectre RMN- ^{13}C du complexe $[\text{Cd}(\text{L}^6)\text{Cl}_2]$ dans le DMSO.....	169
Figure 99 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[\text{Zn}(\text{L}^4)\text{Cl}_2]$ dans la DMF	

(Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).....	170
Figure 100: Spectre électronique d'absorption du complexe $[Zn(L^4) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5.10^{-3}$ M).	171
Figure 101 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cd(L^4) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).....	171
Figure 102 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cd(L^4) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C=5.10^{-3}$ M).	172
Figure 103 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Zn(L^5) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).....	172
Figure 104: Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cd(L^5) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).....	173
Figure 105 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Zn(L^6) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).....	173
Figure 106 : Spectre électronique d'absorption du complexe $[Cd(L^6) Cl_2]$ dans la DMF (Cuve = 1 cm, $C = 10^{-5}$, 2.10^{-5} , 4.10^{-5} M).....	174
Figure 107 : Structure proposée pour le complexe $[M(L^4)Cl_2]$: $M = Zn$ ou Cd	175
Figure 108 : Structure proposée pour le complexe $[M(L^5)Cl_2]$: $M = Zn$ ou Cd	176
Figure 109: Structure proposée pour le complexe $[M(L^6)Cl_2]$: $M = Zn$ ou Cd	176
Figure 110: Voltamogramme du complexe : $[Zn (L^1) Cl_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100$ mV /s	179
Figure 111 : Voltamogramme du complexe : $[Cd(L^1) Cl_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100$ mV /s.....	179
Figure 112 : Voltamogramme du complexe : $[Zn (L^2) Cl_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100$ mV /s.....	180
Figure 113 : Voltamogramme du complexe : $[Cd (L^2) Cl_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100$ mV /s	180
Figure 114: Voltamogramme du complexe : $[Zn (L^3) Cl_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100$ mV /s.....	181
Figure 115: Voltamogramme du complexe : $[Cd (L^3) Cl_2]$ dans la DMF (0,1 M TBAPF ₆), $v_b = 100$ mV /s.....	181
Figure 116 : Voltamogramme du complexe : $[Zn (L^4) Cl_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF ₆),	

$v_b = 100 \text{ mV /s}$	184
Figure 117 : Voltamogramme du complexe : $[\text{Cd} (\text{L}^4) \text{Cl}_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV /s}$	184
Figure 118 : Voltamogramme du complexe : $[\text{Zn} (\text{L}^5) \text{Cl}_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV /s}$	185
Figure 119: Voltamogramme du complexe : $[\text{Cd} (\text{L}^5) \text{Cl}_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV /s}$	185
Figure 120 : Voltamogramme du complexe : $[\text{Zn} (\text{L}^6) \text{Cl}_2]$ dans du DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV /s}$	186
Figure 121: Voltamogramme du complexe : $[\text{Cd} (\text{L}^6) \text{Cl}_2]$ dans la DMF (0,1 M TBAPF_6), $v_b = 100 \text{ mV/s}$	186

Index des tableaux

Tableau 1. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des bromures d'aryle <i>para</i> -substitués catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$	62
Tableau 2. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des bromures d'aryle <i>meta</i> - et <i>ortho</i> -substitués catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$	63
Tableau 3. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des bromures d'heteroaryles catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$	65
Tableau 4. Réactions d'arylation du benzoxazole avec des chlorures d'aryle catalysées par le complexe $\text{PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{dppb})$	67
Tableau 5 : Couplage avec le 5-bromo-2-furaldehyde catalysé par le palladium.....	68
Tableau 6 : Couplage avec le 2-bromothiophène, 2-bromo-5-méthylthiophène et le 2-bromo-5-chlorothiophène catalysé par le palladium.....	70
Tableau 7: Couplage avec le 2-formyl-5-bromothiophène catalysé par le palladium.....	71
Tableau 8: Couplage avec le 2-acetyl-5-bromothiophène.....	72
Tableau 9 : Couplage avec la 2-bromo-5-méthylpyridine catalysé par le palladium.....	73
Tableau 10 : Analyse élémentaire et propriétés physiques des ligands.....	81
Tableau 11 : Analyse élémentaire et propriétés physiques des ligands L^{4-6}	83
Tableau 12 : GC/Masse des Ligands L^{1-3}	88
Tableau 13 : Principales bandes IR des ligands L^{1-3} (cm^{-1}).....	92
Tableau 14 : Déplacement chimique $\delta(\text{ppm})$ des différents protons dans les molécules des ligands L^{1-3}	95
Tableau 15 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des ligands L^{1-3}	97
Tableau 16 : Résultats des Spectres électroniques d'absorption des ligands L^{1-3} en cm^{-1}	98
Tableau 17 : GC/Masse des Ligands L^{4-6}	105
Tableau 18 : Principales bandes IR (cm^{-1}) des ligands L^{4-6}	109
Tableau 19 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des ligands L^{4-6}	111
Tableau 20 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des ligands L^{4-6}	113
Tableau 21 : Spectre électronique d'absorption des ligands L^{1-3} en cm^{-1}	116

Tableau 22 : Résultats électrochimiques de la réduction des ligands L^{1-3} avec 0,1 M TBAPF ₆ dans la DMF.....	120
Tableau 23 : Résultats électrochimiques de la réduction des ligands L^{4-6} avec 0,1 M TBAPF ₆ dans du DMF.....	124
Tableau 24 : Analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes de zinc et de cadmium: $[M (L^{1-3}) Cl_2]$	129
Tableau 25 : Analyse élémentaire et propriétés physiques des complexes de Cadmium et de Zinc : $[M (L^{4-6}) Cl_2]$	130
Tableau 26 : Principales bandes IR des complexes de Zinc : $[Zn (L^{1-3}) Cl_2]$ (cm ⁻¹).....	134
Tableau 27 : Principales bandes IR des complexes de Cadmium : $[Cd (L^{1-3}) Cl_2]$ (cm ⁻¹).....	136
Tableau 28 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de zinc : $[Zn (L^{1-3}) Cl_2]$	140
Tableau 29 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de cadmium $[Cd (L^{1-3}) Cl_2]$	142
Tableau 30 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de Zinc : $[Zn (L^{1-3}) Cl_2]$	144
Tableau 31 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de Cadmium : $[Cd (L^{1-3}) Cl_2]$	146
Tableau 32 : Spectre électronique d'absorption des complexes : $[M (L^{1-3}) Cl_2]$	151
Tableau 33 : Principales bandes IR en cm ⁻¹ des complexes de Zinc : $[Zn(L^{4-6}) Cl_2]$	157
Tableau 34 : Principales bandes IR des complexes de Cadmium : $[Cd (L^{4-6}) Cl_2]$ (cm ⁻¹)....	160
Tableau 35: Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de zinc $[Zn (L^{4-6}) Cl_2]$	162
Tableau 36 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents protons dans les molécules des complexes de cadmium $[Cd (L^{4-6}) Cl_2]$	165
Tableau 37 : Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de Zinc : $[Zn (L^{4-6}) Cl_2]$	167
Tableau 38: Déplacement chimique δ (ppm) des différents carbones dans les molécules des complexes de cadmium : $[Cd (L^{4-6}) Cl_2]$	169
Tableau 39 : Spectre électronique d'absorption des complexes : $[M (L^{4-6}) Cl_2]$	174

Tableau 40 : Résultats électrochimiques de la réduction des ligands L^{1-3} et des complexes de Zn (II) et de Cd (II) avec 0.1M TBAPF ₆ dans du DMF.....	182
Tableau 41: Résultats électrochimiques de la réduction des ligands L^{4-6} et des complexes de Zn(II) et de Cd (II) avec 0.1M TBAPF ₆ dans la DMF.....	186