



**HAL**  
open science

**De la synthèse de dérivés coordinants du  
tétrathiafulvalène à la préparation de métallacycles  
auto-assemblés.**

Jean-Yves Balandier

► **To cite this version:**

Jean-Yves Balandier. De la synthèse de dérivés coordinants du tétrathiafulvalène à la préparation de métallacycles auto-assemblés.. Chimie. Université d'Angers, 2007. Français. NNT : . tel-00346428

**HAL Id: tel-00346428**

**<https://theses.hal.science/tel-00346428>**

Submitted on 11 Dec 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*De la synthèse de dérivés coordinants du tétrathiafulvalène à la  
préparation de métallacycles auto-assemblés.*

**THÈSE DE DOCTORAT**

Spécialité "Chimie Organique"

**ÉCOLE DOCTORALE D'ANGERS**

Présentée et soutenue publiquement

**le : 5 Novembre 2007**

**à : ANGERS**

**par : Jean-Yves BALANDIER**

**Devant le jury ci-dessous :**

<b>M. J. -C. CHAMBRON</b>	Directeur de Recherches CNRS, Université de Bourgogne	Rapporteur
<b>M. M. GINGRAS</b>	Professeur à l'Université Marseille Luminy	Rapporteur
<b>M. N. AVARVARI</b>	Chargé de Recherches CNRS, Université d'Angers	Examineur
<b>M. P. HUDHOMME</b>	Professeur à l'Université d'Angers	Examineur
<b>M. J. -O. JEPPESEN</b>	Professeur à l'Université d'Odense	Examineur
<b>M. M. SALLÉ</b>	Professeur à l'Université d'Angers	Directeur de thèse

Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Matériaux d'Angers

CIMMA – UMR CNRS 6200

2, boulevard Lavoisier

F-49045Angers Cedex



***A Émeline***

*A mon Papy de Cannes*

*A ma famille*

*A ma belle famille et à mes amis*



*Il est plus facile de commencer que de finir.*

*Plaute*

*S'il n'y a pas de solution, c'est qu'il n'y a pas de problème...*

*Pensée Shadoks, Jacques ROUXEL*

*Pas de bla bla, du résultat !*

*Marc SALLÉ*



# SOMMAIRE

Liste des abréviations	1
Introduction	3
PARTIE 1 Vers la construction d'édifices auto-assemblés électroactifs	5
<b>Chapitre 1 Auto-assemblage : principe et illustrations</b>	9
<b>I. Auto-assemblage assisté par les métaux</b>	9
1. <i>Introduction</i>	9
2. <i>Structures macrocycliques auto-assemblées</i>	11
a. <u>Cas de macrocycles incorporant des ions métalliques "nus"</u>	12
b. <u>Structures macrocycliques auto-assemblées cationiques incorporant des complexes métalliques</u>	14
3. <i>Polygones auto-assemblés</i>	16
a. <u>Utilisation de complexes de type <math>enM(NO_3)_2</math></u>	17
b. <u>Utilisation des complexes de type bis(phosphine)</u>	20
4. <i>Polygones auto-assemblés neutres</i>	21
5. <i>Quelques principes fondamentaux régissant l'auto-assemblage assisté par les métaux</i>	23
6. <i>Caractérisation des métallacycles</i>	24
a. <u>La diffraction de rayons-X</u>	25
b. <u>La RMN</u>	25
c. <u>La spectrométrie de masse</u>	27
7. <i>De la structure à la fonction des métallacycles</i>	29
a. <u>Introduction</u>	29
b. <u>Métallacycles pour la reconnaissance moléculaire</u>	30
c. <u>Métallacycles photoluminescents</u>	32
d. <u>Métallacycles électroactifs</u>	33
e. <u>Autres fonctionnalités</u>	35
f. <u>Polyèdres pour la catalyse, la réactivité, et la sélectivité</u>	36
<b>II. Présentation du sujet</b>	38
1. <i>Introduction</i>	38

2. Choix de l'entité métallique	41
3. Choix de l'entité métallique	41
<b>Chapitre 2 Synthèse de ligands électroactifs à base (pyrrolo)tétrathiafulvalène</b>	<b>47</b>
<b>I. Présentation des briques coordinantes dérivés du bis(pyrrolo)tétrathiafulvalène (BPTTF)</b>	<b>47</b>
1. Les molécules cibles	47
2. Synthèse du bis(pyrrolo)tétrathiafulvalène (BPTTF) <b>8</b>	48
<b>II. Construction du modèle <u>A</u> : dérivés <i>N,N'</i>-disubstitués du BPTTF</b>	<b>50</b>
1. Introduction	50
2. Synthèse du modèle <i>A</i> via une <i>SNAr</i> ou via une <i>N</i> -arylation catalysée au cuivre	50
a. <u>Via une <i>SNAr</i></u>	51
b. <u>Via une <i>N</i>-arylation catalysée au cuivre</u>	52
3. Synthèse du modèle <u>A</u> à partir du TTF dialdéhyde diacétal <b>14</b>	53
4. <u>Via couplage de 1,3-dithiolo[4,5-<i>c</i>]pyrrole-2-thiones <i>N</i>-substituées</u>	56
a. <u>Synthèse des 1,3-dithiolo[4,5-<i>c</i>]pyrrole-2-thiones <i>N</i>-substituées</u>	56
b. <u>Généralisation de la synthèse de 1,3-dithiolo[4,5-<i>c</i>]pyrrole-2-thiones <i>N</i>-substituées</u>	57
c. <u>Structures RX des hétérocycles <b>12b</b>, <b>13b</b>, <b>13c</b>, <b>13d</b></u>	59
d. <u>Synthèse des BTTF <i>N,N'</i>-disubstitués <b>A1</b>, <b>A2</b>, <b>A3</b>, <b>A4</b></u>	61
i. <u>Via couplage désulfurant des 1,3-dithiolo[4,5-<i>c</i>]pyrrole-2-thiones</u>	61
ii. <u>Via déprotonation des sels de dithiolylium</u>	64
- Synthèse de <u><b>A1</b></u> à partir du sel de méthylsulfanyldithiolylium <b>25</b>	64
- Synthèse de <u><b>A2</b></u> à partir du sel de méthylsulfanyldithiolylium <b>27</b>	65
e. <u>Synthèse de systèmes D-<math>\pi</math>-A</u>	65
<b>III. Construction du modèle <u>B</u> : dérivés <i>N</i>-substitués du 4,5-diméthylsulfanyl monopyrroloTTF (MeS)<sub>2</sub>MPTTF</b>	<b>67</b>
1. Schéma rétrosynthétique	67
2. Synthèse des précurseurs	68
a. <u>Synthèse de la 4,5-diméthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione <b>35</b></u>	68
b. <u>Synthèse des 1,3-dithiolo[4,5-<i>c</i>]pyrrole-2-ones <i>N</i>-substituées <b>13b'</b> et <b>13c'</b></u>	68
3. Synthèse de <u><b>B1</b></u> et <u><b>B2</b></u>	69

<b>IV. Construction du modèle <u>C</u></b>	70
1. Schéma rétrosynthétique	70
2. Synthèse du (MeS) <sub>2</sub> MPTTF <u>37</u>	71
3. Fonctionnalisation du (MeS) <sub>2</sub> MPTTF <u>37</u> par des groupements pyridyles	71
<b>Chapitre 3 Auto-assemblage de ligands électroactifs à base (pyrrolo)tétrathiafulvalène</b>	81
<b>I. Synthèse des sels métalliques de platine et de palladium</b>	81
1. Préparation de enM(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , M=Pt, Pd	81
2. Préparation de dpppM(OTf) <sub>2</sub> , M=Pt, Pd	81
3. Préparation de cis-(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(OTf) <sub>2</sub>	81
<b>II. Synthèse de dimères angulaires (coins)</b>	82
1. Introduction	82
2. Préparation des dimères incorporant le ligand <u>B1</u>	83
a. <u>Synthèse des coins S1, S2 et S3</u>	83
b. <u>Caractérisations des coins S1, S2 et S3</u>	84
i. Etude par RMN	84
ii. Etude par spectrométrie de masse (ESI-FTICR)	86
- Etude par SM-FTICR de <u>S1</u>	87
- Etude par SM-FTICR de <u>S2</u>	88
- Etude par SM-FTICR de <u>S3</u>	89
iii. Etude par spectroscopie UV-Visible	90
- Etude UV-Visible de <u>S2</u>	91
- Etude UV-Visible de <u>S1</u>	91
- Etude UV-Visible de <u>S3</u>	92
iv. Caractéristiques électrochimiques	93
c. <u>Synthèse des coins S4 et S5</u>	95
i. Etude par RMN de <u>S4</u> et <u>S5</u>	97
- Etude de <u>S4</u>	97
- Etude de <u>S5</u>	98
ii. Etude par spectrométrie de masse de <u>S4</u> et <u>S5</u>	99
iii. Etude par spectroscopie UV-visible de <u>S4</u>	99
iv. Caractéristiques électrochimiques de <u>S4</u>	100

d. <u>Synthèse du coin neutre S6</u>	101
3. <u>Préparation des coins incorporant le ligand B2</u>	104
4. <i>Conclusion</i>	106
<b>III. Synthèse des carrés</b>	107
1. <i>Introduction</i>	107
2. <u>Préparation des métallacycles incorporant le ligand ditopique A1</u>	107
a. <u>Auto-assemblage de A1 en présence de dpppPt(OTf)<sub>2</sub> : Synthèse de S7</u>	107
b. <u>Caractérisation de S7</u>	108
c. <u>Auto-assemblage de A1 en présence de dpppPd(OTf)<sub>2</sub></u>	112
d. <u>Auto-assemblage de A1 en présence de enPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : synthèse de S8</u>	116
3. <u>Utilisation du ligand ditopique A2</u>	117
4. <u>Calcul d'optimisation géométrique</u>	117
5. <i>Conclusion</i>	118
6. <i>Projets en cours et perspectives</i>	119
a. <u>Exploitation des ligands ditopiques</u>	119
i. Préparation de polygones neutres intégrant du Re(I)	119
ii. Vers un auto-assemblage assisté par liaison halogène	119
iii. Un fil électrique moléculaire basé sur le tétrathiafulvalène	120
b. <u>Electrooxydation d'édifices auto-assemblés</u>	122
i. A partir des dimères en coins	122
ii. A partir des carrés	123
c. Propriétés de reconnaissance	124
d. Etudes pour la préparation de récepteurs tridimensionnels rédox-actifs	127
i. Vers un cuboctaèdre	127
ii. Auto-assemblage en présence d'un "gabarit"	128
iii. Vers des rectangles moléculaires	131
PARTIE 2 Construction de récepteurs électrocommutables TTF-imine-pyridine	133
<b>Chapitre 1 Récepteurs moléculaires commutables électroactifs</b>	137
<b>I. Récepteurs moléculaires : généralités</b>	137
<b>II. Récepteurs moléculaires électroactifs</b>	139
1. <i>Principe</i>	139
2. <i>Récepteurs moléculaires incorporant l'unité tétrathiafulvalène</i>	140

3. Récepteurs moléculaires cibles	145
a. <u>Présentation</u>	145
b. <u>Orbitales frontières</u>	148
<b>Chapitre 2 Assemblages TTF-imine-pyridyne</b>	153
<b>I. Rétrosynthèse des récepteurs cibles</b>	153
<b>II. Synthèse des précurseurs</b>	154
1. <i>Synthèse du formyl-TTF</i> <b>43</b>	154
2. <i>Synthèse du tétraformyl-TTF</i> <b>39</b>	155
3. <i>Synthèse de l'imino-phosphorane</i> <b>18'</b>	155
<b>III. Synthèse des assemblages électroactifs <u>40</u>, <u>41</u> et <u>42</u></b>	155
<b>IV. Propriétés de reconnaissances des récepteurs TTF-imine-pyridine</b>	157
1. <i>Spectroscopie d'absorption</i>	157
2. <i>Voltammétrie cyclique</i>	159
3. <i>Propriétés de complexation des systèmes TTF-imine-pyridine</i>	159
a. <u>Etude par spectroscopie UV-Visible</u>	160
b. <u>Etude par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H</u>	163
c. <u>Etude par voltammétrie cyclique</u>	168
<b>V. Conclusion</b>	170
Conclusion générale	171
Partie expérimentale	173
Annexes	209
Abstract	241
Résumé	242



# Liste des abréviations

A : Accepteur- $\pi$

ADN : acide DésoxyriboNucléique

BPTTF : bis(pyrrolo)tétrathiafulvalène

CBPQT : cyclobis(paraquat-*p*-phénylène)

CCM : chromatographie couche mince

D : Donneur- $\pi$

DMSO : diméthylsulfoxyde

*dppp* : diphényle phosphine propane

*en* : éthylène diamine

ESI : Electrospray

IR : Infra-Rouge

(MeS)<sub>2</sub>MPTTF : 4,5-diméthylsulfanylMPTTF

M-L : métal ligand

MPTTF : mono(pyrrolo)tétrathiafulvalène

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SNAr : Substitution Nucléophile Aromatique

TTF : Tétrathiafulvalène

1,5-DHN : 1,5-dihydroxynaphtalène



# Introduction

Les problématiques liées à la reconnaissance moléculaire constituent un axe essentiel de la chimie supramoléculaire.

Ainsi, de nombreux récepteurs macrocycliques covalents ont été synthétisés et étudiés. Leurs propriétés de reconnaissance à l'égard d'un substrat donné, s'appuient sur l'établissement d'interactions faibles, simultanées et sélectives.

Dans ce contexte, le développement de récepteurs moléculaires macrocycliques autoassemblés connaît un essor considérable depuis une dizaine d'années. L'auto-assemblage des motifs unitaires est alors assisté par l'utilisation de complexes métalliques adéquats.

Dans ce travail, nous proposons d'associer une composante électronique aux propriétés d'inclusion inhérentes à la géométrie de ces métallacycles auto-assemblés. Ainsi, l'utilisation de briques élémentaires riches en électrons permet d'atteindre une cavité dont les parois sont tapissées de motifs électrodonneurs. Une telle architecture est programmée pour favoriser d'une part les interactions avec des espèces électrodéficientes, et d'autre part pour jouer le rôle de sonde dans le processus de reconnaissance d'un substrat.

En conséquence le manuscrit s'articule en deux parties distinctes :

La première est consacrée aux différentes étapes vers la construction d'édifices auto-assemblés électroactifs, au travers de trois chapitres successifs :

- le premier rappelle le principe de l'auto-assemblage assisté par les métaux et établit l'état de l'art dans le domaine ;
- le second est consacré à l'optimisation structurale et à la synthèse des ligands électroactifs, unités élémentaires des édifices cibles ;
- enfin, le dernier chapitre porte sur la préparation et la caractérisation des architectures auto-assemblées.

En conclusion, une analyse prospective vers différentes applications est proposée.

La seconde partie décrit l'exploitation des intermédiaires précédents dans l'élaboration de récepteurs électrocommutables :

- le chapitre 1 revient brièvement sur quelques résultats essentiels de la bibliographie relative à des systèmes associant unités complexantes et électroactives ;

- le chapitre 2 est consacré à la synthèse des récepteurs cibles, ainsi qu'à l'étude détaillée de leurs propriétés de reconnaissance.

# Partie 1

*Vers la construction*

*d'édifices auto-assemblés électroactifs*



# **Chapitre 1**

**Auto-assemblage assisté par les métaux :  
Principe et illustrations**

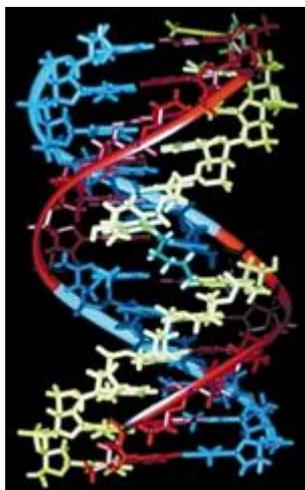


# Chapitre 1 Auto-assemblage : principe et illustrations

## I. Auto-assemblage assisté par les métaux

### 1. Introduction

La nature constitue incontestablement la plus grande source d'inspiration de la communauté scientifique. On peut y trouver un grand nombre de structures parfaitement organisées, dont le meilleur exemple est encore la double hélice d'ADN (Acide DésoxyriboNucléique) (Figure 1). Ce type d'architecture, à haut degré d'organisation, est possible grâce à divers types d'interactions simultanées :  $\pi$ - $\pi$ , Van der Waals, hydrophobiques, liaisons hydrogènes, etc...



**Figure 1** triple hélice ADN

La synthèse d'architectures de plus en plus sophistiquées a été développée en se basant en particulier sur le concept d'auto-assemblage d'unités variées.

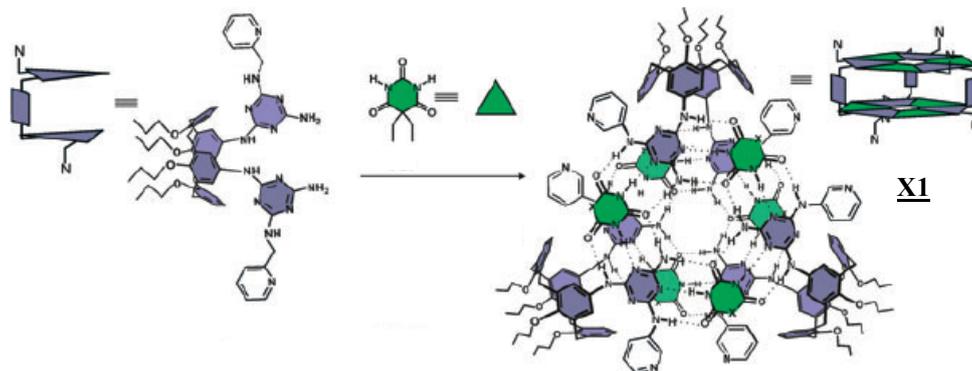
Ce dernier est défini par A. D. Hamilton,<sup>1</sup> comme un ensemble d'interactions non covalentes, entre deux ou plusieurs sous unités moléculaires, formant un agrégat dont la structure et les propriétés sont définies par la position et la nature de ses composants. G. M. Whitesides<sup>2</sup> en donne une définition similaire : l'assemblage spontané de molécules pour former des agrégats non covalents et structurés.

---

<sup>1</sup> P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 9408

<sup>2</sup> G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C.T. Seto, *Science*, **1991**, *254*, 1312

Au bilan, l'auto-assemblage est donc un procédé permettant d'accéder à des structures géométriques variées et dont le processus de formation met en oeuvre des interactions non covalentes ( $\pi$ - $\pi$ , Van der Waals, hydrophobiques, liaisons hydrogènes, **métal-ligand**, etc...). Pour illustrer le degré de complexité déjà atteint grâce à ce processus d'auto-assemblage, on peut citer l'exemple élégant du complexe **X1**, provenant de l'association de quinze molécules par liaisons hydrogènes (trente six liaisons-H coopératives),<sup>3</sup> avec une sélectivité totale (Figure 2).



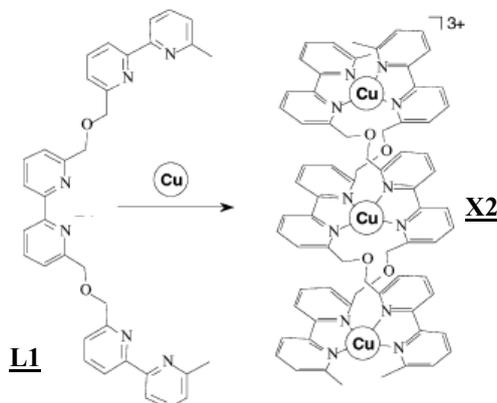
**Figure 2**

Dans ce contexte, outre la liaison-H citée ci-dessus, l'apport de la liaison métal-ligand est indéniable. Les énergies de ces interactions M-L ( $40\text{-}120\text{KJ.mol}^{-1}$ ), inférieures aux liaisons covalentes ( $\sim 400\text{KJ.mol}^{-1}$ ) mais supérieures à celles des autres interactions non-covalentes (généralement  $< 40\text{ KJ.mol}^{-1}$ ), favorisent la stabilité des édifices finaux (produits thermodynamiques). Par conséquent, ces interactions M-L s'avèrent appropriées à la construction d'édifices stables et ordonnés par association de plusieurs ligands. En outre, les liaisons de coordination peuvent être cinétiquement inertes ou labiles. L'intérêt de ces dernières, labiles et donc réversibles, réside dans l'échange possible des ligands pour favoriser la formation des produits thermodynamiquement les plus stables. Enfin, la diversité des métaux de transition et des ligands potentiellement accessibles donne accès, en les combinant, à une quantité en principe illimitée d'architectures.

L'utilisation de cette stratégie a permis ces dernières années, d'atteindre des structures à haut degré de sophistication. De fait, pour conserver l'analogie géométrique (structure hélicoïdale) avec l'exemple précédent de l'ADN, on peut considérer les travaux de Lehn *et al* qui dès 1987

<sup>3</sup> M. A. Mateos-Timoneda, J. M. C. A. Kerckhoffs, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3248

décrivent la première double hélice « artificielle » **X2** synthétisée par réaction entre un ligand tris-bipyridine **L1** et un sel de cuivre (I) (perchlorate ou trifluoroacetate).<sup>4</sup> (schéma 1)



**schéma 1** double hélice auto-assemblée<sup>4</sup> (schéma d'après référence<sup>5</sup>)

## 2. Structures macrocycliques auto-assemblées

Les paragraphes qui suivent rappellent quelques exemples illustratifs d'application de ces processus de coordination pour la préparation d'édifices **macrocycliques auto-assemblés**, en se focalisant plus particulièrement sur les ligands **aza-aromatiques**.

La chimie autour des composés macrocycliques tels que les éthers couronnes, calixarènes, cavitants, sphérants et autres plateformes bi ou tridimensionnelles, a connu un essor considérable au cours des trente dernières années et occupe une place majeure parmi les défis relevés par la chimie supramoléculaire.<sup>6</sup>

La préparation de tels macrocycles suivant les méthodes conventionnelles de synthèse organique sous contrôle cinétique n'est souvent pas triviale (nombreuses étapes et faibles rendements).

Une stratégie payante d'accès à des structures macrocycliques (parfois complexes), a été développée ces dernières décades par utilisation de la chimie de coordination.<sup>7</sup> Ainsi, des architectures auto-assemblées bi et tridimensionnelles ont pu être atteintes spontanément par réaction entre un substrat métallique et un ligand organique adéquat.

<sup>4</sup> J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1987**, *84*, 2565

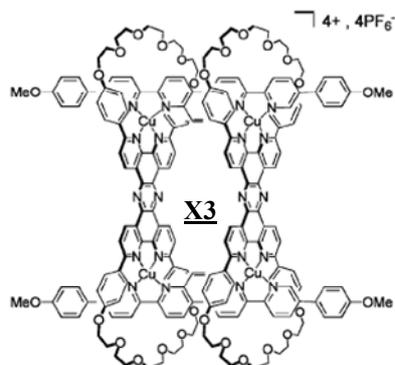
<sup>5</sup> J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Dalton Trans.*, **2006**, *12*, 1473

<sup>6</sup> a) J. M. Lehn, *la chimie supramoléculaire*, DeBoeck Université, **1997** ; b) B. Dietrich, P. Viout, J. M. Lehn, *Aspects de la chimie supramoléculaire des composés macrocycliques*, InterEditions, **1991** ; W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Ed. John Wiley and Sons, Chichester, **2000**

<sup>7</sup> a) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, **1998**, *27*, 417 ; b) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 853 ; c) G. F. Swiegers, T. J. Malefeste, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483 ; d) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2022

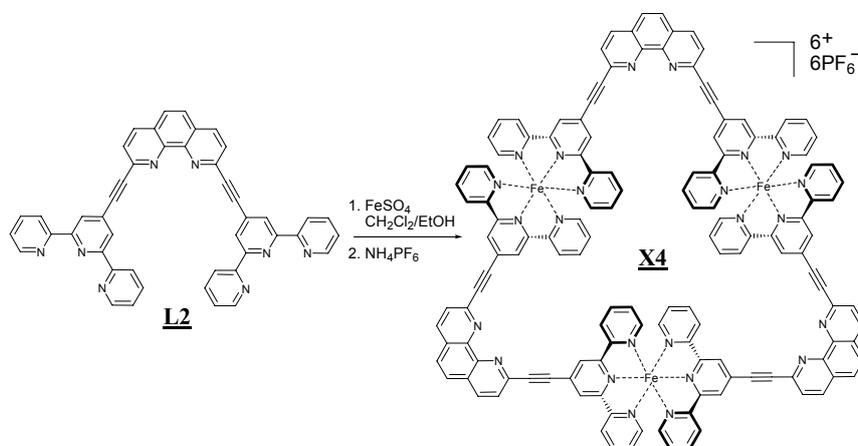
### a. Cas de macrocycles incorporant des ions métalliques "nus"

De nombreuses structures macrocycliques auto-assemblées, basées sur l'emploi de cuivre ont été publiées.<sup>8</sup> A titre d'exemple on peut citer la préparation du composé **X3**<sup>8b</sup> (Figure 3) dont la formation a été confirmée par différentes expériences RMN (<sup>1</sup>H, COSY, ROESY) et spectrométrie de masse.



**Figure 3** structure de **X3**

En 1996, la synthèse du complexe **X4** a été décrite (schéma 2). Ce produit de couleur violette résulte du mélange équimolaire du ligand multidentate **L2** avec FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (puis échange d'anion), dans un mélange dichlorométhane/éthanol.<sup>9</sup>



**schéma 2** synthèse de l'assemblage **X4**

Des sels de fer ont également été utilisés pour élaborer des macrocycles auto-assemblés dont la taille finale est fonction du contre anion. De fait, l'auto-assemblage du ligand tris-

<sup>8</sup> Pour exemple voir : a) B. Champin, P. Mobian, J. P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 358 ; b) J. P. Colin, J. Frey, V. Heitz, E. Sakellariou, J. P. Sauvage, C. Tock, *New. J. Chem.*, **2006**, *30*, 1386 ; c) C. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. Fujita, A. Hori, N. Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5717 ; d) M. Linke, N. Fujita, J. C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *New. J. chem.*, **2001**, *25*, 790 ; e) F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 11014

<sup>9</sup> F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. V. Dorsselaer, *Chem. Commun.*, **1996**, *4*, 551

bipyridine **L3** avec  $\text{FeCl}_2$  procure le complexe pentanucléaire **X5** qui incorpore un anion chlore à l'intérieur de sa cavité,<sup>10</sup> tandis que le même ligand donne le complexe hexanucléaire **X6** par traitement avec  $\text{FeSO}_4$ <sup>11</sup> (puis métathèse anionique par addition de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ) (Figure 4).

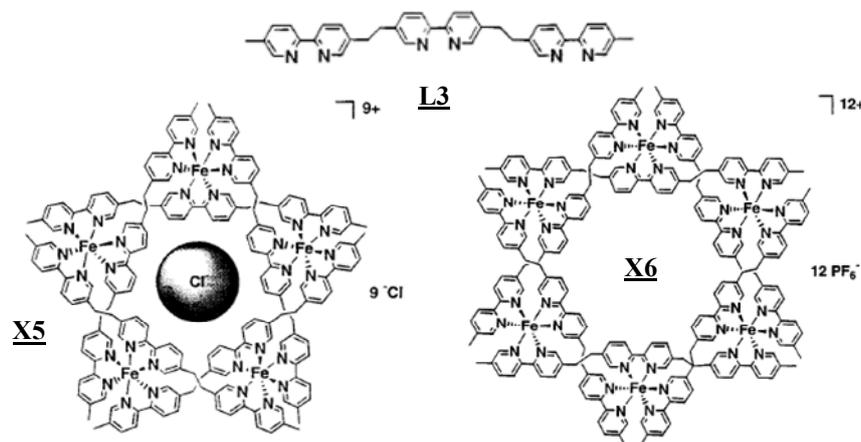


Figure 4

On peut également citer la préparation du tétraèdre **X7**, issu de l'association de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  et du ligand **L4**,<sup>12</sup> qui a pu être en outre caractérisé par diffraction de rayons-X (schéma 3).

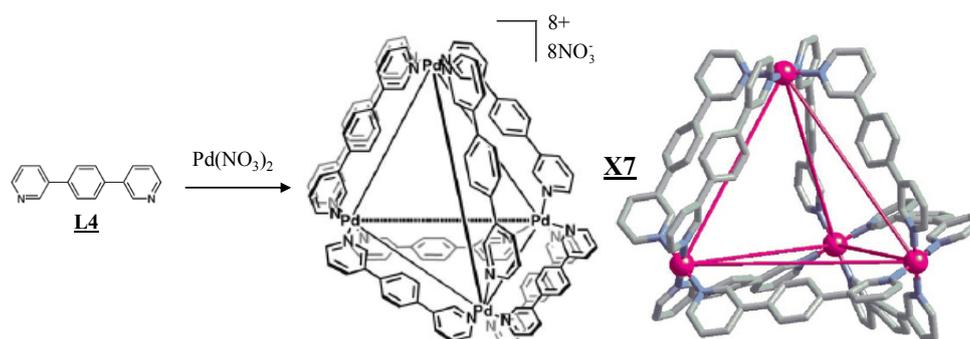


schéma 3

Bien que la littérature abonde d'exemples de structures auto-assemblées obtenues par emploi d'ions métalliques "nus", nous nous sommes limités à ces quelques illustrations, cette bibliographie considérable n'étant pas directement liée à notre projet. On peut noter toutefois que dans les divers cas décrits, les métaux communément utilisés sont le cuivre(I) (tétraédrique), le fer (II), le Co(II), le Ni(II) (tous octaédriques) et le Pd(II) (plan carré).

<sup>10</sup> B. Hasenknopf, J. M. Lehn, G. Baum, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1838

<sup>11</sup> B. Hasenknopf, J. M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. V. Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10956

<sup>12</sup> D. K. Chand, K. Biradha, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Asian J.*, **2006**, *1-2*, 82

b. Structures macrocycliques auto-assemblées cationiques incorporant des complexes métalliques

L'utilisation d'ions métalliques "nus" conduit à un contrôle difficile du nombre et de la direction des ligands organiques coordinants. Par contre, si le métal est convenablement protégé, les sites de coordination deviennent limités, et ainsi le nombre et la direction des ligands sont maîtrisés.

Dans ce contexte, des complexes *cis* et *trans*-protégés de Pt(II) et de Pd(II) ont été conçus et intensivement utilisés dans la préparation d'une grande variété d'architectures auto-assemblées

Ces dernières peuvent se décliner sous différentes géométries inventoriées dans les tableaux 1 et 2 :

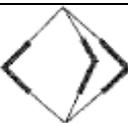
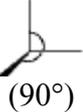
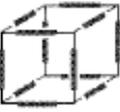
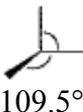
- structures à **deux dimensions** : préparation de polygones (triangle, carré, ...). Cette famille est détaillée dans le paragraphe suivant.

**Tableau 1** bibliothèque moléculaire de polygones cycliques par association d'unités ditopiques<sup>7b</sup>

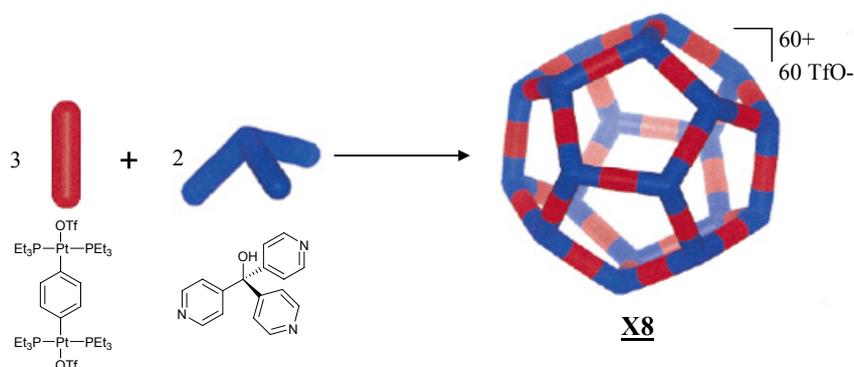
Unités ditopiques	 (60°)	 (90°)	 (109.5°)	 (120°)	 (180°)
 (60°)					
 (90°)					
 (109.5°)					
 (120°)					
 (180°)					

- structures à **trois dimensions** : Polyèdres (Tableau 2).

**Tableau 2** bibliothèque moléculaire d'édifices 3D par association d'unités ditopiques avec des unités tritopiques<sup>7b</sup>

Unité ditopique Unité tritopique	(80-90°)	(109°)	(180°)
 (60°)			
 (90°)			
 (109.5°)			
 (120°)			

Pour illustrer la grande variété des structures tridimensionnelles possibles, on peut citer le dodécahédre **X8** de Stang *et al*<sup>13</sup> (Figure 5), ainsi que deux exemples récents de la littérature : le nanotube **X9** décrit par Fujita *et al*<sup>14</sup> (Figure 6) et le métallocavitant **X10** synthétisé par le groupe de De Mendoza (Figure 7).<sup>15</sup>



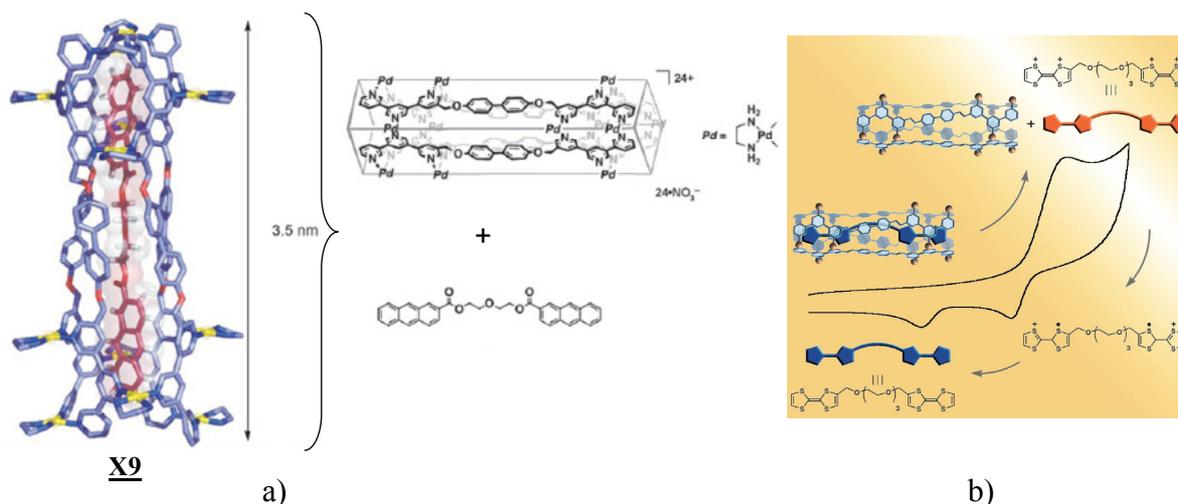
**Figure 5** dodécahédre synthétisé par Stang *et al*<sup>13</sup>

La cage **X8** mesure environ 7 nm de diamètre et a été caractérisée par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse.

<sup>13</sup> B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10434

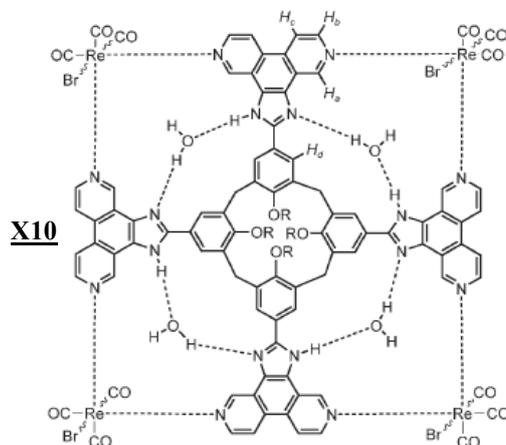
<sup>14</sup> T. Yamaguchi, S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Chem. Asian J.*, **2007**, *2*, 468

<sup>15</sup> E. Botana, E. Da Silva, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, J. de Mendoza, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 198



Le composé X9 s'apparente quant à lui à une structure de nanotube et a permis l'encapsulation de divers composés donneurs- $\pi$  (Figure 6a). Les auteurs présentent ainsi le contrôle des processus de complexation ou d'expulsion d'un système bisTétrathiafulvalène, en fonction de l'état d'oxydation de ce dernier (Figure 6b).

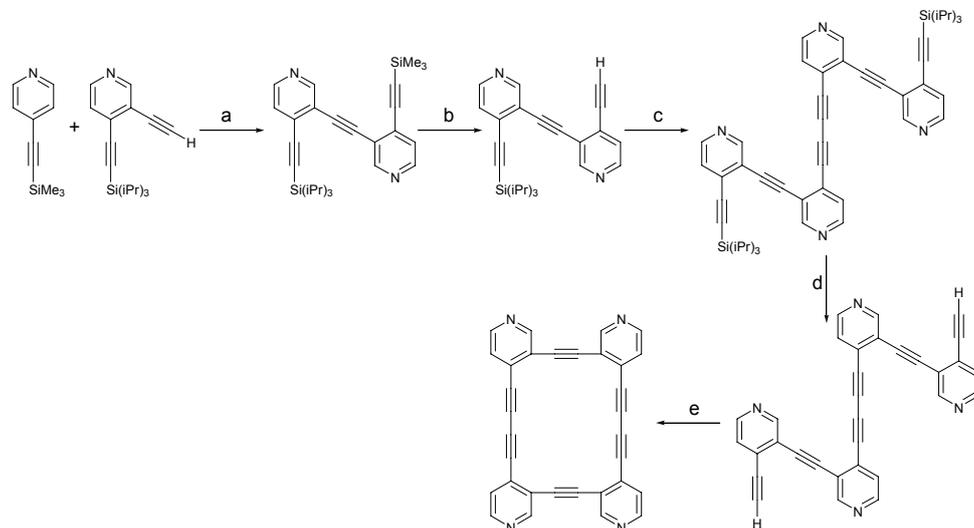
Enfin, le dérivé X10 correspond au premier exemple de metallocavité, et s'avère capable, par la profondeur de sa cavité, d'inclure un autre cavité ou encore un calix[4]arène nu.



### 3. Polygones auto-assemblés

La technique d'auto-assemblage apparaît donc comme une méthode de choix en vue de synthétiser divers macrocycles puisqu'elle permet d'accéder à de nombreuses structures générées spontanément, avec de hauts rendements. De fait, cette méthode, qui autorise l'obtention de structures complexes en une seule étape, constitue une alternative moderne aux stratégies de synthèses standards (haute dilution, multiétapes), qui parfois s'avèrent laborieuses à mettre en œuvre et aboutissent aux macrocycles souhaités avec des rendements

parfois médiocres. On peut, et en se focalisant sur la préparation de macrocycles incorporant des unités pyridyles, illustrer ce dernier point avec la synthèse récente du déhydrotetrapyrido[20]annulene, qui requiert pas moins de cinq étapes et un rendement global de 21% (schéma 4).<sup>16</sup>



a)  $PdCl_2(PPh_3)_2$ ,  $CuI$  (cat.),  $Et_3N$ ,  $20^\circ C$ , 5j, 75% ; b)  $K_2CO_3$ ,  $MeOH$ ,  $20^\circ C$ , 20h, 91% ; c)  $CuCl$  (cat.),  $O_2$ ,  $pyridine$ ,  $20^\circ C$ , 24h, 77% ; d)  $1M nBu_4NF$ ,  $THF$ ,  $H_2O$ ,  $20^\circ C$ , 20h, 99% ; e)  $[Cu_2(OAc)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $pyridine$ ,  $20^\circ C$ , 21j, 40%

**schéma 4** synthèse multi-étapes du déhydrotetrapyrido[20]annulene<sup>16</sup>

#### a. Utilisation des complexes de type $enM(NO_3)_2$ (M=Pt, Pd ; en=éthylène diamine)

Les complexes plan carré du Pd(II) et du Pt(II) sont parmi les plus utilisés en chimie de coordination. Ils ont par exemple été employés dans l'élaboration d'un nombre considérable d'architectures moléculaires comme des polygones et polyèdres,<sup>17</sup> cages,<sup>18</sup> structures entrelacées<sup>19</sup> (rotaxanes/caténanes) ou dendrimères.<sup>20</sup>

<sup>16</sup> P. N. W. Baxter, R. Dali-Youcef, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4935

<sup>17</sup> a) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 19 ; b) M. Schweiger, T. Yamamoto, P. J. Stang, D. Blaeser, R. Boese, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4861

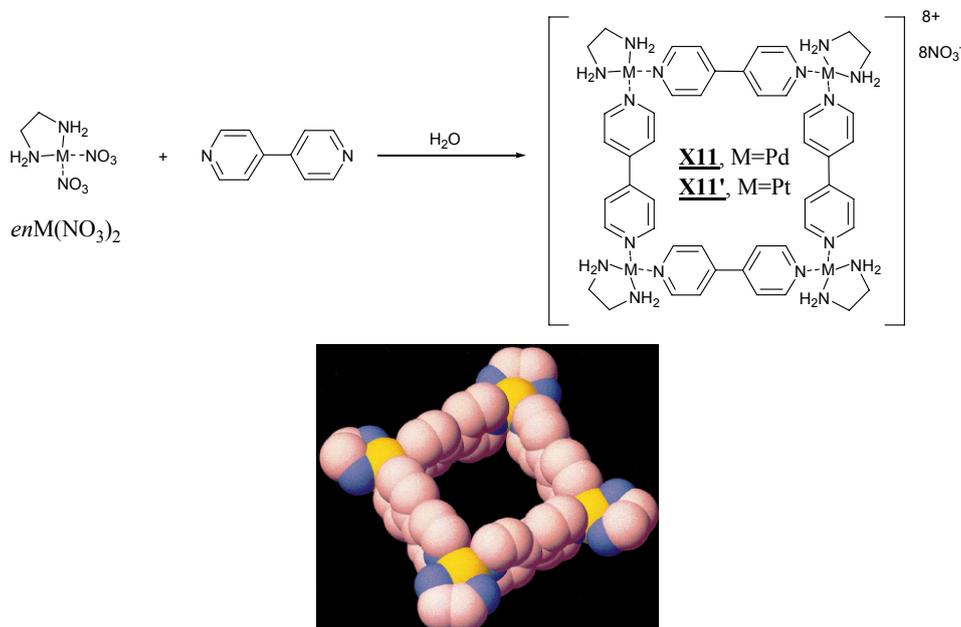
<sup>18</sup> a) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 972 ; b) M. Yoshizawa, M. Fujita, *Pure and Appl. Chem.*, **2005**, 77, 1107

<sup>19</sup> a) D. Whang, K. M. Park, J. Heo, P. Ashton, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4899 ; b) S. Y. Chang, H. Y. Yang, K. S. Jeong, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1535 ; c) P. Ballester, M. Capo, A. Costa, P. M. Deva, A. Frontera, R. Gomila, *Molecules*, **2004**, 9, 278 ; d) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature*, **1994**, 367, 720 ; e) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53 ; f) M. Fujita, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* ; J. P. Sauvage ; Dietrich-Buchecker, C. Eds. ; Wiley-VCH : Weinheim, **1999**, 55 ; g) A. Hori, T. Sawada, K. I. Yamashita, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4896 ; h) K. M. Park, S. Y. Kim, J. Heo, D. Whang, S. Sakamoto, Y. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2140

<sup>20</sup> a) S. Achar, J. J. Vital, R. J. Puddephatt, *Organometallics*, **1996**, 15, 43 ; b) H. F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C. W. Wan, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 8543

Ces métaux de transition (Pd, Pt) peuvent se rencontrer dans des degrés d'oxydation différents, +II étant le plus stable pour Pd, et +II et +IV pour Pt. Dans l'état d'oxydation +II, ils présentent une configuration électronique avec huit électrons dans leurs orbitales d, ce qui explique leur préférence pour une géométrie plan carré. A noter que d'autres complexes plans carrés *cis*-bloqués, formés à partir de métaux du groupe 10 à l'état d'oxydation +II peuvent être utilisés comme  $enNi^{2+}$ . Toutefois l'emploi de complexe de nickel limite la caractérisation des édifices finaux, puisque  $Ni^{2+}$  est paramagnétique et qu'aucune RMN ne peut être réalisée. De plus la coordination au Ni(II) étant plus labile que sur Pt(II) ou Pd(II), son emploi paraît moins intéressant.

La synthèse du premier carré auto-assemblé est apparue en 1990 par Fujita *et al.* Il a été obtenu par association de dinitro(éthylènediamine)palladium (II) ( $enPd(NO_3)_2$ ) avec la 4,4'-bipyridine en proportions stoechiométriques dans l'eau, à température ambiante<sup>21</sup> (schéma 5). La structure en solution de l'assemblage **X11** a été confirmée par spectroscopie RMN et par spectrométrie de masse. La structure à l'état solide a été résolue quelques années plus tard par diffraction des rayons-X<sup>22</sup> (schéma 5). Elle présente la formation d'un carré octacationique, où les bipyridines distantes d'environ 8Å (taille de la cavité d'une β-cyclodextrine), se font face.



**schéma 5** synthèse du premier carré auto-assemblé **X11** réalisée par Fujita.<sup>21</sup> Structure RX de **X11**<sup>22</sup>

<sup>21</sup> M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645

<sup>22</sup> M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.*, **1996**, *13*, 1535

Dans le domaine de la reconnaissance, cet édifice carré a été utilisé comme site d'accueil de molécules aromatiques.<sup>21</sup> La taille de ce métallacycle a pu être augmentée, en incorporant différents espaceurs entre les hétérocycles de la 4,4'-bipyridine<sup>22</sup> (schéma 6). Cependant, dans ces cas, les carrés sont en équilibre en solution avec d'autres entités. Fujita *et al* postulent un mélange carré/triangle, dont le ratio dépend de la concentration. Ils démontrent que des milieux dilués favorisent la formation du triangle alors que le carré devient l'espèce prédominante pour des concentrations plus élevées.

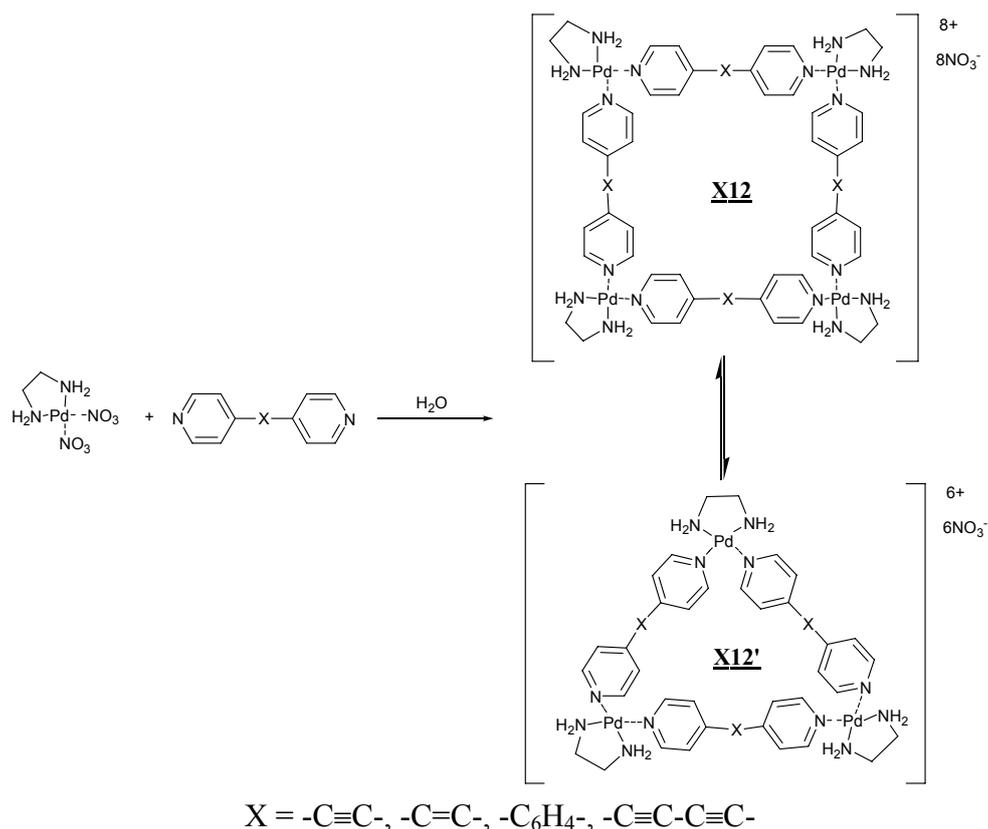


schéma 6

Le complexe *cis*-protégé platiné  $enPt(NO_3)_2$  présente un comportement différent. Alors que le complexe de Pd(II) produit quantitativement le carré **X11** à température ambiante, un mélange équimolaire de dinitro(éthylènediamine)platine (II) ( $enPt(NO_3)_2$ ) et de 4,4'-bipyridine dans l'eau, fournit tout d'abord un mélange d'oligomères. Ce mélange de produits cinétiques peut alors être converti en carré (**X11'**), composé thermodynamiquement favorisé, en chauffant la réaction à 100°C pendant quatre semaines.<sup>23</sup>

Le carré incorporant du Pt(II) s'avère plus stable compte tenu de la robustesse de la liaison Pt-pyridine, qui est aussi responsable du temps de réaction plus important. Ainsi cet exemple

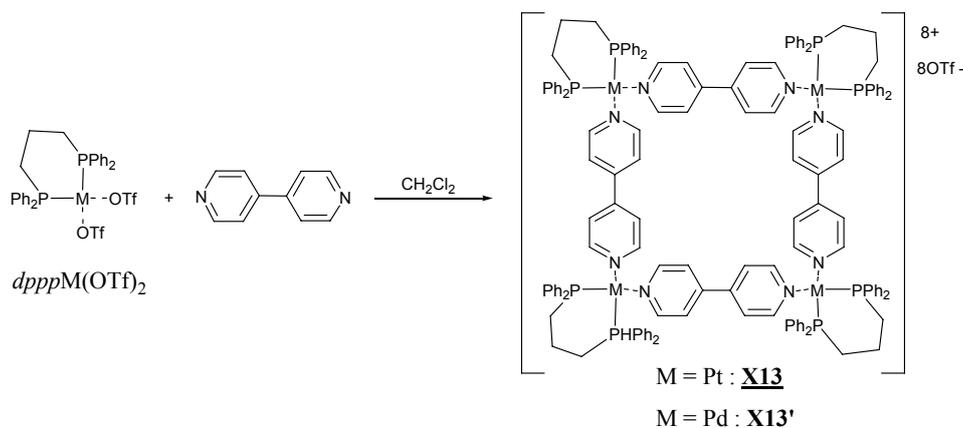
<sup>23</sup> M. Fujita, J. Yasaki, K. Ogura, *Chem. Lett.*, **1991**, 1031

constitue une excellente illustration d'un macrocycle cinétiquement stable, qui peut être obtenu avec de très bons rendements dans des conditions sous contrôle thermodynamique.

A noter que les différents édifices décrits par Fujita sont solubles dans l'eau, le DMF, le DMSO et en milieu alcoolique selon la nature du ligand employé.

b. Utilisation des complexes de type bis(phosphine)M(OTf)<sub>2</sub>, M=Pt, Pd

La synthèse de métallacycles cationiques par auto-assemblage a également été accomplie par Stang *et al*<sup>24</sup> suivant un principe similaire. Dans ce cas, la stratégie s'appuie sur des complexes de Pt(II) et de Pd(II) *cis*-protégés, pour lesquels les deux positions bloquées du métal, à 90° l'une de l'autre, sont occupées par des groupements phosphines. La réaction entre ces complexes (typiquement : *dppp*M(OTf)<sub>2</sub>, M=Pt, Pd, ; *dppp*=diphénylphosphine propane) et un équivalent de 4,4'-bipyridine, à température ambiante dans le dichlorométhane, entraîne la formation de carrés cationiques multichargés **X13** (huit charges positives) (schéma 7). Ceux-ci sont stables à l'air et solubles dans un grand nombre de solvants organiques modérément polaires à polaires tels que le dichlorométhane, le chloroforme, l'acétone et le nitrométhane, ce qui en fait des composés faciles à étudier.



**schéma 7**

L'identification et la caractérisation de tels complexes ont été réalisées par RMN multi-noyaux (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C), analyse élémentaire et dans quelques cas par diffraction des rayons-X.

Par la suite, cette réaction a été généralisée en utilisant d'autres complexes métalliques bis(phosphines) *cis*-protégés (ex : *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>M(OTf)<sub>2</sub>). Ces derniers, combinés à divers

<sup>24</sup> P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4981

ligands polyaromatiques intégrant deux unités pyridyles éventuellement fonctionnalisées, ont donné accès à une large gamme de métallacycles.<sup>25</sup> La variation peut également porter sur la nature du site de coordination, comme l'illustre la structure **X17**, celle-ci mettant en scène des ligands dicyanoaromatiques.<sup>25</sup> Une sélection de ces différents produits est donnée dans le schéma 8.

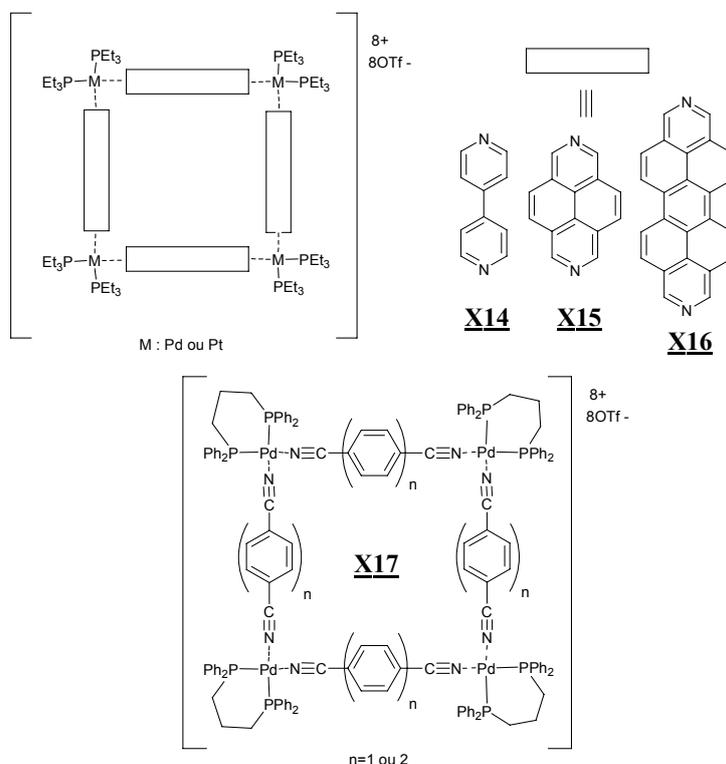


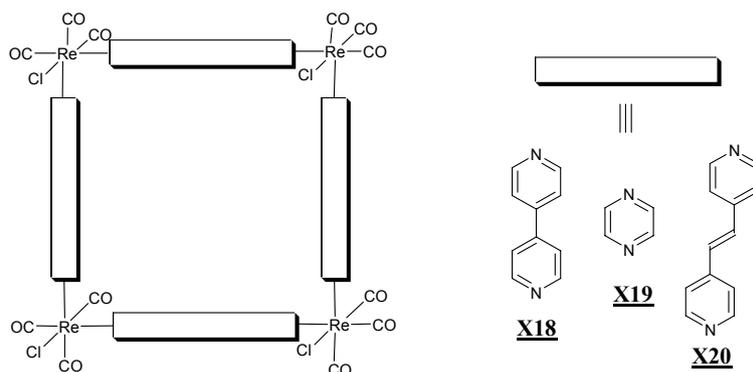
schéma 8

#### 4. Polygones auto-assemblés neutres

La grande majorité des métallacycles rencontrés dans la littérature correspondent à des espèces polycationiques (Cf. paragraphes précédents), la plupart mettant en œuvre des complexes de platine ou de palladium. En 1996, Hupp et al. ont décrit la synthèse de carrés auto-assemblés neutres<sup>26</sup> (schéma 9).

<sup>25</sup> P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6273

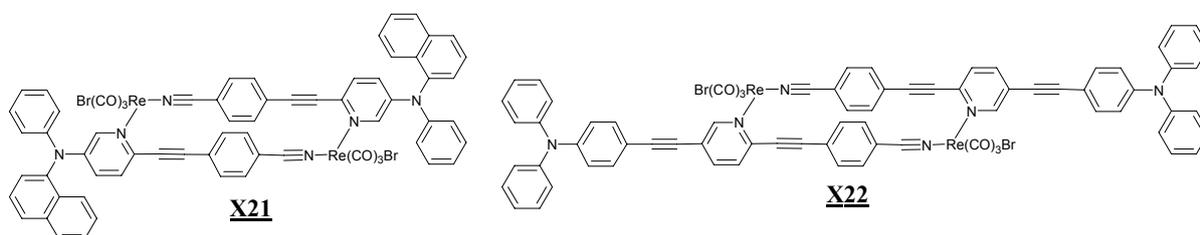
<sup>26</sup> R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. A. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4096



**schéma 9**

Ces édifices, formés avec des rendements supérieurs à 90%, résultent des réactions entre le chlorure de rhénium pentacarbonylé ( $\text{ReCO}_5\text{Cl}$ ) et respectivement la 4,4'-bipyridine, la pyrazine ou le 1,2-bis-trans-(4'-pyridyl)éthylène dans un mélange THF/toluène. Ces carrés s'avèrent persistants compte tenu de la robustesse de la liaison Re-N.

Plus récemment, plusieurs structures ont été synthétisées en combinant  $\text{ReCO}_5\text{Br}$  à des ligands mixtes pyridyle/nitrile dans des mélanges THF/toluène<sup>27</sup> (schéma 10). Ces complexes ont montré des propriétés lumineuses intéressantes qui en font, de même que les complexes carrés de Hupp (schéma 9), des capteurs potentiels pour la reconnaissance moléculaire. En effet, les propriétés de luminescence de ces composés sont susceptibles de varier par insertion d'une molécule hôte à l'intérieur de leur cavité.



**schéma 10**

D'autres exemples de carrés neutres ont été décrits à base de complexes de ruthénium<sup>28</sup> ou d'osmium,<sup>29</sup> les premiers pouvant même être purifiés par chromatographie sur silice.

<sup>27</sup> P. H. Huang, J. T. Lin, M. C. P. Yeh, *J. Organometal. Chem.*, **2006**, 691, 975

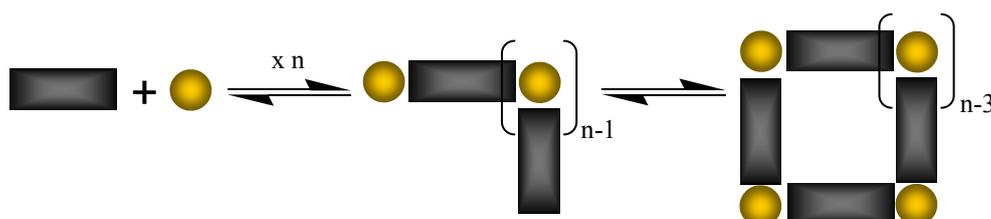
<sup>28</sup> E. Lengo, E. Zangrando, R. Minatel, E. Alessio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 1003

<sup>29</sup> K. S. Jeong, Y. L. Cho, J. U. Song, H. Y. Shang, M. G. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 10982

5. Quelques principes fondamentaux régissant l'auto-assemblage assisté par les métaux

Reprenons l'exemple du métallacycle **X11**,<sup>22</sup> qui se forme spontanément à partir du mélange équimolaire 4,4'-bipyridine/*en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, quelques soient la concentration, la température ou l'ordre d'addition des réactifs. Ce résultat suggère que ce métallacycle est élaboré à la faveur d'un processus thermodynamique aidé par la réversibilité de la liaison Pd-pyridine. Par contre, comme évoqué précédemment, l'association 4,4'-bipyridine/*en*Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> procure tout d'abord un mélange d'oligomères intermédiaires qui se transforment par la suite en carré **X11'**,<sup>23</sup> la réaction nécessitant un chauffage à 100°C pendant plusieurs semaines.

Ainsi, la liaison métal-ligand exerce un rôle prédominant dans la préparation des métallacycles. En effet, sa réversibilité permet "la correction d'erreurs synthétiques", en convertissant les intermédiaires non favorisés thermodynamiquement (oligomères), en un produit unique stable (métallacycle). La formation de polygones assistée par les métaux peut être illustrée par une suite d'équilibres selon le processus présenté dans le schéma 11.



**schéma 11** équilibres pouvant intervenir lors du processus d'auto-assemblage

Le contrôle thermodynamique aboutit à un produit unique si toutefois ce dernier est stabilisé par rapport à d'autres espèces susceptibles de se former. Dans le cas contraire, plusieurs produits demeurent en équilibre. De fait, la coexistence en solution de métallacycles géométriquement distincts a été démontrée (mélange carré / triangle). Du point de vue de la thermodynamique, l'enthalpie favorise la formation des carrés par minimisation des contraintes stériques (carré : angles de 90° ; triangle : angles de 60°), tandis que l'entropie avantage l'obtention des assemblages qui font intervenir le moins de composants (triangle). En effet le même nombre de briques initiales conduit à plus de triangles que de carrés. Dans la plupart des cas, cette balance fine entre entropie et enthalpie détermine la nature des espèces prédominantes. Cette situation est encore compliquée par les effets de solvants.

La concentration constitue également un paramètre qui affecte l'élaboration des métallacycles. Cette dépendance à la concentration a été étudiée, entre autres par Hunter et

Ercolani.<sup>30</sup> Les auteurs démontrent que la synthèse de métallacycles ne peut se faire que dans un domaine précis de concentrations.

Enfin, on peut souligner que la construction de ces édifices carrés peut s'accomplir suivant deux stratégies complémentaires. La première requiert l'assemblage de briques (ou ligands) ditopiques possédant des sites coordinants colinéaires (donc précodées pour atteindre des carrés moléculaires), à des complexes métalliques (coin) dont les positions labiles sont bloquées à 90° (complexes *cis*) (schéma 12).

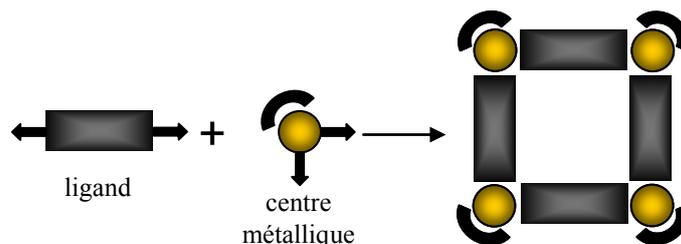


schéma 12

La seconde voie nécessite l'association de complexes métalliques *trans*-protégés (positions labiles à 180°), à des ligands dont les sites coordinants forment un angle de 90° (schéma 13).

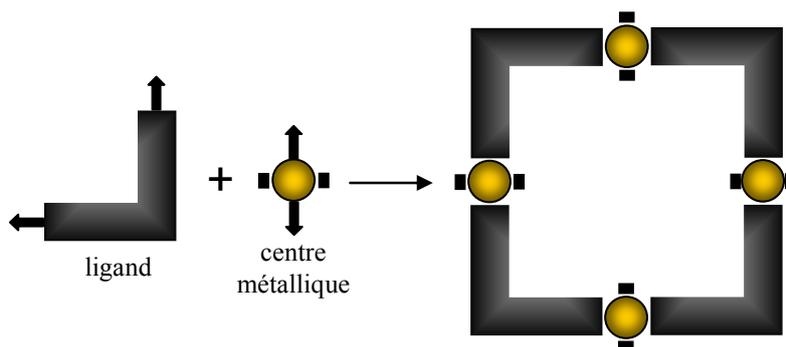


schéma 13

Employant cette deuxième stratégie, on peut citer l'exemple du composé **X32** présenté au paragraphe I7c.

### 6. Caractérisation des métallacycles

La stabilité des structures auto-assemblées dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du solvant, du ligand, du complexe métallique, la concentration, la température. Par conséquent, leur caractérisation n'est souvent pas triviale à réaliser et nécessite l'utilisation de

---

<sup>30</sup> a) X. Chi, A. J. Guerin, R.A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 2567 ; b) G. Ercolani, *J. Chem. Phys. B*, **1998**, 102, 5699

différentes méthodes d'analyses complémentaires comme les spectroscopies RMN, IR, UV-visible, la spectrométrie de masse, voire la diffraction de rayons-X.

a. La diffraction des rayons-X

Cette dernière constitue bien évidemment le meilleur outil pour une détermination sans équivoque de la structure du métallacycle, mais elle ne peut être réalisée qu'à la condition d'obtenir des monocristaux, ce qui n'est pas systématique, loin s'en faut, en particulier pour les composés générant des cavités. Par ailleurs, la phase cristalline éventuellement obtenue ne correspond pas nécessairement à l'espèce majoritaire présente en solution.

b. La RMN

La méthode la plus habituelle reste la RMN. En effet, cette technique peut fournir des informations sur les sites de coordination et la symétrie de l'assemblage. Elle n'est par contre pas compatible avec la présence de métaux paramagnétiques dans le complexe.

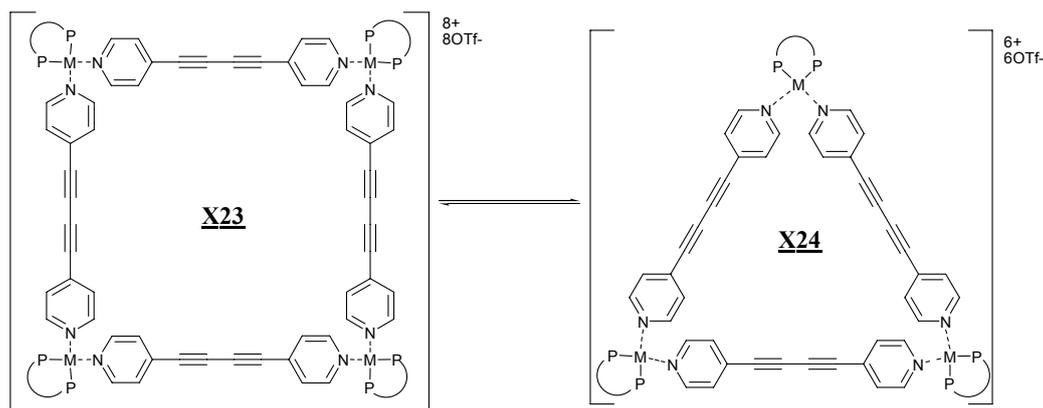
Pour un ligand dipyridyle donné, la formation d'une structure géométriquement symétrique s'accompagne classiquement d'une simplification notable des spectres RMN-<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C.

De même, dans le cas des polygones à base bis(phosphine), un signal unique en RMN-<sup>31</sup>P est caractéristique d'atomes de phosphores magnétiquement équivalents, et confirme la symétrie globale de l'architecture étudiée. Plusieurs signaux en RMN-<sup>31</sup>P peuvent donc inversement traduire la présence en solution d'un mélange de composés.

A titre d'illustration, considérons les travaux récents de Ferrer *et al.*<sup>31</sup> Ils ont étudié la synthèse de métallacycles auto-assemblés par réaction entre le 1,4-bis(4-pyridyl)butadiyne et les complexes *cis*-protégés (*dppp*Pt(OTf)<sub>2</sub> et *dppp*Pd(OTf)<sub>2</sub>). Lors de leurs travaux, ils ont constaté la présence en équilibre, de deux métallacycles géométriquement distincts (carré / triangle) (schéma 14).

---

<sup>31</sup> M. Ferrer, L. Rodríguez, O. Rossell, *J. Organometal. Chem.*, **2003**, 681, 158



**schéma 14**

Cet équilibre a pu être étudié par RMN- $^{31}\text{P}$ , en fonction de la concentration et de la température. Ainsi, dans le cas des complexes au palladium, le carré est caractérisé par un signal unique à  $\delta(^{31}\text{P})=7.5$  ppm, alors que le triangle présente un pic à  $\delta(^{31}\text{P})=8.1$  ppm. De même, carré et triangle sont respectivement caractérisés à  $\delta(^{31}\text{P})=-14.9$  et  $-14.5$  ppm dans le cas des complexes au platine.

La symétrie de ces polygones se traduit par des spectres RMN- $^1\text{H}$  généralement très simples. Néanmoins, les spectres obtenus ne permettent pas de trancher quand à la nature des macrocycles ou des éventuels oligomères obtenus. L'utilisation de la RMN en séquence DOSY<sup>32</sup> s'avère souvent déterminante.

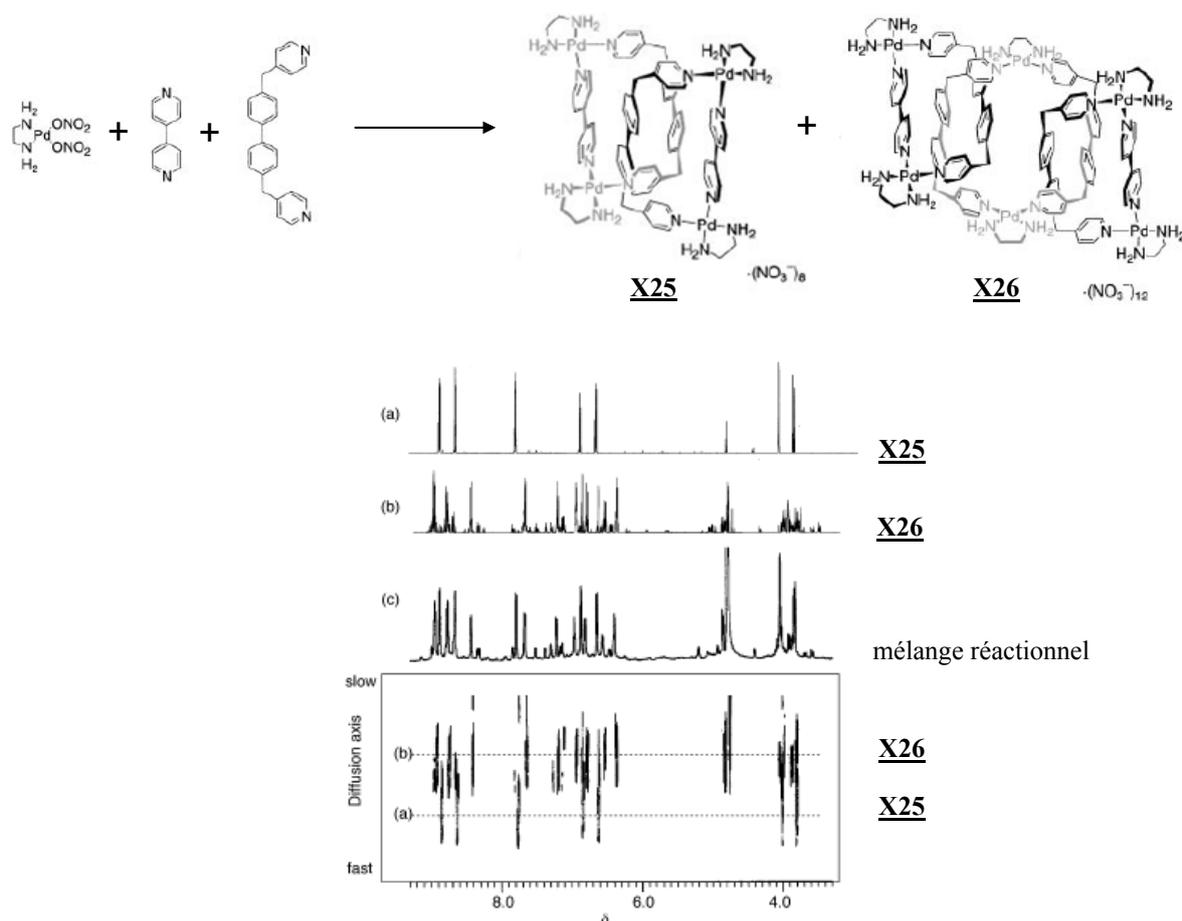
Cette technique récente permet de déterminer le coefficient d'autodiffusion d'espèces présentes dans une solution, en utilisant des séquences du type PFGSE (pulse-field gradient spin-echo).<sup>33</sup> Un traitement mathématique approprié de ces données de diffusion permet de réaliser des expériences DOSY (diffusion-ordered spectroscopy), qui se présentent sous la forme d'une carte à deux dimensions, dans laquelle la première dimension représente le spectre proton, et la seconde les coefficients de diffusion de chaque composé. Ainsi chaque espèce présente en solution et dont la durée de vie est suffisamment grande par rapport à l'échelle de temps de la RMN, peut être séparée de façon spectrale suivant son coefficient d'autodiffusion (la diffusion d'une molécule étant liée à ses propriétés de taille, de forme ainsi qu'à son environnement<sup>34</sup>). Un exemple d'identification par RMN-DOSY d'un mélange

<sup>32</sup> a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 520 ; b) H. Dozol, C. Berthon, *C. R. Chimie*, **2006**, *9*, 556

<sup>33</sup> a) C. S. Johnson Jr., *Prog. NMR Spectrosc.*, **1999**, *12*, 203 ; b) K. F. Morris, C. S. Johnson Jr., **1993**, *115*, 4291 ; c) A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.*, **1997**, *125*, 372

<sup>34</sup> P. C. Griffiths, A. Y. F. Cheung, J. A. Davies, A. Paul, C. N. Tipples, A. L. Winnington, *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, *40*, S40

$enPd(NO_3)_2$  et de deux ligands ditopiques procurant les caténanes **X25** et **X26** est montré dans la figure 8.<sup>35</sup> Les deux caténanes présentant des coefficients d'autodiffusion différents, sont nettement discriminés sur la carte DOSY.



**Figure 8** spectre DOSY du mélange **X25/X26** a) spectre du caténane **X25** ; b) spectre du caténane **X26** ; c) RMN-<sup>1</sup>H du mélange des précurseurs fournissant les deux caténanes **X25** et **X26**<sup>35</sup>

### c. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse constitue une technique de choix pour accéder à la structure des assemblages supramoléculaires finaux. Les méthodes d'ionisation généralement employées sont le FAB (bombardement par atome rapide), le MALDI (désorption ionisation laser assistée par matrice) ou l'ESI (ionisation électrospray). Ces techniques d'ionisation douce sont parfois adaptées pour l'analyse de supramolécules construites autour de liaisons non covalentes comme par exemple les liaisons métal-ligand. Cependant, si l'on souhaite une abondance d'ion suffisante, il est souvent impossible d'ioniser de tels assemblages sans

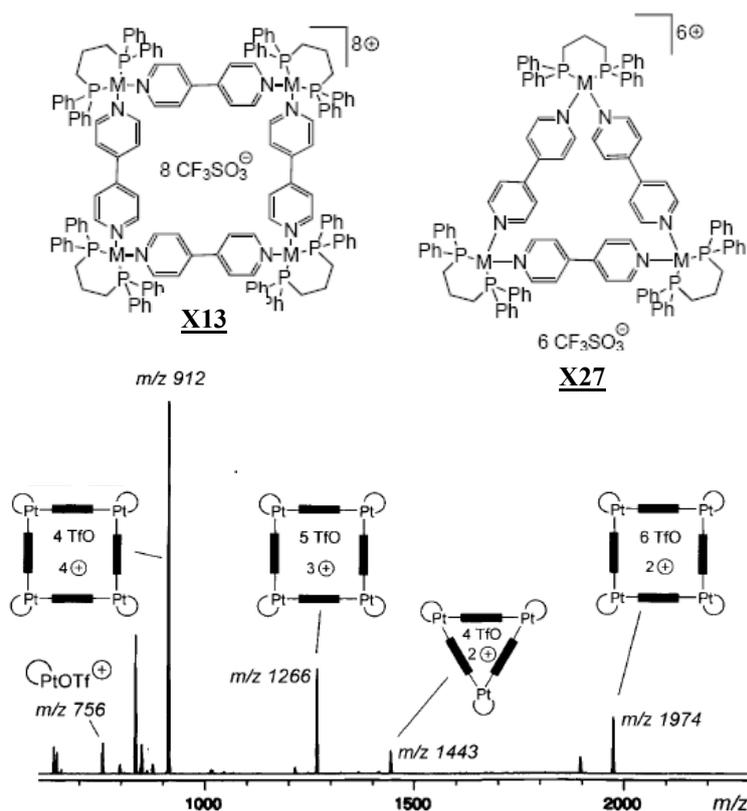
<sup>35</sup> A. Hori, K. Kumazawa, T. Kusukawa, D. K. Chand, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 4142

fragmentation. Aussi une méthode douce dérivée de l'ESI, la CSI (coldspray ionisation) qui permet l'ionisation des molécules à basse température, a été développée. Cette technique permettant d'observer des ions moléculaires intacts de métallacycles est la méthode souvent privilégiée dans les études de carrés dits de Fujita. Cependant l'attribution d'une structure carré ou triangle sur la base d'un spectre de masse doit être faite avec vigilance dans la mesure où ces polygones possèdent le même rapport  $m/z$ .

Ainsi est apparue récemment dans la littérature l'utilisation de la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (ESI-FTICR). Il s'agit d'une technique non destructive où la détection des ions est basée sur la mesure de leur fréquence de rotation dans un champ magnétique intense. A chaque ion de rapport  $m/z$  correspond une fréquence de rotation que l'on peut isoler à l'aide de différents paramètres ce qui permet de d'identifier les différentes espèces que peut contenir un mélange. L'atout principal de cette méthode réside dans une résolution remarquable ( $10^4$ - $10^6$ ), qui permet d'observer facilement des ions multichargés avec une très grande précision de masse et de réaliser des mesures de masse exacte de composés de hauts poids moléculaires. De fait, la spectrométrie de masse ESI-FTICR constitue une technique particulièrement sensible, permettant dans les cas favorables de caractériser sans ambiguïté un mélange de structures auto-assemblées (ex : carré/triangle) puisque la perte des contre-ions procure des cations de charges distinctes (2+, 3+, 4+, ...) avec des rapports  $m/z$  différents pour chacun des polygones (figure 9).<sup>36</sup> Ainsi avec cette méthode, les amas isotopiques éventuellement superposés relatifs à différentes molécules chargées, générées par ESI, sont alors discernables, ce que nulle autre technique ne permet de faire. Un exemple d'identification d'un mélange carré/triangle par SM-ESI-FTICR est montré en figure 9.

---

<sup>36</sup> a) C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3538 ; b) M. Engeser, A. Rang, M. Ferrer, A. Gutiérrez, H. T. Baytekin, C. A. Schalley, *J. Mass Spectrom.*, **2006**, *255-256*, 185



**Figure 9** exemple d'un spectre (ESI-FTICR)<sup>36a</sup> d'un mélange carré **X13**/triangle **X27**

Au bilan, en l'absence de structure par diffraction des rayons-X, il apparaît clairement qu'une seule méthode d'analyse n'est pas suffisante pour déterminer sans équivoque la structure des assemblages obtenus. En conséquence, il est nécessaire d'utiliser en parallèle plusieurs techniques et d'étudier leur convergence éventuelle vers une structure moléculaire unique.

## 7. De la structure à la fonction des metallacycles

### a. Introduction

Les efforts consentis par différents groupes dans le domaine ont essentiellement portés vers la maîtrise dans la conception et la caractérisation de nouvelles structures métalla-assemblées. Ce n'est que récemment que des fonctions sont progressivement apparues.<sup>37</sup> En effet, de tels dispositifs novateurs à bien des égards s'avèrent attractifs par leur potentiel dans différents domaines d'applications.

Pour ce faire, ces metallacycles doivent intégrer une fonctionnalité. Celle-ci peut être introduite d'une part par l'utilisation de ligands et/ou de métaux comportant des propriétés

<sup>37</sup> F. Würthner, C. C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 133

physico-chimiques spécifiques (électroactivité, photoluminescence, ...). D'autre part, ces cages possèdent intrinsèquement, par leur géométrie, une aptitude potentielle pour la reconnaissance moléculaire, puisqu'elles disposent d'une cavité appropriée pour accueillir des molécules invitées.

Les paragraphes suivants rappellent quelques exemples illustratifs de cages fonctionnalisées et leurs utilisations.

### b. Métallacycles pour la reconnaissance moléculaire

Les métallacycles disposent d'une forte capacité à complexer des molécules riches en électron, tels que les dérivés (poly)aromatiques par empilement.

Pour exemple, le carré **X11** a permis de complexer dans sa cavité du 1,3,5-triméthoxybenzène, en milieu aqueux. Le complexe résultant, de stoechiométrie 1/1, présente une constante d'association de  $7.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  et existe par la conjonction d'interactions hydrophobes.<sup>21</sup> Stang et ses collaborateurs ont aussi mis en évidence par RMN-<sup>1</sup>H la formation de complexes d'inclusion, par ajout du carré **X13** à une solution de 1,5-dihydroxynaphtalène (1,5-DHN). Les déplacements chimiques des protons ortho et méta des hydroxyles du 1,5-DHN s'avèrent fortement déplacés vers les champs forts en présence du composé **X13** ajouté.<sup>25</sup>

Cette propriété a été intensément mise à profit pour la synthèse de structures entrelacées tels que les caténanes ou les rotaxanes.

De fait, le caténane **X28** a été synthétisé en mélangeant dans l'eau, *enPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*, la 4,4'-bipyridine et le ligand **L5** dans un ratio 2/1/1<sup>38</sup> (schéma 15).

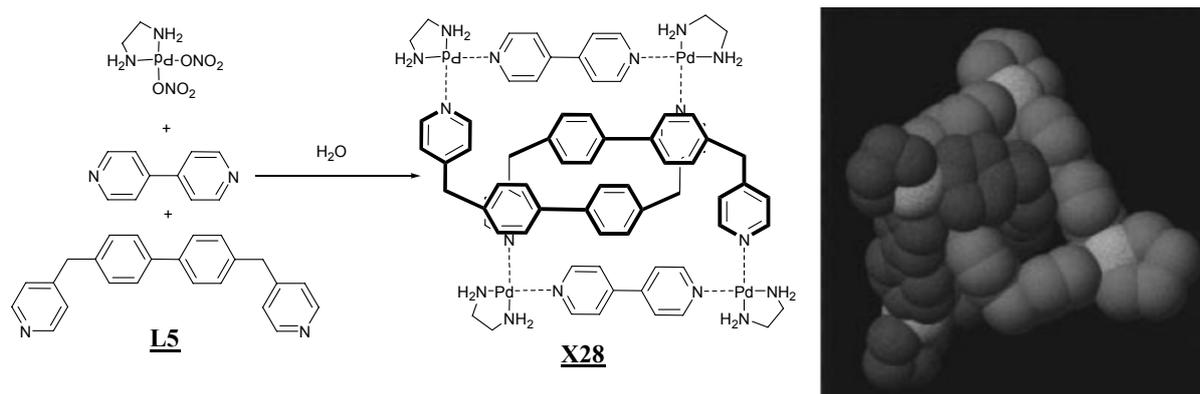


schéma 15

<sup>38</sup> M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 611

La structure cristalline de **X28** illustre bien l'interaction  $\pi$ - $\pi$  entre aromatiques qui prévaut à la formation de ce caténane (schéma 15).

On peut également citer les récents travaux de M. Chas *et al.*<sup>39</sup> Les auteurs décrivent la synthèse de métallacycles s'insérant à travers deux macrocycles polyéthers par utilisation élégante d'interaction  $\pi$ - $\pi$  entre les éléments constitutifs des deux boucles (schéma 16)

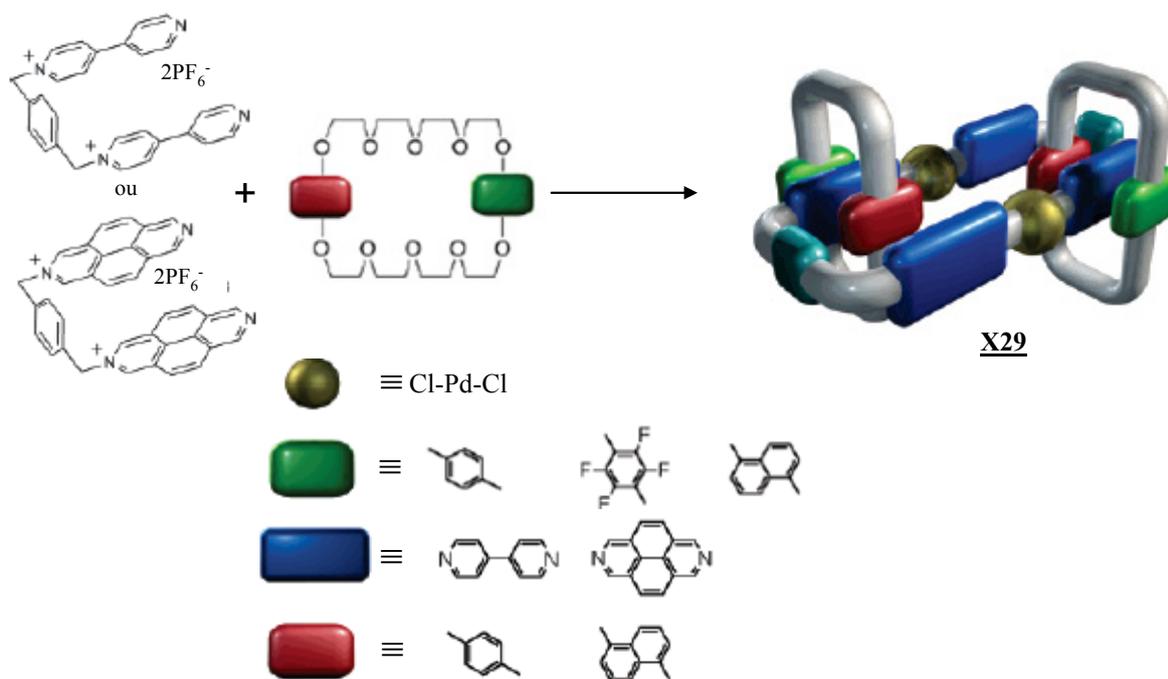


schéma 16

La liaison-H constitue également une interaction clé dans le processus de reconnaissance d'amides de tailles adéquates par le récepteur **X30** dont l'intérieur de la cavité est porteur de sites donneurs de liaisons-H (Figure 10).<sup>40</sup>

<sup>39</sup> M. Chas, V. Blanco, C. Peinador, J. M. Quintela, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 675

<sup>40</sup> K. S. Jeong, Y. L. Cho, S. Y. Chang, T. Y. Park, J. U. Song, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9459

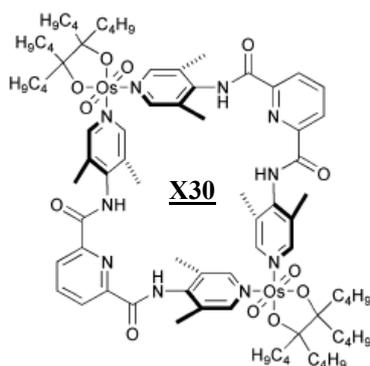


Figure 10

c. Métallacycles photoluminescents

Des métallacycles tels que les complexes au rhénium X18 et X19, présentés antérieurement ont montré des propriétés de luminescence<sup>26, 27</sup>.

Les propriétés de luminescence peuvent aussi être apportées par le ligand. Ainsi des motifs porphyrines ou pérylènes diimides ont été utilisées dans la construction de polygones photoactifs. Les premiers carrés X31 et X32 à base de porphyrine<sup>41</sup> (Figure 11), ont été obtenus par auto-assemblage entre des dérivés *cis*- ou *trans*- de méso-dipyridylporphyrine avec des sels métalliques respectivement *cis*- ou *trans*-protégés de platine et de palladium. Cependant, la fluorescence des ligands porphyrines n'est pas conservée dans l'assemblage final, les coins métalliques étant à l'origine de l'extinction de fluorescence.

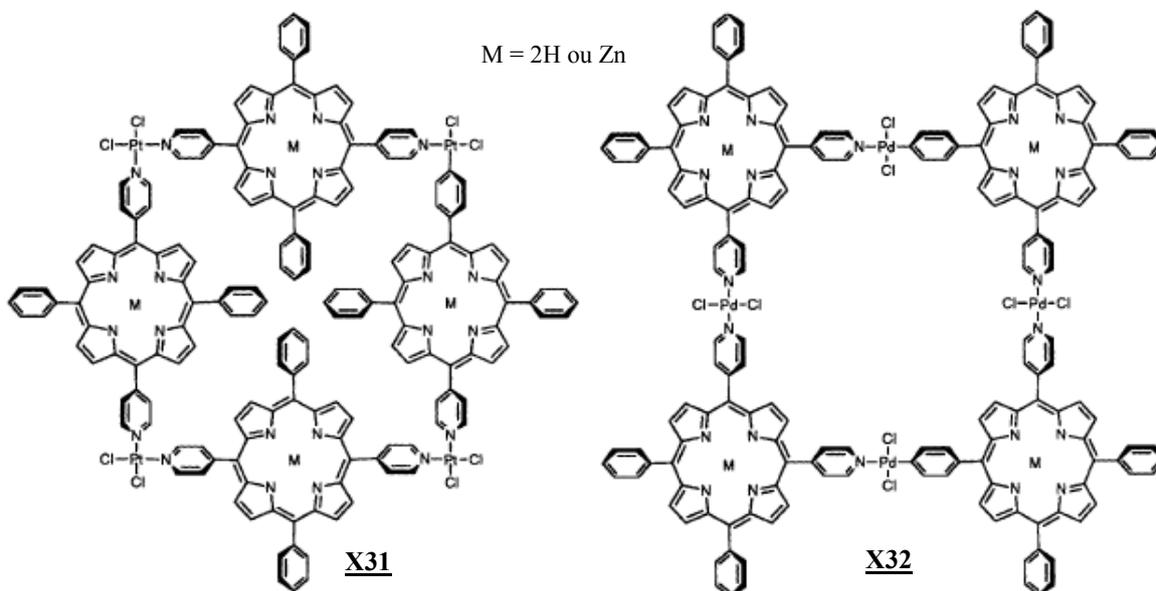


Figure 11

<sup>41</sup> C. M. Drain, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 19, 2313

Des métallacycles à base de pérylène diimide sont apparus dans la littérature. Würthner et Sautter<sup>42</sup> en décrivent la synthèse par réaction entre le ligand **L6** et  $dpppPt(OTf)_2$  (schéma 17).

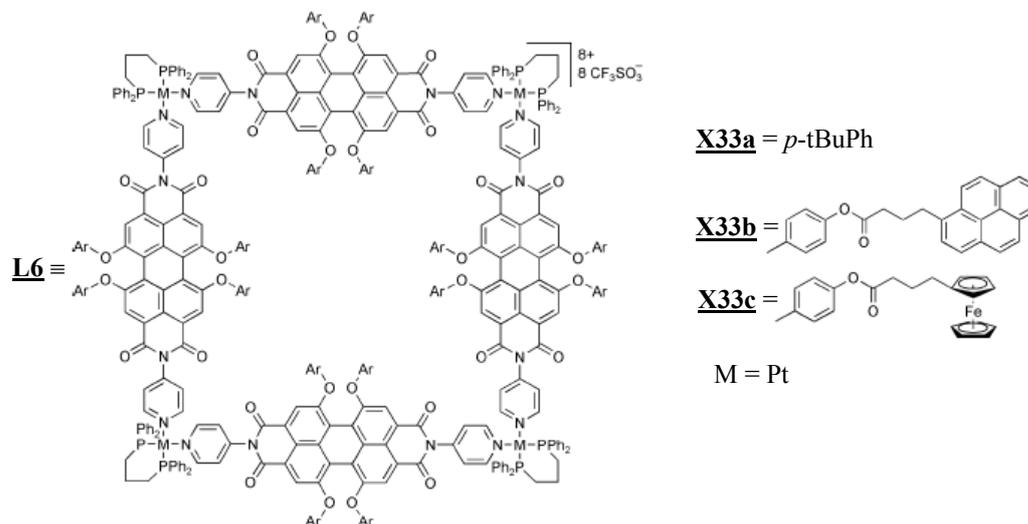


schéma 17

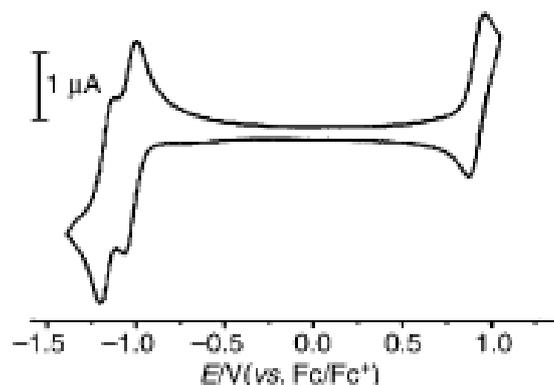
Ces polyèdres sont parmi les plus grands décrits, avec des distances métal-métal (diagonale) de 3.4 nm. Les propriétés de luminescence sont dans ce cas conservées dans le complexe final, la jonction imide isolant le chromophore pérylène du métal. Le polygone **X33b**, porteur de seize dérivés pyrènes a permis quant à lui de mettre en évidence un transfert d'énergie entre ces derniers et les chromophores pérylènes constitutifs des parois du carré.<sup>42c</sup>

#### d. Métallacycles électroactifs

Curieusement, très peu de métallacycles électroactifs ont jusqu'alors été décrits. Le complexe de platine à base de pérylène **X33a** présente, non seulement d'excellentes propriétés de luminescence, mais aussi un comportement électrochimique intéressant. L'étude électrochimique de cet édifice a été réalisée par voltammétrie cyclique dans le dichlorométhane (Figure 12). Ce dernier présente deux vagues réversibles en réduction à des potentiels proches (-1.01 et -1.14 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) et une vague réversible en oxydation à +0.93 V. On peut souligner que le ligand dipyrindyle précurseur, s'oxyde quant à lui irréversiblement

<sup>42</sup> a) F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.*, **2000**, 6, 445 ; b) F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Cem. Eur. J.*, **2001**, 7, 894 ; c) F. Würthner, A. Sautter, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 240 ; d) C. C. You, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9716

(adsorption à l'électrode de Pt), ce que les auteurs attribuent à un blocage de la paire libre de l'azote de l'unité pyridine sur le platine.



**Figure 12** voltammogramme cyclique de **X33a** ( $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\nu=100 \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1} \text{M}$ )<sup>42a</sup>

La structure de base **X33** a également été substituée par seize unités ferrocène (polygone **X33c**), conduisant après oxydation totale à un macrocycle porteur de vingt quatre charges positives, dont les processus rédox s'avèrent réversibles.<sup>42d</sup>

Dans d'autres exemples, les unités ferrocène ont été introduites sur les coins métalliques.<sup>43</sup> Ainsi, Sun et Lees ont décrit la synthèse du métallacycle **X34**,<sup>43a</sup> qui associe quatre briques électroactives ruthénium-terpyridyles **L7** aux quatre unités diphenylphosphine ferrocène (*dppf*) dans les coins (schéma 18).

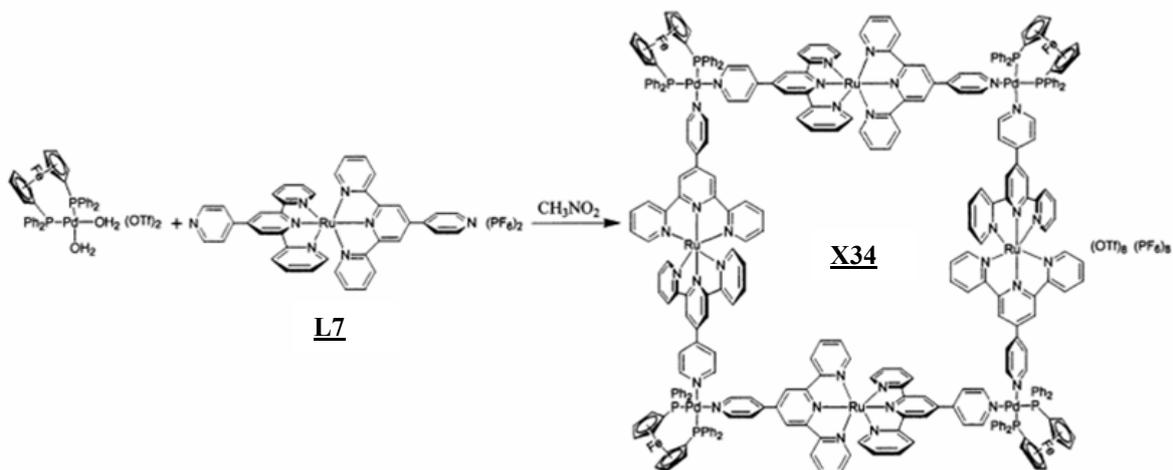


schéma 18

<sup>43</sup> a) S. S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3154 ; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 502 ; c) S. S. Sun, J. A. Anspach, J. Lees, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 1862

La voltammétrie cyclique montre que tous les atomes de ruthénium sont oxydés réversiblement au même potentiel ( $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$ ) ( $E=0.70 \text{ V vs Fc, DMF}$ ), ce potentiel d'oxydation étant identique à celui observé pour **L7** libre. Une seconde oxydation (irréversible) est visualisée à  $0.88 \text{ V}$  et attribuée à  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Deux vagues additionnelles sont également visualisées en réduction à  $-1.61 \text{ V}$  et  $-1.89 \text{ V}$  (vs Fc, DMF) et sont attribuées à la réduction des terpyridines.

Ainsi, de tels dispositifs combinant à la fois propriétés électrochimiques et d'inclusion, sont susceptibles de permettre des applications séduisantes dans le domaine de la détection moléculaire.

Sur la base des propriétés complexantes de ces carrés, on peut citer les travaux de Willmer<sup>44</sup> et Hupp<sup>45</sup> qui ont modifié des surfaces d'électrodes selon des stratégies différentes avec respectivement le carré **X11** et **X18**. Les électrodes ainsi modifiées permettent la reconnaissance électrochimique de substrats donneurs- $\pi$  dans le premier cas, et de systèmes électroactifs discriminés selon leur taille dans le second.

#### e. Autres fonctionnalités

L'introduction de chiralité dans des systèmes auto-assemblés constitue une approche innovante vers la reconnaissance énantiosélective de molécules.

Plusieurs exemples de structures auto-assemblées chirales sont décrites.<sup>46</sup> Le métallacycle chiral **X35** a pu être récemment synthétisé (Figure 13).<sup>47</sup> Son dépôt sur une surface de Cu(100) a été réalisé, ainsi que les études préliminaires par STM de l'inclusion d'unités chirales sur des surfaces modifiées.

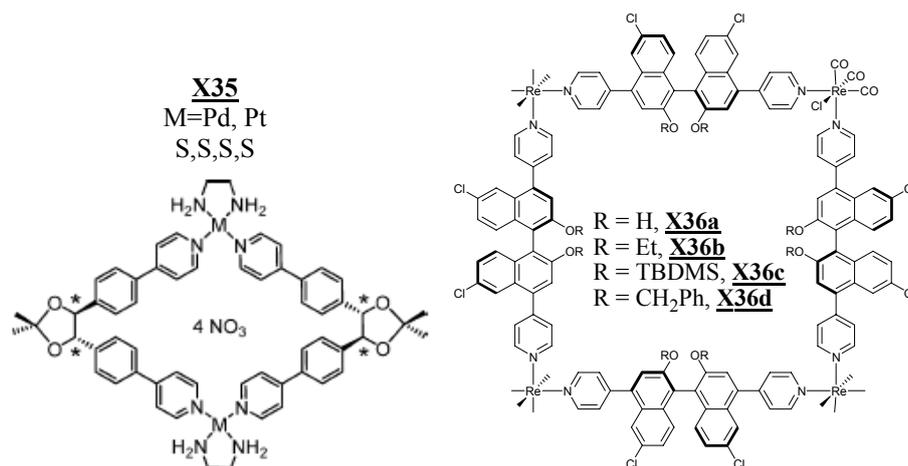
---

<sup>44</sup> M. Lahav, R. Gabai, A. N. Shipway, I. Willmer, *Chem. Commun.*, **1999**, 1937

<sup>45</sup> P. H. Dinolfo, J. T. Hupp, *chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3113

<sup>46</sup> Pour exemples voir : a) S. J. Lee, C. R. Luman, F. N. Castellano, W. Lin, *Chem. Commun.*, **2003**, 2124 ; b) C. Müller, J. A. Whiteford, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9827 ; c) S. J. Lee, J. S. Kim, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6579 ; d) H. Jiang, W. Lin, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5159 ; e) L. Zhang, Y. H. Niu, A. K. Y. Jen, W. Lin, *Chem. Commun.*, **2005**, 1002

<sup>47</sup> K. S. Jeong, S. Y. Kim, U. S. Shin, M. Kogej, N. T. M. Hai, P. Broelmann, N. Jeong, B. Kirchner, M. Reiher, C.A Schalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17672



**Figure 13**

En 2002, Lee et Lin ont rapporté la préparation de carrés chiraux **X36** par réaction entre  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  et des ligands bispyridylbinaphtyl atropisomériques<sup>48</sup> (Figure 13). Le composé **X36a** présente une activité de luminescence, à température ambiante dans le THF, qu'il est possible d'atténuer en présence des deux énantiomères du 2-amino-1-propanol. En effet, la (S)-2-amino-1-propanol favorise la diminution de la luminescence du carré à base de (R)-binaphtyl, le même résultat étant observé avec la combinaison inverse.

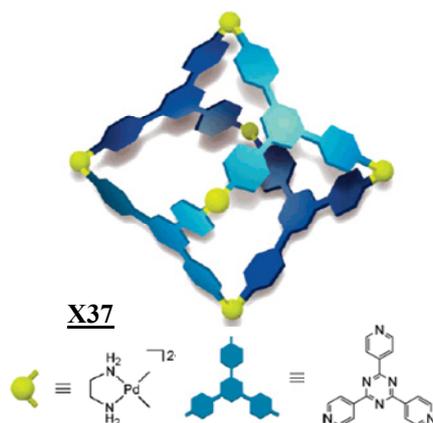
#### f. Polyèdres pour la catalyse, la réactivité et la sélectivité

En marge de cette revue succincte des fonctionnalités offertes par des polygones auto-assemblés, il nous est apparu utile d'évoquer les résultats remarquables obtenus récemment à l'aide de polyèdres auto-assemblés, en particulier dans le domaine de la catalyse. Ces travaux, réalisés par le groupe de Fujita *et al*, s'appuient sur la cage **X37**. Cet assemblage tridimensionnel issu de la réaction entre  $\text{enPd}(\text{NO}_3)_2$  et la 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (Figure 14), est un composé hydrosoluble présentant une cavité hydrophobe isolée du milieu extérieur ( $d_{\text{Pd-Pd}(\text{diagonal})} = 22 \text{ \AA}$ ) et capable d'accueillir de nombreux composés aromatiques.<sup>49</sup> Cette aptitude a été mise à profit dans différents domaines d'applications tels que la catalyse,<sup>50</sup> la réactivité<sup>51</sup> et la sélectivité.<sup>52</sup> L'impact de ces résultats est tel, que ce système est désormais commercialisé.<sup>53</sup>

<sup>48</sup> S. J. Lee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4554

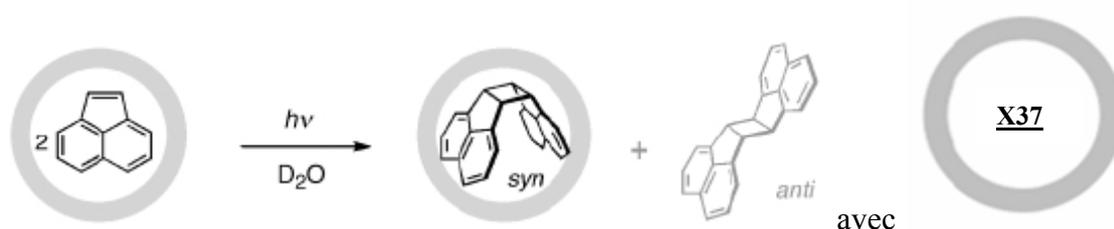
<sup>49</sup> a) T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13576 ; b) T. Kasukawa, M. Yoshizawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1879 ; c) T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 1397 ; d) T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3142

<sup>50</sup> a) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science*, **2006**, *312*, 251 ; b) H. Ito, K. Kusukawa, M. Fujita, **2000**, 598



**Figure 14**

A titre d'exemple on peut citer l'utilisation de cette structure pour la catalyse de réactions de photodimérisation stéréosélective d'acénaphthylène<sup>52</sup> (schéma 19).



**schéma 19**

Lors de leurs expérimentations, les auteurs ont observé la formation sélective des composés *syn* avec des rendements supérieurs à 90% en dix minutes, tandis que les mêmes expériences effectuées en l'absence de la cage **X37** donnent, après plusieurs heures, un mélange des produits *syn* et *anti* avec de faibles conversions.

Au bilan l'auto-assemblage assisté par les métaux constitue une stratégie moderne et prometteuse pour synthétiser avec de hauts rendements des macrocycles inédits. Les études jusqu'alors menées se sont essentiellement focalisées sur la maîtrise et l'optimisation des outils nécessaires à l'auto-assemblage (nature des complexes métalliques, de ligands) ainsi qu'à leur caractérisation. Ce n'est que récemment que l'introduction de fonctionnalités est apparue, avec un large champ d'applications potentielles.

C'est dans ce contexte que nous avons souhaité participer à l'investigation de nouvelles architectures auto-organisées rédox-actives.

<sup>51</sup> a) T. Furusawa, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5717 ; b) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3243

<sup>52</sup> M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusakawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1347

<sup>53</sup> Wako, Co. Ltd.

## II. Présentation du sujet

### 1. Introduction

La littérature ne fait état que de peu d'exemples de métallacycles électroactifs (Cf. Partie 1 Chap.1 § I8d). Pour l'essentiel, les exemples décrits disposent d'unités ferrocènes positionnées dans les coins des carrés.<sup>43</sup>

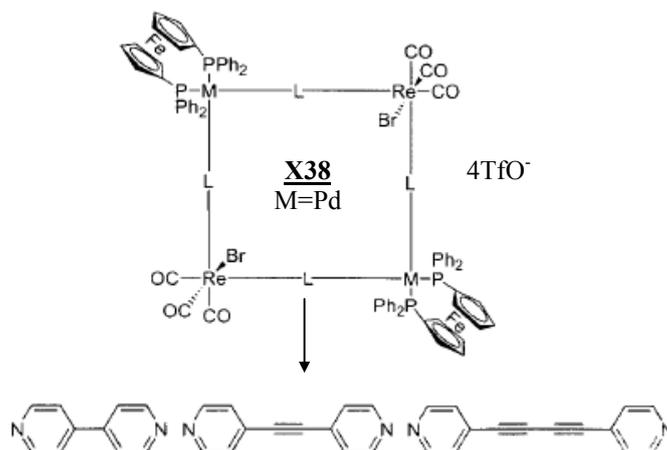


Figure 15

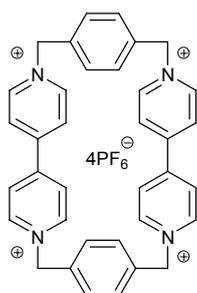
Le métallacycle **X38**<sup>54</sup> a été utilisé avec succès dans le domaine de la reconnaissance d'anions tétrafluoroborate et hexafluorophosphate. Toutefois, ce sont alors les propriétés de luminescence apportées par les atomes de rhénium qui ont été exploitées dans le processus de reconnaissance et non le comportement rédox de l'assemblage.

Seuls deux exemples de carrés font état d'unités électroactives constitutives des parois des carrés. Nous avons ainsi présenté le cas de la brique pérylène diimide (électroréductible réversiblement)<sup>42</sup> et de l'unité Ruthénium-terpyridine.<sup>43a</sup>

Par ailleurs, de multiples exemples de macrocycles appauvris en électron sont connus, l'un des plus célèbres étant sans aucun doute le cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT)<sup>55</sup> (Figure 16).

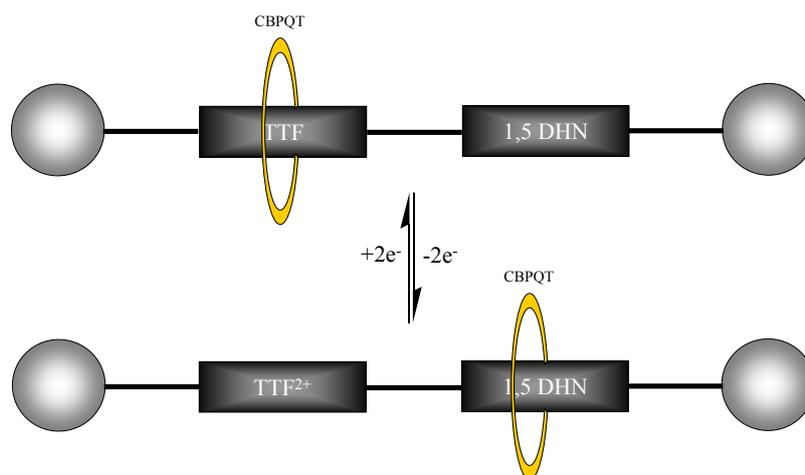
<sup>54</sup> S. S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, P. Y. Zavalij, *Organometallics*, **2002**, 21, 685

<sup>55</sup> B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 1547



**Figure 16** structure du cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT)

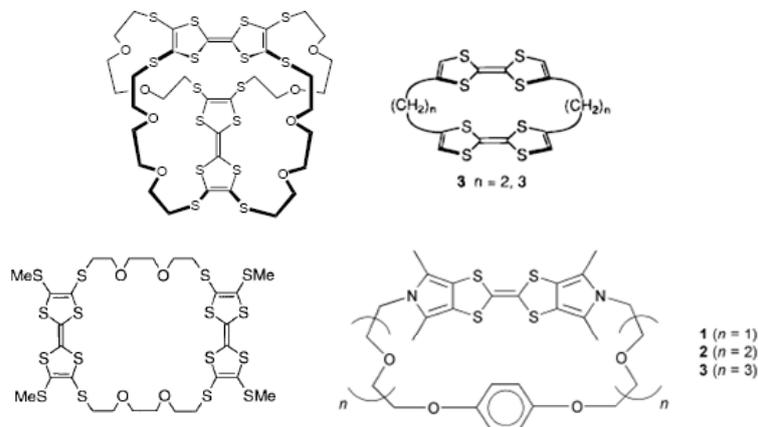
Ce système a connu des développements considérables et a été amplement utilisé dans la préparation de systèmes bistables comme des caténanes ou des rotaxanes, s'appuyant sur des interactions donneur- $\pi$ /accepteur- $\pi$ . Ainsi, de remarquables résultats ont été par exemple obtenus par association de CBPQT (électro-déficient), avec différents donneurs- $\pi$  comme le tétrathiafulvalène (TTF) ou le 1,5-dihydroxynaphtalène (1,5-DHN).<sup>56</sup> Le caractère donneur- $\pi$  plus marqué de l'entité TTF favorise l'attraction de CBPQT à l'état initial, son oxydation en dication (répulsion électrostatique entre TTF<sup>2+</sup> et le cation CBPQT) aboutissant à une interaction privilégiée entre 1,5-DHN et CBPQT (schéma 20).



**schéma 20** représentation schématique d'un rotaxane bistable

<sup>56</sup> a) J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. Perkins, S. A. Vignon, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. Becher, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2982 ; b) T. Yamamoto, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, V. Balzani, A. Credi, F. Marchioni, M. Venturi, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **2003**, *68*, 1488 ; c) H. R. Tseng, S. A. Vignon, P. C. Celestre, J. Perkins, J. O. Jeppesen, A. Di Fabio, R. Ballardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 155 ; d) J. O. Jeppesen, J. Perkins, J. Becher, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1216 ; e) J. O. Jeppesen, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 4611 ; f) H. R. Tseng, D. Wu, N. X. Fang, X. Zhang, J. F. Stoddart, *ChemPhysChem.*, **2004**, *5*, 111 ; g) J. O. Jeppesen, S. Nygaard, S. A. Vignon, J. F. Stoddart, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 196 ; h) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H. R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, S. Magonov, S. D. Solares, W. A. Goddard, C. M. Ho, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9745 ; i) J. W. Choi, A. H. Flood, D. W. Steuerman, S. Nygaard, A. B. Braunschweig, N. N. P. Moonen, B. W. Laursen, Y. Luo, E. DeIonno, A. J. Peters, J. O. Jeppesen, K. Xu, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 261

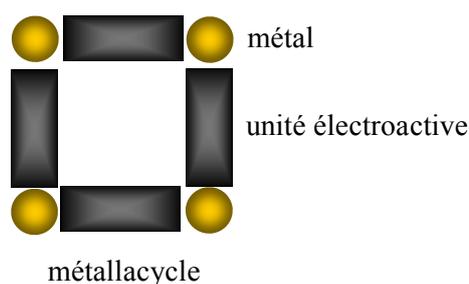
Par ailleurs, de nombreux exemples de macrocycles covalents incorporant une ou plusieurs unités TTF sont connus (Figure 17).<sup>57</sup>



**Figure 17** quelques exemples de macrocycles covalents incorporant des dérivés du TTF<sup>57</sup>

Cependant, il n'existe à notre connaissance aucun anneau réversiblement oxydable dérivé du TTF et construit par auto-assemblage. Un tel système, enrichi en électrons, peut constituer par ses propriétés intrinsèques (électroactivité, rigidité, forme), une brique complémentaire du CBPQT (électro-déficient) dans le domaine de la chimie supramoléculaire, et est susceptible d'ouvrir un large panel d'applications possibles.

Comme évoqué auparavant, la synthèse d'un tel macrocycle par les voies de synthèses standards (haute dilution, multiétapes) apparaît délicate. Aussi, l'autoassemblage assisté par les métaux constitue un outil particulièrement encourageant et représentera le cœur de notre projet scientifique. Les métallacycles cibles présentent donc des parois rigides électroactives et des coins correspondant à des complexes métalliques (Figure 18).



**Figure 18**

<sup>57</sup> A titre d'exemples : a) J. O. Jeppesen, M. B. Nielsen, J. Becher, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5115 ; b) M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 153 ; c) K. Takimiya, A. Oharuda, Y. Aso, F. Ogura, T. Otsubo, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 2196 ; d) G. Trippé, E. Levillain, F. Le Derf, A. Gorgues, M. Sallé, J. O. Jeppesen, K. Nielsen, J. Becher, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2461 ; e) J. G. Hansen, K. S. Bang, N. Thorups, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 2135 ; f) J. Lau, M. B. Nielsen, N. Thorups, M. P. Cava, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3335 ; g) R. Ballardini, V. Balzani, A. Di Fabio, M. T. Gandolfi, J. Becher, J. Lau, M. B. Nielsen, J. F. Stoddart, *New. J. Chem.*, **2001**, *25*, 293

## 2. Choix de l'entité métallique

De nombreux sels métalliques adaptés à la préparation de métallacycles par auto-assemblage sont décrits. Par conséquent, nous avons choisi de réaliser notre projet en sélectionnant les complexes " $enM(NO_3)_2$ ", " $dpppM(OTf)_2$ ", " $cis-(PEt_3)_2M(OTf)_2$ ", (avec  $M=Pd, Pt$ ) pour la synthèse des macrocycles cationiques, ainsi que  $Re(CO)_5Cl$  pour l'accès à des métallacycles neutres.

## 3. Choix de l'entité électroactive

Le tétrathiafulvalène (TTF),<sup>58</sup> bien connu pour ses propriétés rédox remarquables, s'oxyde en deux étapes monoélectroniques pour donner respectivement un radical-cation ( $TTF^{+\bullet}$ ) puis un dication ( $TTF^{2+}$ ) (schéma 21).<sup>59</sup>

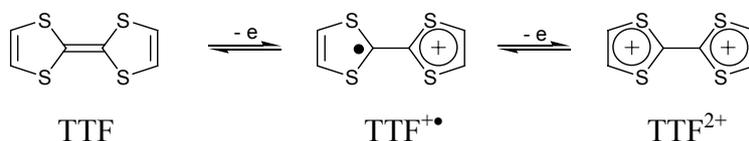


schéma 21

Les espèces oxydées s'avèrent stables, comme le montre la bonne réversibilité des deux processus rédox observés en voltammétrie cyclique (Figure 19). Enfin, ce motif dispose d'un excellent pouvoir donneur- $\pi$  (faibles potentiels d'oxydation  $E_1^0=0.35V$  et  $E_2^0=0.70V$  vs ECS).

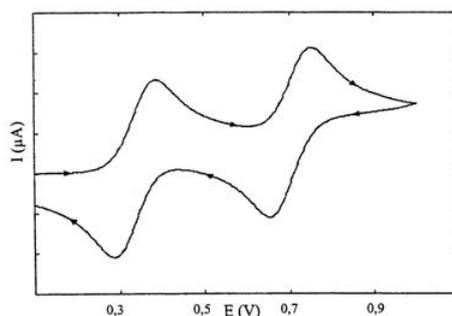


Figure 19 voltammogramme du TTF ( $10^{-3}M$ ),  $CH_3CN$ ,  $v=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $Bu_4NPF_6$  ( $10^{-1}M$ ) / ECS, Pt

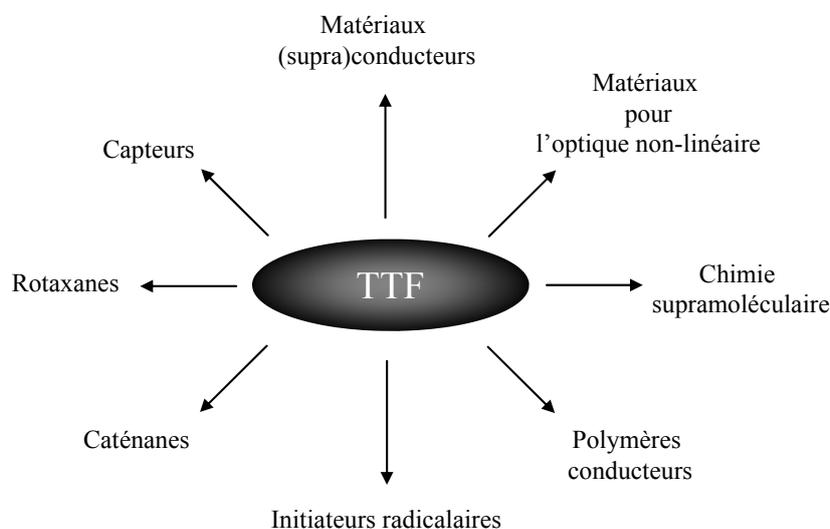
Sur le plan structural, le TTF est une molécule totalement conjuguée, paramètre qui associé à ses propriétés remarquables de donneur- $\pi$ , en a fait une brique essentielle dans la recherche de

<sup>58</sup> F. Wuld, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 1453

<sup>59</sup> F. Wuld, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 670

sels de cations radicaux conducteurs. L'exemple historique en est le célèbre complexe de transfert de charge TTF-TCNQ pour lequel les empilements séparés du donneur- $\pi$  et de l'accepteur- $\pi$  ont donné naissance au premier sel organique conducteur à comportement métallique.<sup>60</sup> La chimie considérable développée dès lors autour de ce système a également produit, entre autres, les premiers sels de cation-radicaux supraconducteurs à basse température.<sup>61</sup>

Ces deux dernières décennies, diverses modifications chimiques ont été effectuées autour de cette unité pour la préparation de nouveaux donneurs- $\pi$ , couvrant des domaines d'applications très divers (Figure 20).<sup>57a, 62</sup>



**Figure 20**

La mise en œuvre de notre projet nécessite l'introduction de deux groupements coordinants R (par exemple porteur de motif pyridyles) à la périphérie de cette unité électroactive (Figure 21), afin d'atteindre la brique de base nécessaire à l'obtention des polygones recherchés.



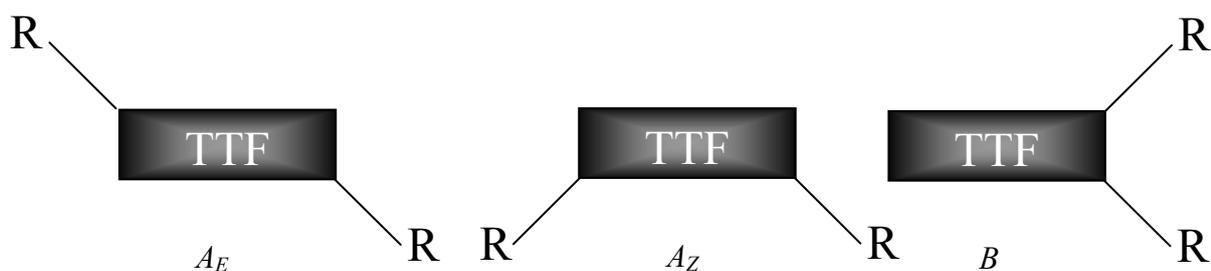
**Figure 21**

Une double substitution de l'unité TTF peut en principe aboutir à deux types d'architectures (A ou B), la première se caractérisant par deux isomères géométriques  $A_E$  et  $A_Z$  par rapport à la double liaison C=C centrale du cœur TTF (Figure 22).

<sup>60</sup> J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948

<sup>61</sup> Rimma P. Shibaeva and Eduard B. Yagubskii, *Chem. Rev.*, **2004**, 11, 5347

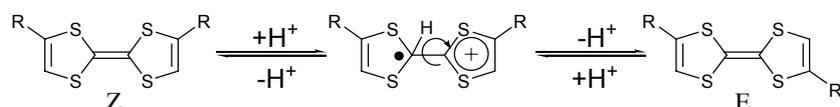
<sup>62</sup> J. O. Jeppesen, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 3245



**Figure 22**

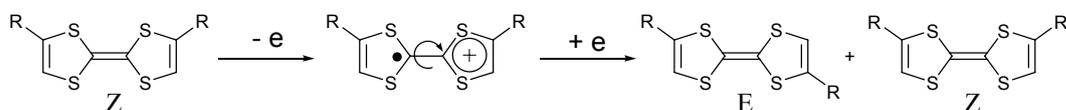
La structure la mieux adaptée à notre objectif de construction de carré moléculaire correspond à  $A_E$  où les groupements coordinants sont à  $180^\circ$  permettant ainsi d'accéder par analogie à la 4,4'-bipyridine, au parallélépipède recherché en présence d'un équivalent d'un complexe métallique *cis*-bloqué.

Il est néanmoins bien établi en chimie du TTF, que la séparation par chromatographie des isomères E et Z d'un dérivé disubstitué n'est réalisable que pour certains cas isolés (R : électroacteur), et que les isomères éventuellement séparés subissent très facilement une isomérisation Z/E en présence de trace d'acide. Cet équilibre tient au caractère enrichi en électron de la double liaison centrale du TTF, qui dès lors se protonne aisément (schéma 22).<sup>63</sup>



**schéma 22**

D'autre part, une caractéristique majeure des états oxydés du TTF ( $\text{TTF}^{\bullet+}$  et  $\text{TTF}^{2+}$ ) réside dans l'allongement de la liaison centrale. De fait, dès l'état cation-radical ( $\text{TTF}^{\bullet+}$ ), un TTF disubstitué de configuration initialement Z à l'état neutre subit une isomérisation aboutissant dès lors à un mélange Z/E après réduction (schéma 23).



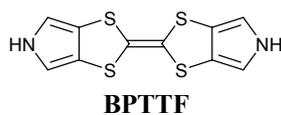
**schéma 23**

Au bilan de tels dérivés du TTF isomérisables sont incompatibles avec la stratégie d'auto-assemblage qui est favorisée par l'utilisation de briques rigides. En effet, leur emploi lors de la synthèse de métallacycles nous conduirait à l'obtention d'un mélange de plusieurs produits

<sup>63</sup> A. Souizi, A. Robert, P. Batail, L. Ouahab, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 1610

isomères difficiles à distinguer et vraisemblablement à des problèmes de stabilité dans des polygones devenus flexibles.

Une réponse à ce problème d'isomérisation réside dans l'emploi du bis-pyrrolo[3,4-*d*]tétrathiafulvalène (BPTTF)<sup>64</sup> comme unité électroactive en lieu et place du motif TTF (Figure 23). En effet, la double substitution d'un tel système sur les atomes d'azote conduit à une molécule de symétrie  $D_{2h}$ , non génératrice d'isomères géométriques, critère essentiel de notre projet. Par ailleurs, cette molécule présente des propriétés rédox tout à fait comparables à celles du TTF, ce qui en fait un candidat idéal pour la préparation de nos édifices cibles.



**Figure 23**

A noter que ce composé et ses dérivés ont été intensément étudiés dans différents domaines, en particulier pour la reconnaissance de cation en solution,<sup>57d</sup> la préparation de systèmes entrelacés<sup>56</sup> (rotaxanes, caténanes), de macrocycles,<sup>57</sup> de porphyrines<sup>65</sup> et de calixpyrrole.<sup>66</sup>

---

<sup>64</sup> a) J. O. Jeppensen, K. Takimiya, F. Jensen, J. Becher, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1291 ; b) J. O. Jeppensen, K. Takimiya, F. Jensen, T. Brimert, K. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 5794

<sup>65</sup> a) J. Becher, T. Brimert, J. O. Jeppesen, J. Z. Pedersen, R. Zubarev, T. Bjørnholm, N. Reitzel, T. R. Jensen, K. Kjaer, E. Levillain, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *41*, 2497 ; b) H. Li, J. O. Jeppesen, E. Levillain, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2003**, 846

<sup>66</sup> K. A. Nielsen, J. O. Jeppesen, E. Levillain, J. Becher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 187

# **Chapitre 2**

**Synthèse de ligands électroactifs à base**

**(pyrrolo)tétrathiafulvalène**



# Chapitre 2 Synthèse de ligands électroactifs à base (pyrrolo)tétrathiafulvalène

## I. Présentation des briques coordinantes dérivés du bis(pyrrolo)tétrathiafulvalène (BPTTF)

### 1. Les molécules cibles

Compte tenu des différents résultats décrits dans la littérature relatifs à l'auto-assemblage assisté par des métaux, il semble opportun d'associer des groupements coordinants (Cf. Partie 1 Chap. 1) à la base électroactive BPTTF.

La géométrie de l'assemblage macrocyclique cible peut varier en fonction de deux paramètres majeurs : le choix du complexe métallique et la structure du ligand. De ce fait, trois modèles de ligands (**A**, **B**, **C**) construits sur la base du squelette BPTTF ont été envisagés (schéma 24).

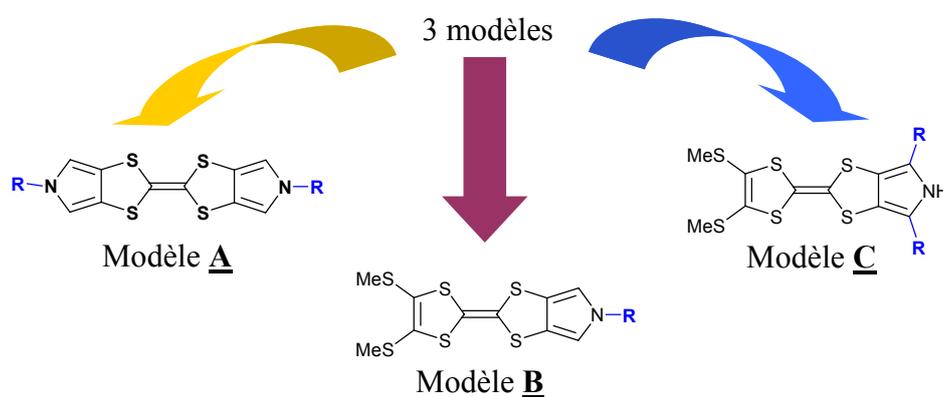


schéma 24

Sur la base de la position des groupements (-R) dans ces modèles **A**, **B** et **C** (sur, ou en  $\alpha$  de l'atome d'azote), diverses structures discrètes à deux ou trois dimensions sont alors envisageables (coins, polygones, polyèdres, ...) par auto-assemblage en présence des complexes métalliques adéquats.

L'accès à ces assemblages est également fonction de la nature du groupe coordinant R introduit. Compte tenu de leur potentiel (Cf. Partie 1 Chap. 1), nous avons axé nos efforts de synthèse sur des groupements pyridyles et *p*-cyanophényles.

## 2. Synthèse du bis(pyrrolo)tétrathiafulvalène (BPTTF) **8**

Avant de détailler la construction des modèles précédents, intéressons-nous à la synthèse du système parent, le BPTTF, squelette moléculaire central de notre projet. Il y a maintenant quelques années que J. O. Jeppesen et J. Becher ont mis au point la synthèse de ce composé<sup>64</sup> (schéma 25).

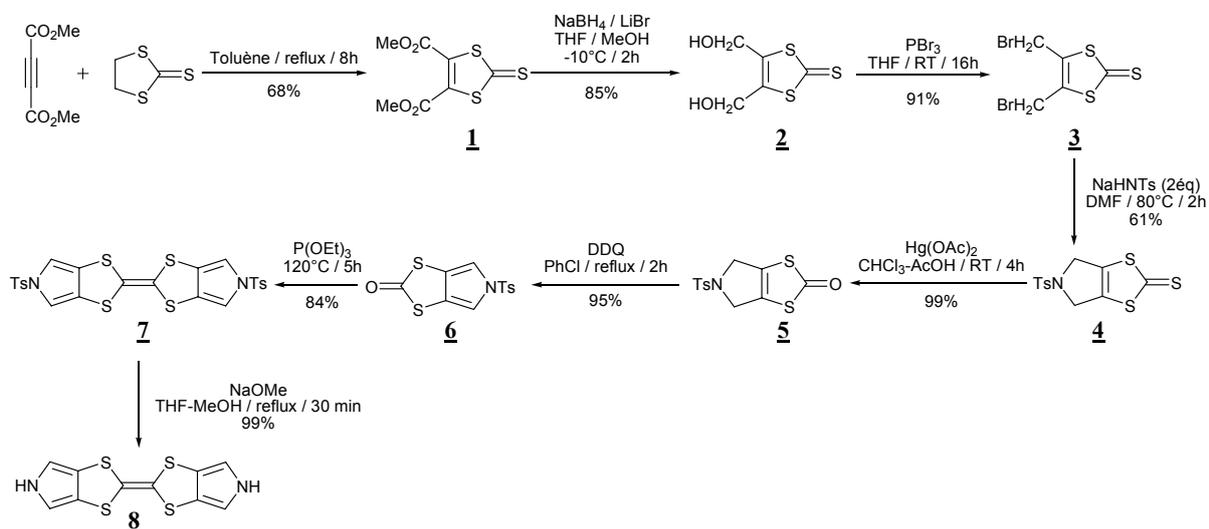


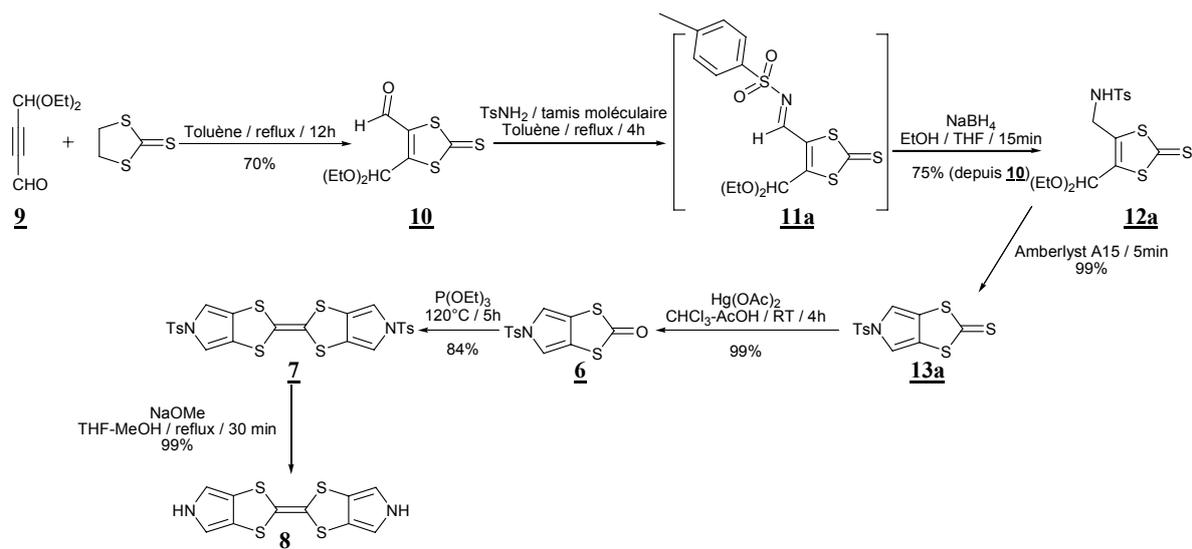
schéma 25 synthèse du BPTTF **8** selon J. O. Jeppesen *et al*<sup>64</sup>

Nous avons mis en œuvre cette méthode qui permet la synthèse du bis(pyrrolo)TTF en huit étapes avec un rendement global de 25% à partir de l'éthylène trithiocarbonate. Cette voie nécessite un minimum d'une semaine de travail de synthèse avec de nombreuses étapes de purification. Elle s'appuie, dans l'étape initiale, sur une cycloaddition entre l'éthylène trithiocarbonate et l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ADCM). Lors de la séquence réactionnelle, les fonctions esters sont d'abord réduites (composé **2**) puis, suite à la cyclisation (composé **4**), une oxydation doit être réalisée (composé **6**).

Sur ce constat, nous avons développé une nouvelle stratégie de synthèse<sup>67</sup> (schéma 26), basée sur l'utilisation du monoacétal de l'acétylène dicarbaldéhyde (ADCA) **11**<sup>68</sup> (préparé à partir du diacétal tétraéthylique de l'ADCA). En effet, notre motivation dans cette approche, réside sur l'idée que la valence de la fonction aldéhyde peut alors être conservée au long de la suite réactionnelle, économisant ainsi une séquence de réduction-oxydation, comme c'est le cas dans la méthode décrite par l'équipe danoise.

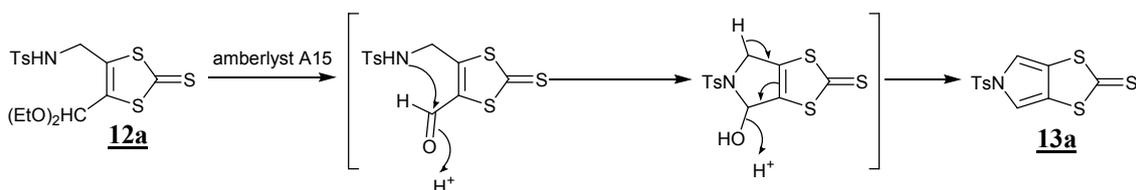
<sup>67</sup> J.Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Synthesis*, **2006**, 17, 2815-2817.

<sup>68</sup> a) A. Gorgues, D. Stephan, A. Belyasmine, A. Khanous, A. Le Coq, *Tetrahedron*, **1990**, 46, 2817 ; b) ACROS ref 24184 0010 (1g, 78.40€), CAS [74149-25-0], fourni par le laboratoire CIMMA



**schéma 26** nouvelle préparation du BPTTF **8**<sup>67</sup>, à partir du monoacétal de l'ADCA **9**

La 1,3-dithiole-2-thione **10** est formée<sup>69</sup> par cycloaddition entre l'éthylène trithiocarbonate et l'alcyne électrophile **9**<sup>68</sup> au reflux dans le toluène pendant douze heures. Le composé **10** réagit ensuite avec un excès de tosylamine à reflux dans le toluène pendant quatre heures, en présence de tamis moléculaire. Après filtration et évaporation du solvant, la tosylimine **11a**, non isolée (hydrolyse sur silice), est directement engagée dans l'étape de réduction subséquente par traitement avec du borohydrure de sodium. L'amine **12a** est obtenue avec un rendement global de 75% (par rapport à **10**). L'étape clé de notre stratégie réside dans la transformation de **12a** en **13a**. Elle est accomplie par l'action de résine Amberlyst® A15 sur **12a**, à température ambiante dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ces conditions permettent d'obtenir la 1,3-dithiole-2-thione cyclisée **13a**, ce qui correspond à une succession de trois étapes élémentaires : déprotection de la fonction acétal, cyclisation et déshydratation (schéma 27). Fait remarquable, le rendement de cette réaction s'avère en outre quantitatif. Les intermédiaires sont détectables par CCM, mais ne sont cependant pas isolés compte tenu de la rapidité de la réaction (cinq minutes).



**schéma 27** étape clé de la stratégie d'accès au BPTTF : transformation **12a** → **13a**

<sup>69</sup> M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekeur, P. Batail, *Tetrahedron*, **1992**, 48(15), 3081

Le composé **13a** est ensuite transformé en son analogue oxygéné **6**, suivant une réaction de transchalcogénéation, par action d'acétate mercurique dans un mélange dichlorométhane/acide acétique.<sup>64</sup> Le cœur BPTTF est finalement formé par couplage du dérivé **6** sur lui-même par chauffage dans le phosphite de triéthyle. L'ultime étape consiste à cliver le groupement tosyloxy en présence de méthanolate de sodium pour donner quantitativement le BPTTF **8**.

Au bilan, par cette nouvelle voie de synthèse<sup>67</sup>, le BPTTF est obtenu dans des délais et rendements sensiblement améliorés par rapport à la méthode décrite (cinq jours, 43% à partir de l'éthylène trithiocarbonate).

## II. Construction du modèle **A** : dérivés *N,N'*-disubstitués du BPTTF

### 1. Introduction

L'analyse rétrosynthétique, pour accéder au modèle **A**, peut être envisagée selon trois voies différentes a, b et c (schéma 28).

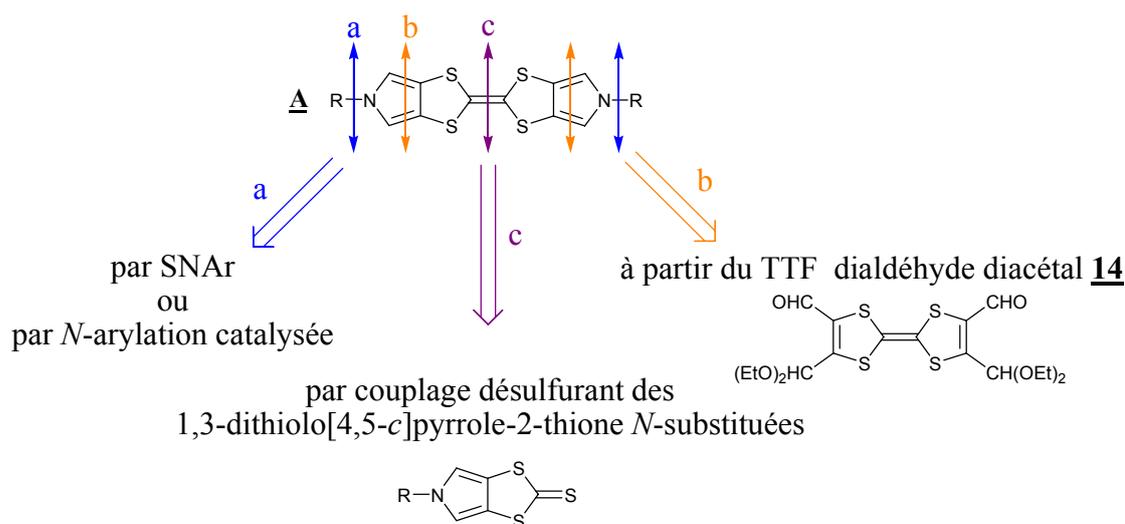


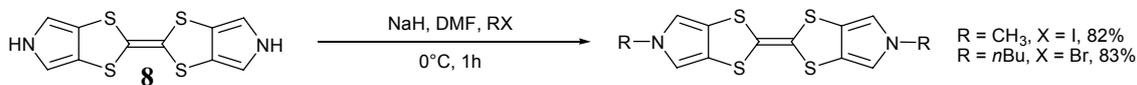
schéma 28

### 2. Synthèse du modèle **A** via une $S_NAr$ ou via une *N*-arylation catalysée au cuivre

La première stratégie envisagée s'appuie sur la fonctionnalisation des atomes d'azote du BPTTF, soit par réaction de Substitution Nucléophile Aromatique ( $S_NAr$ ), soit par *N*-arylation catalysée au cuivre à l'aide de 4-halopyridines.

### a. Via une SNAr

La fonctionnalisation du BPTTF par déprotonation sur l'atome d'azote puis alkylation avec un dérivé halogéné conduisant à des dérivés *N,N'*-disubstitués (schéma 29), a été abondamment décrite.<sup>62</sup>

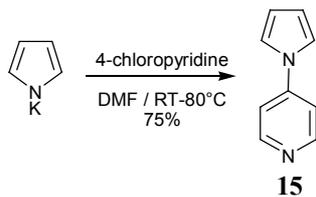


**schéma 29**

Par ailleurs, plusieurs exemples de Substitution Nucléophile Aromatique (SNAr) entre des dérivés de la pyridine halogénés en position -4 et un nucléophile sont connus.<sup>70</sup>

Par conséquent, une SNAr entre le BPTTF et une 4-halopyridine, en milieu basique, semble constituer une stratégie rapide et facile à mettre en œuvre pour l'obtention des dérivés du modèle **A**.

Nous avons tout d'abord testé la faisabilité de cette stratégie par réaction entre l'amidure de potassium du pyrrole et la 4-chloropyridine dans le DMF (schéma 30). Cet essai s'avère concluant, puisque le composé **15** est obtenu avec un rendement de 75%.



**schéma 30**

Cette même procédure est transposée au BPTTF **8** (schéma 31) mais se révèle dans ce cas infructueuse.



**schéma 31**

La réaction réalisée avec la 4-iodopyridine que nous avons préalablement préparée à partir de l'analogue chloré<sup>71</sup> se solde également par un échec. Il est à noter que l'ajout de 18C6,

<sup>70</sup> a) L. Davis, G. E. Olsen, J.T. Klein, K. J. Happles, F. P. Huger, C. P. Smith, W. W. Petko, M. Cornfeldt, R. C. Effland, *J. Med. Chem.*, **1996**, 39, 582 ; b) W. J. Smith III, J. S. Sawyer, *Heterocycles*, **1999**, 51, 157

pouvant exalter la nucléophilie de l'amidure de sodium dérivé du BPTTF, ne modifie en rien le résultat.

b. Via une N-arylation catalysée au cuivre

H. J. Cristau, M. Taillefer et al. ont décrit des réactions de N-arylations sous conditions douces, catalysées au cuivre<sup>72</sup>. Ils constatent en effet, que l'utilisation de ligands bidentates, comportant une fonction oxime, donne de bons résultats dans la formation de liaisons C-N ou C-O. Reprenant leurs conditions, un essai entre le pyrrole et la 4-iodopyridine, a été réalisé avec succès, donnant le composé **15** avec 65% de rendement (schéma 32).

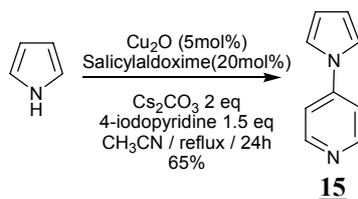


schéma 32

Les mêmes conditions ont alors été appliquées au BPTTF **8**, en vain (schéma 33).

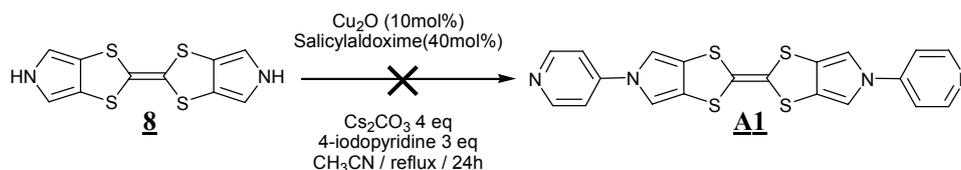


schéma 33

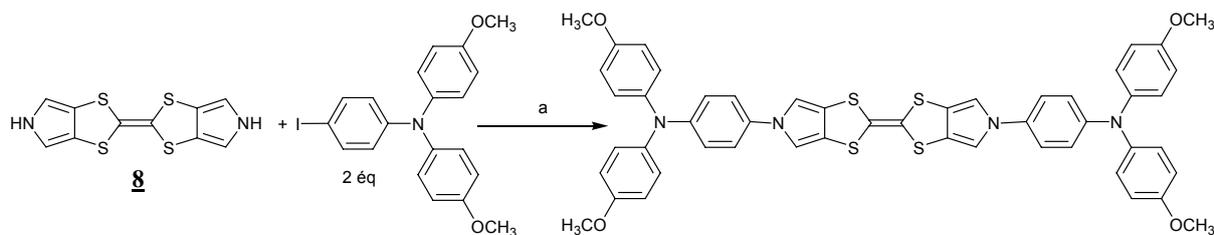
Très récemment H. Li et C. Lambert ont décrit la première N-arylation du BPTTF,<sup>73</sup> également catalysée au cuivre (schéma 34) mais utilisant un ligand diaminé : la trans-cyclohexanediamine. Ces conditions sont connues pour donner de bons résultats dans la formation de liaison C-N<sup>74</sup>.

<sup>71</sup> C. Wolf, G.E. Tumambac, C.N. Villalobos, *Synlett*, **2003**, 12, 1801

<sup>72</sup> H. J. Cristau, P. P. Cellier, J. F. Spindler, M. Taillefer, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5607

<sup>73</sup> H. Li, C. Lambert, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 1144

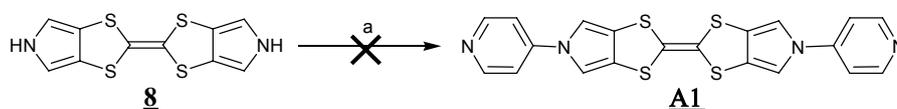
<sup>74</sup> a) J.C. Antilla, A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11684 ; b) J. C. Antilla, J. M. Baskin, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 5578



*a* : CuI, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, trans-cyclohexanediamine, dioxane, 110°C, 24h

#### schéma 34

Il nous a paru intéressant de reproduire ces conditions catalytiques en remplaçant le iodobenzène 4-substitué par la 4-iodopyridine (schéma 35). Malheureusement, même après 72 h, aucune transformation ne s'opère puisque l'on récupère quantitativement le BPTTF initialement introduit.



*a* : CuI, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, trans-cyclohexanediamine, dioxane, 110°C, 72h, 4-iodopyridine (2 éq)

#### schéma 35

Ces différents tests ne donnant pas le résultat escompté, l'emploi d'une autre voie synthétique est alors envisagé pour la synthèse de **A**.

### 3. Synthèse du modèle **A** à partir du TTF dialdéhyde diacétal **14**

La seconde voie étudiée porte sur l'utilisation du TTF-dialdéhyde-diacétal **14**<sup>69</sup> comme réactif de départ.

Le schéma 36 représente la voie imaginée pour la synthèse du modèle **A1**, qui s'inspire de la stratégie synthétique employée lors de la préparation du BPTTF **8**.

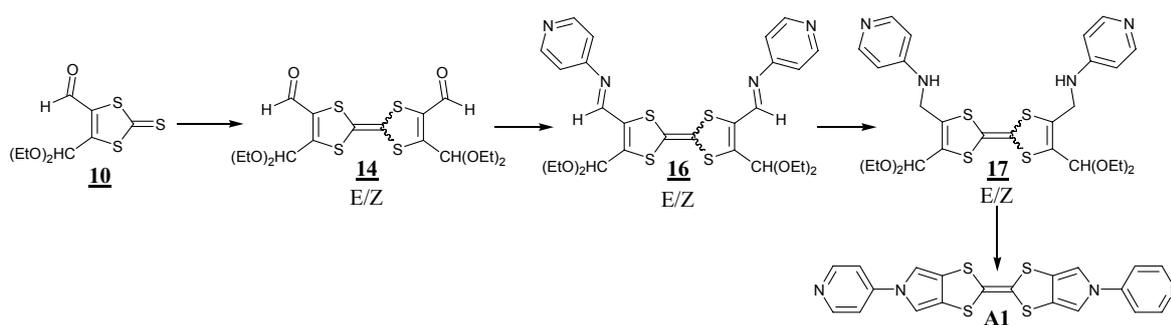
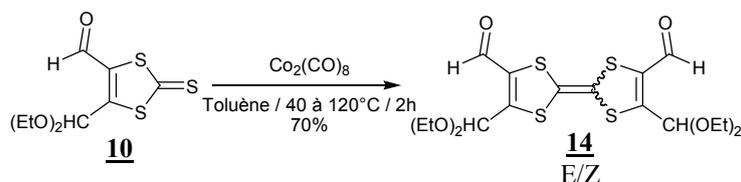


schéma 36 stratégie de synthèse envisagée à partir d'un système TTF préconstruit

La première étape consiste à former le TTF-dialdéhyde-diacétal **14**. Celui-ci est préparé par couplage désulfurant de la thione **10** en présence de dicobaltoctacarbonyle dans le toluène. Le composé **14** est obtenu sous la forme de deux isomères géométriques (E/Z) par rapport à la double liaison centrale du cœur TTF (schéma 37).



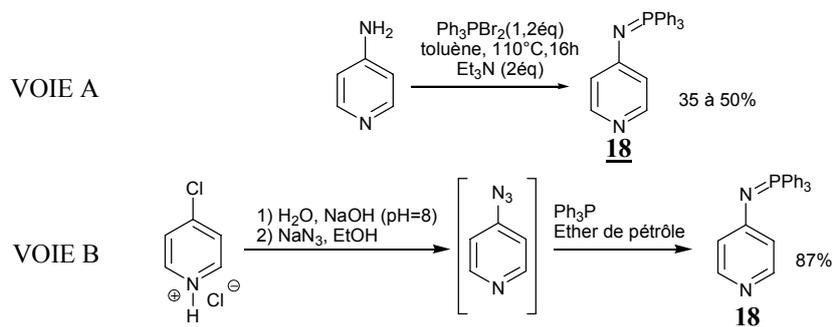
**schéma 37**

L'étape suivante réside dans la formation de la diimine **16**. Deux types de réactions ont été menés.

Dans un premier temps, le composé **16** est obtenu avec un rendement modeste de 30% par condensation de la 4-aminopyridine sur **14**, en présence de pipéridine et de tamis moléculaire dans le toluène à reflux<sup>75</sup> (schéma 39).

Par ailleurs, la formation de la fonction imine par réaction d'aza-Wittig a été largement décrite dans la littérature comme le rappelle une revue récente qui lui est consacrée<sup>76</sup>.

Dans ce contexte, afin de préparer le TTF **16** suivant une réaction d'aza-Wittig, nous avons préparé l'iminophosphorane **18**. Ce dernier peut être synthétisé selon une première voie (A)<sup>77</sup> par réaction du dibromure de triphénylphosphine ( $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$ ) sur la 4-aminopyridine, à reflux du toluène, en présence de triéthylamine (schéma 38). Nous avons constaté que le rendement de la réaction était à la fois médiocre (35-50%) et dépendant de la qualité du lot de  $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$  utilisé. En conséquence, nous avons mis au point une seconde voie (B) au départ du chlorure de 4-chloropyridinium. Ce sel est transformé en 4-azidopyridine par action d'azoture de sodium.<sup>78</sup> Cet intermédiaire est ensuite directement engagé dans une réaction de type Staudinger avec de la triphénylphosphine, ce qui procure l'ylure d'azote **18** souhaité. Par cette voie alternative, nous avons pu sensiblement améliorer le rendement en composé **18** (87% à partir du chlorure de 4-chloropyridinium) (schéma 38).



**schéma 38**

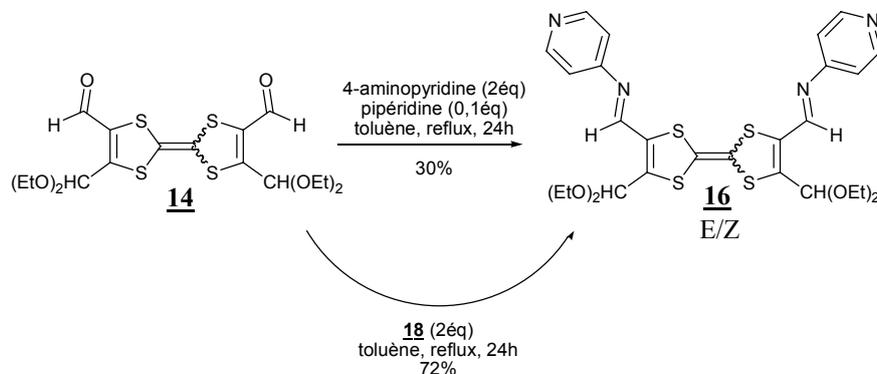
<sup>75</sup> J. Renault, J. C. Cartron, J. Berlot, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1968**, 5, 2123

<sup>76</sup> F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubalies, J. M. De los Santos, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 523

<sup>77</sup> Q. Zhang, C. Shi, H. R. Zhang, K. K. Wang, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7977

<sup>78</sup> G. L'abbé, L. Beenaerts, *Tetrahedron*, **1989**, 45, 749

Enfin la réaction d'aza-Wittig entreprise entre l'iminophosphorane **18** et le TTF **14** s'est avérée une stratégie adaptée, puisque dans ces conditions le TTF **16** est obtenu avec un rendement de 72% (schéma 39).



**schéma 39**

Quelque soit la méthode utilisée (condensation amine-aldéhyde ou réaction d'aza-Wittig), on obtient la diimine **16** sous la forme d'un mélange de deux isomères géométriques E/Z (au niveau de la double liaison centrale), les fonctions imines étant quant à elles systématiquement de configuration E (RMN-<sup>1</sup>H).

Le produit **16** est ensuite réduit quantitativement en diamine **17** (E/Z) par action de borohydrure de sodium dans un mélange THF/méthanol, à température ambiante (schéma 40). Malheureusement, l'usage d'Amberlyst<sup>®</sup> A15 dans le dichlorométhane, selon les conditions utilisées pour le passage **12a** à **13a** ne permet pas d'obtenir le composé **A1** souhaité mais seulement des produits de dégradations. D'autres conditions expérimentales de déprotection de la fonction aldéhyde ont été testées en vue de réaliser cette étape de cyclisation intramoléculaire (HCOOH/CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COCl/MeOH,<sup>79</sup> CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Magtrieve<sup>®</sup>,<sup>80</sup> CeCl<sub>3</sub>,<sup>81</sup> Ce(OTf)<sub>3</sub><sup>82</sup>), en vain. Ces échecs sont vraisemblablement à rapprocher de l'instabilité déjà décrite de dérivés du TTF porteurs de fonctions amine,<sup>83</sup> attribuable à un dopage protique du cœur TTF en milieu acide.<sup>84</sup>

<sup>79</sup> G. Delogu, D. Fabbri, *Tetrahedron : Asymmetry*, **1997**, 8, 759

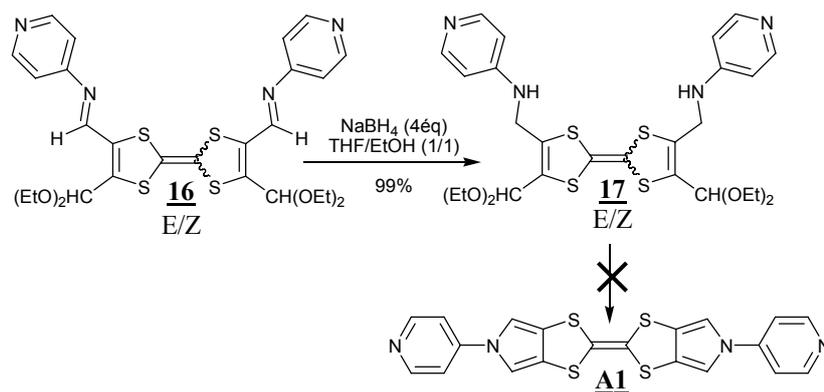
<sup>80</sup> K. Y. Ko, S. T. Park, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 6025

<sup>81</sup> E. Marcantoni, F. Nobili, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4183

<sup>82</sup> R. Dalpozzo, A. De Nino, L. Maiuolo, A. Procopio, A. Tagarelli, G. Sindona, G. Bartoli, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 9093

<sup>83</sup> J. M. Fabre, J. Garin, S. Uriel, *Tetrahedron*, **1994**, 48, 3983

<sup>84</sup> a) M. Giffard, P. Alonso, J. Garin, A. Gorgues, T. P. Nguyen, P. Richomme, A. Robert, J. Roncali, S. Uriel, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 298 ; b) M. Giffard, A. Gorgues, A. Riou, J. Roncali, P. Alonso, S. Uriel, J. Garin, T. P. Nguyen, *Synth. Metals*, **1995**, 70, 1133

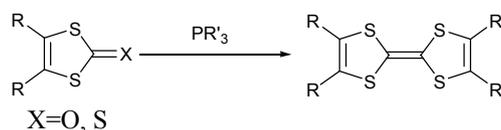


**schéma 40**

Au bilan, cette stratégie mettant en œuvre la construction préalable du cœur TTF s'est révélée infructueuse. Le couplage de 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones *N*-substituées, sur elles-mêmes, a alors été étudié.

#### 4. Via couplage de 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones *N*-substituées

La synthèse du modèle **A** peut également être envisagée par couplage des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones *N*-substituées sur elles-mêmes. En effet, différents agents de couplage de 1,3-dithiole-2-thione (ou one) en dérivés correspondant du TTF sont connus, et en particulier les agents du phosphore (III) comme les phosphites de trialkyles ou la triphénylphosphine (schéma 41).<sup>85</sup>



**schéma 41**

##### a. Synthèse des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones *N*-substituées

La stratégie qui est ici appliquée (schéma 42) s'inspire de la synthèse de **13a** (intermédiaire du BPTTF **8**) décrite précédemment.

<sup>85</sup> a) H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1412 ; b) M. G. Miles, J. S. Wager, J. D. Wilson, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2577

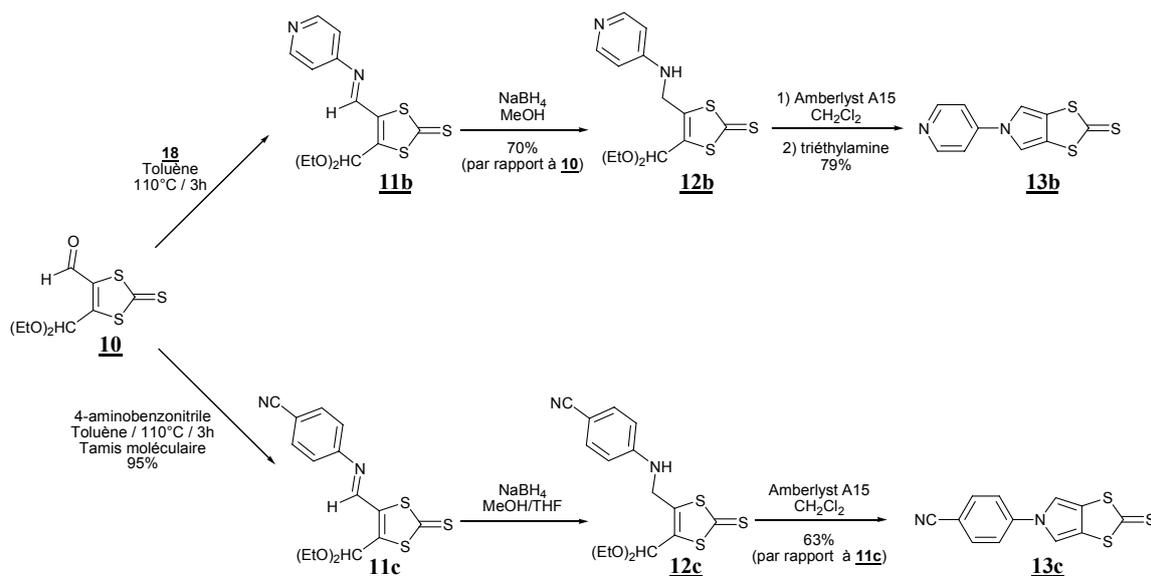


schéma 42

Le réactif de départ est la 1,3-dithiol-2-thione aldéhyde acétal **10**.<sup>69</sup> Par réaction d'aza-Wittig entre **10** et l'imino-phosphorane **18** ou par condensation avec la 4-aminobenzonitrile en présence de tamis moléculaire à reflux dans le toluène, les imines **11b** et **11c** sont respectivement obtenues. Les amines **12b** et **12c** sont ensuite formées par réduction à l'aide de borohydrure de sodium respectivement dans le méthanol ou dans un mélange THF/méthanol. La dernière étape permet de récupérer les thiones cyclisées **13b** et **13c** selon la même succession d'étapes que celles décrites auparavant dans le cas de **13a** (déprotection de la fonction acétal, cyclisation et déshydratation), par emploi de résine Amberlyst<sup>®</sup> A15 dans le dichlorométhane. Il est à noter qu'il est nécessaire d'ajouter de la triéthylamine au milieu réactionnel en fin de réaction, afin de dessorber la thione **13b** restant accrochée à la résine. Au final les thiones **13b** et **13c** sont synthétisées en trois jours au plus, avec des rendements globaux respectifs de 55% et 59% (par rapport à **10**).

#### b. Généralisation de la synthèse de 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones *N*-substituées

La préparation d'autres 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione **13** substituées par différents groupements aryles est réalisée afin de généraliser cette méthode (schéma 43).

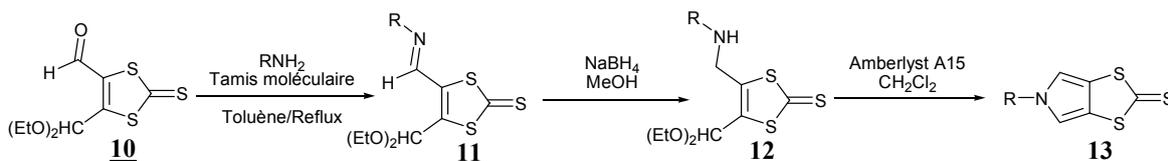


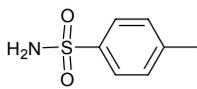
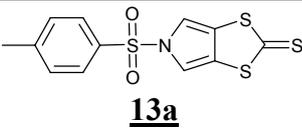
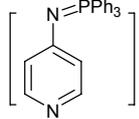
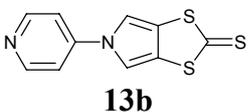
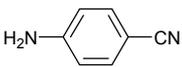
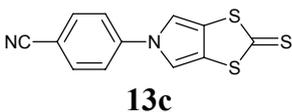
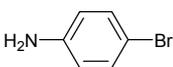
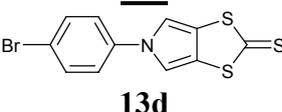
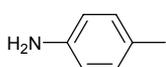
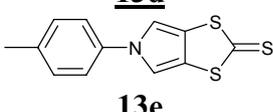
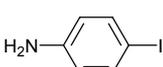
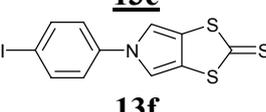
schéma 43

Les synthèses de ces thiones s'opèrent toujours selon la même suite de réactions, à savoir :

- formation d'une imine par condensation d'une arylamine sur **10** en présence de tamis moléculaire 4Å ;
- réduction de l'imine en amine par NaBH<sub>4</sub> ;
- cyclisation à l'aide d'Amberlyst<sup>®</sup> A15.

Le tableau 3 résume les différents résultats obtenus.

Tableau 3

Amine	Thione <b>13</b>	Rdt global (produit isolé) (en %, à partir de <b>10</b> )
	 <b>13a</b>	52
 Aza-Wittig	 <b>13b</b>	55
	 <b>13c</b>	59
	 <b>13d</b>	37
	 <b>13e</b>	66
	 <b>13f</b>	34

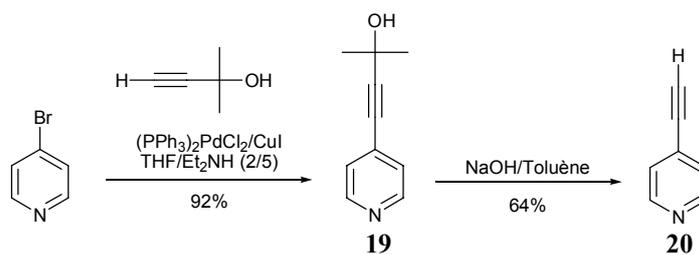
A l'issu de cette étude, on dispose de deux intermédiaires clés (**13b** et **13c**) pour mener à bien notre projet, puisqu'ils comportent chacun un site coordinant (groupements pyridyle et *p*-cyanophényle).

Le composé **13f** a aussi attiré fortement notre attention par le potentiel qu'il offre comme réactif dans des réactions de couplage de type Sonogashira.<sup>86</sup> Nous avons ainsi préparé le 4-pyridylacétylène **20** au départ de 4-bromopyridine en deux étapes selon le mode opératoire décrit<sup>87</sup> (schéma 44). Un couplage de type Sonogashira entre la 4-bromopyridine et le 2-

<sup>86</sup> R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874

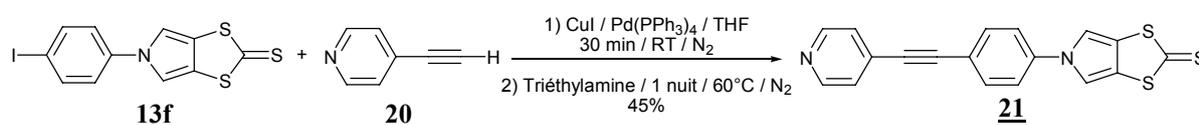
<sup>87</sup> L. Yu, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7402

méthylbut-3-yn-2-ol aboutit au dérivé **19**. Celui-ci fournit ensuite le composé acétylénique **20** par action d'hydroxyde de sodium dans le toluène.



#### schéma 44

Par réaction de couplage de Sonogashira entre la 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione **13f** et le composé **20**, le dérivé **21** a alors été synthétisé avec 45% de rendement (schéma 45).



#### schéma 45

On peut enfin noter que parallèlement à ce travail, la synthèse du composé **13f** a été très récemment décrite<sup>88</sup> à partir du dérivé bis(bromométhyl) **3**, selon une stratégie identique à celle détaillée dans le schéma 25, cette stratégie ayant également été appliquée à la synthèse de l'analogue chloré.<sup>89</sup>

Plusieurs de ces 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones ont pu être cristallisées. Les monocristaux obtenus ont été étudiés par diffraction de rayons X. Le paragraphe qui suit résume ces résultats.

#### c. Structures RX des hétérocycles **12b**, **13b**, **13c**, **13d**

Les données cristallographiques des thiones **12b**, **13b-d**, sont rassemblées dans le tableau 4 (voir compléments en annexe).

Le dérivé **12b** cristallise sous la forme d'aiguilles jaunes dans le groupe d'espace monoclinique (P 2<sub>1</sub>/n), et une vue ORTEP en est proposée en figure 22. Les deux plans définis par le groupement pyridyle et le motif 1,3-dithiol-2-thione sont quasiment orthogonaux ( $C_3C_2S_2C_1S_3^{\wedge}N_2C_8C_9C_5C_6C_7$ )=84.13(6)°, ce qui le distingue des thiones **13b-d**.

<sup>88</sup> S. Nygaard, K. C. F. Leung, I. Aprahamian, T. Ikeda, S. Saha, B. W. Laursen, S.Y. Kim, S. W. Hansen, P. C. Stein, A. H. Flood, J. F. Stoddart, J. O. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 960

<sup>89</sup> Y. Bingzhu, Y. Yonghua, C. Zhiqi, I. Kimiaki, *Heterocycles*, **2004**, 63, 1577

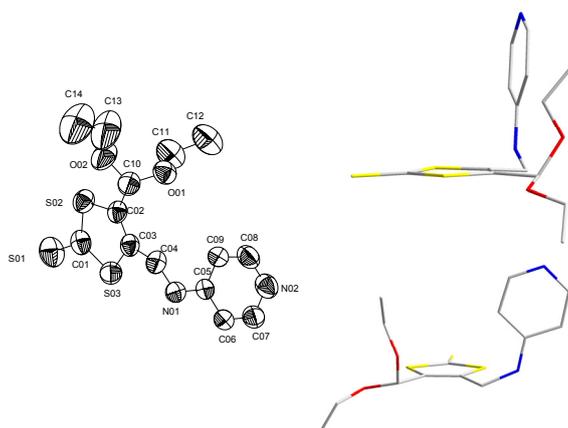


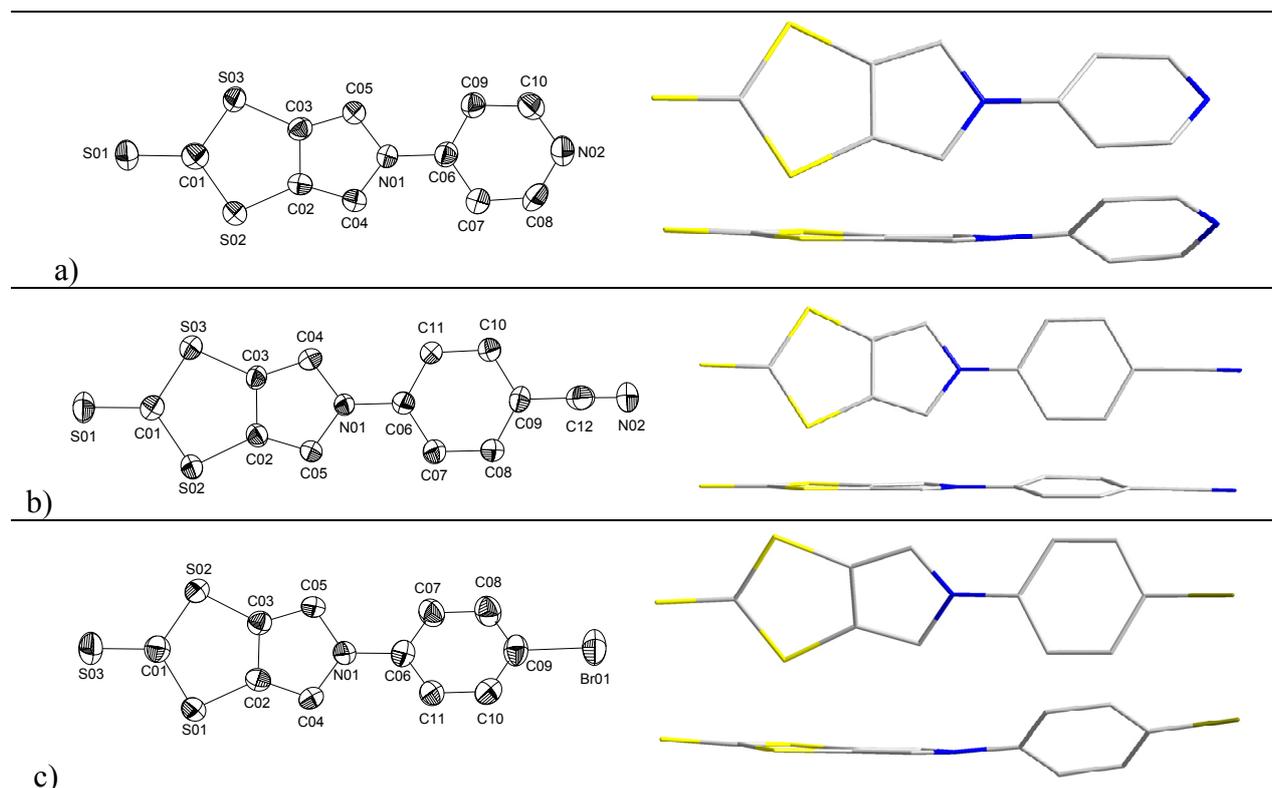
Figure 24 structure de la thione **12b** (les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés)

Tableau 4 données cristallographiques des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones **12b**, **13b-d**

Composé	<b>12b</b>	<b>13b</b>	<b>13c</b>	<b>13d</b>	
Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> BrNS <sub>3</sub>	
Morphologie/couleur	aiguille/jaune	plaquette/orange	Plaquette/jaune	aiguille/jaune	
Système cristallin	Monoclinique	monoclinique	monoclinique	Orthorhombique	
Groupe d'espace	P21/n	P21	P1 21/n 1	P21 21 21	
Paramètres de maille	A (Å)	9.090(10)	3.8595(7)	7.7320(4)	3.9292(3)
	B (Å)	18.974(2)	10.7020(10)	11.8887(2)	9.9711(8)
	C (Å)	10.2690(10)	12.760(2)	12.5690(4)	30.306(2)
	α	90	90	90	90
	β	104.970(10)	98.03(2)	90.796(4)	90
	γ	90	90	90	90
Volume	1711.0(3)	521.88(13)	1155.27(7)	1187.34(15)	
Z	4	2	4	4	
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement	3335	1905	2507	2293	
Nombre de paramètres affinés	224	160	178	169	
Fiabilité	R	0.0362	0.0332	0.0561	0.0361
	R <sub>w</sub>	0.0818	0.0794	0.1103	0.0827
	G.O.F	0.862	1.076	1.065	1.017

Les structures RX des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones **13b-d** sont présentées en figure 25. Ces dérivés, dont la géométrie préfigure celle des ligands cibles de modèles **A** ou **B** présentent bien évidemment des structures globalement identiques, mais aussi quelques variations. Celles-ci concernent principalement l'angle de rotation autour de la liaison N<sub>(pyrrrole)</sub>-C<sub>(Ar)</sub>, entre les deux fragments aromatiques. Ainsi dans le cas de **13c**, les plans moyens de ces derniers, définis par les atomes (N<sub>1</sub>C<sub>5</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C<sub>1</sub>S<sub>3</sub>C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>) d'une part, et (C<sub>6</sub>C<sub>7</sub>C<sub>8</sub>C<sub>9</sub>C<sub>10</sub>C<sub>11</sub>) d'autre part, dévient de seulement 8.17(8)° pour **13c**. Ce même angle de rotation atteint 32.8(1)°

( $N_1C_5C_3S_3C_1S_2C_2C_4$  et  $C_6C_7C_8N_2C_{10}C_9$ ) pour **13b** et  $38.5(1)^\circ$  pour **13d**. Outre cette rotation, on note une torsion plus ou moins marquée des hétérocycles de part et d'autre de la jonction N-C. Ainsi, pour **13c** les axes  $C_1-N_1$  et  $C_6-C_9$  sont quasi colinéaires ( $\theta' = 1.4(1)^\circ$ ) alors que ce même angle atteint  $9.6(1)^\circ$  pour **13d**. La valeur de  $\theta'$  dans le cas de **13b** s'avère intermédiaire ( $\theta' = 5.1(1)^\circ$  ;  $C_1-N_1$  vs ( $C_6-N_2$ )).



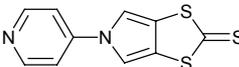
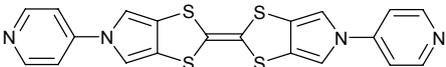
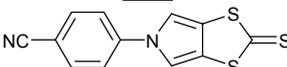
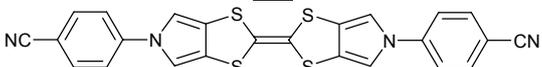
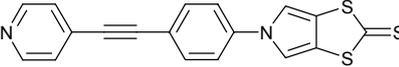
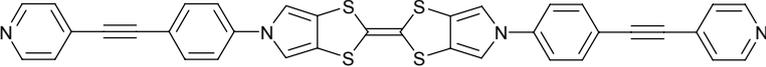
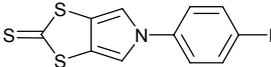
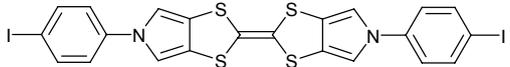
**Figure 25** structure RX 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones a) **13b** ; b) **13c** ; c) **13d** (les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés)

#### d. Synthèse des BPTTF *N,N'*-disubstitués **A1**, **A2**, **A3**, **A4**

##### i. *Via* couplage désulfurant des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones

Les différents dérivés *N,N'*-disubstitués du BPTTF (**A1**, **A2**, **A3**, **A4**) sont formés par couplage désulfurant des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione correspondantes (respectivement **13b**, **13c**, **21**, **13f**) sur elles-mêmes, par chauffage à reflux dans le phosphite de triméthyle. Les produits de couplage **A1-A4** précipitent dans le milieu au cours de la réaction et sont ensuite isolés par filtration. Le tableau 5 résume les résultats obtenus lors de ces couplages.

Tableau 5

Thione	TTF	Rdt (%)
 <p><b>13b</b></p>	 <p><b>A1</b></p>	26
 <p><b>13c</b></p>	 <p><b>A2</b></p>	23
 <p><b>21</b></p>	 <p><b>A3</b></p>	13
 <p><b>13f</b></p>	 <p><b>A4</b></p>	14

Il est important de souligner que ces espèces sont insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels (seuls les composés **A3** et **A4** sont légèrement solubles dans le DMSO à 120°C). En conséquence, ces composés n'ont pu être caractérisés que par spectrométrie de masse et spectroscopie IR.

La structure de **A1** a pu toutefois être validée indirectement par RMN-<sup>1</sup>H (Figure 26), par ajout de BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O à une suspension du dérivé bipyridyle dans le DMSO-d<sub>6</sub>. La complexation des unités pyridyles par les groupements trifluoroborane a pour effet de solubiliser le ligand **A1** (schéma 46). Comme attendu nous n'observons que trois signaux : deux doublets à 8.83 ppm et 8.09 ppm (système AA' BB') correspondant aux protons des motifs pyridines et un singulet à 7.91 ppm pour les protons de la partie pyrrole (Figure 26).

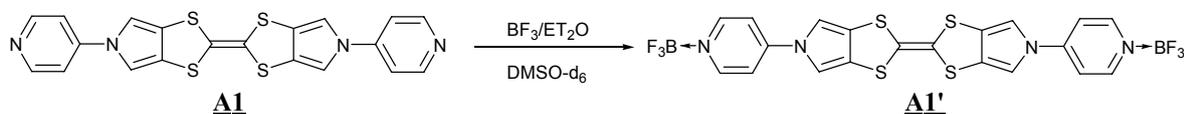


schéma 46

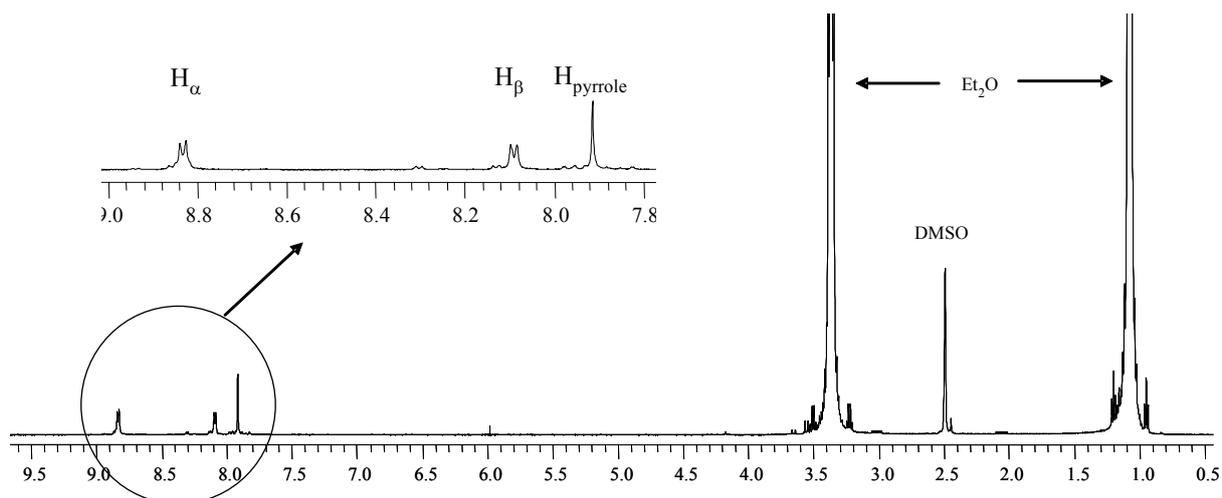


Figure 26 spectre RMN-<sup>1</sup>H de **A1'** dans le DMSO-d<sub>6</sub>

En vue de synthétiser **A1** d'autres agents de couplages ont été testés : l'emploi de phosphite de triéthyle conduit également à la formation de **A1** mais avec des rendements inférieurs (10-16%), et l'utilisation de phosphite de triphényle ou de triphénylphosphine ne donne aucun résultat.

Les rendements inférieurs obtenus lors de l'utilisation du phosphite de triéthyle, s'expliquent par la formation systématique de sous-produits que sont le phosphonate **22** (15%) et un produit d'ouverture inattendu de l'hétérocycle soufré pouvant correspondre à la structure **23** (30%), qui ont pu être isolés et caractérisés (schéma 47).

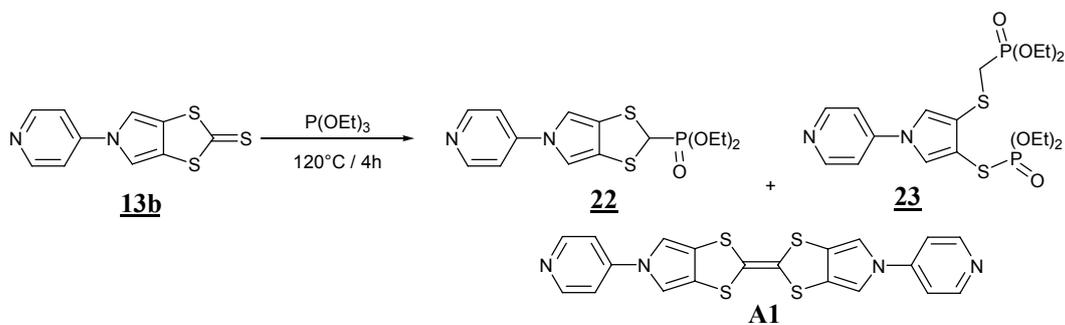
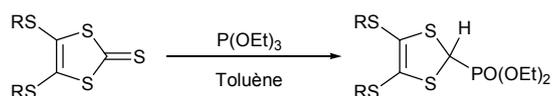


schéma 47

Concernant **22**, l'obtention de phosphonates au départ de 1,3-dithiole-2-thiones-4,5-dialkylsulfanyles traitées par P(OEt)<sub>3</sub> en milieu dilué a déjà été observée dans la littérature<sup>90</sup> (schéma 48).

<sup>90</sup> a) R. P. Roland, J. D. Kilburn, T. G. Ryan, *Synthesis*, **1994**, 195 ; b) M. Wagner, M. Pink, R. M. Olk, *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the related elements*, **1996**, 116, 283



**schéma 48**

Cette réaction constitue un accès efficace à des phosphonates à fort potentiel synthétique, pouvant par exemple être engagés dans des réactions d'oléfinations de type Wittig-Horner par traitement basique. L'obtention de **22** a été mise à profit comme nous le détaillerons plus tard (Cf. Partie 1, Chap. 2 §II4e), pour la synthèse de chromophores donneur-accepteurs (D- $\pi$ -A)

ii. *Via* déprotonation des sels de dithiolylium

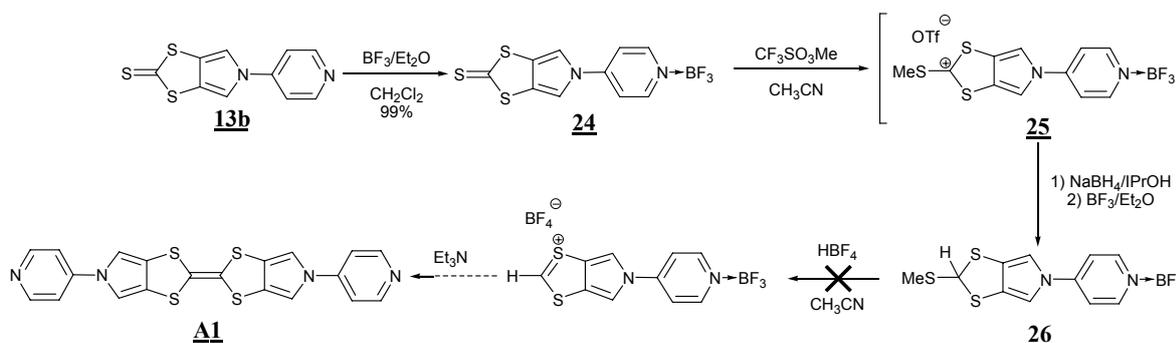
La synthèse de dérivés du TTF peut également être réalisée selon une autre procédure, basée sur l'utilisation de sels de dithiolylium.<sup>91</sup> Par cette méthode, l'accès aux TTF substitués est effectué par déprotonation en présence de triéthylamine<sup>58, 92</sup> (schéma 49).



**schéma 49**

Souhaitant améliorer les rendements de formation des composés **A1** et **A2**, cette stratégie a alors été examinée.

–Synthèse de **A1** à partir du sel de méthylsulfanyldithiolylium **25**



**schéma 50**

La première étape de cette stratégie consiste à protéger l'azote de la pyridine de **13b** par  $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$  (accès à **24**), afin d'éviter la formation du sel de pyridinium lors de la méthylation ultérieure. Le sel **25** est ensuite obtenu par méthylation du dérivé protégé **24**, à l'aide de

<sup>91</sup> F. Wudl, M. L. Kaplan, *J. Org. Chem.*, **1974**, *39*, 3608

<sup>92</sup> H. Prinzbach, H. Berger, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, *4*, 435

trifluorométhanesulfonate de méthyle, en vingt quatre heures dans l'acétonitrile. De stabilité modérée, ce sel est directement engagé dans les étapes de réduction/protection suivantes afin de synthétiser le produit **26**, par réaction successive de borohydrure de sodium et de  $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$  (Rdt=65% par rapport à **24**). En effet, le groupement  $\text{BF}_3$  est clivé en milieu réducteur alcoolique. Malheureusement, le traitement du composé **26** par  $\text{HBF}_4$  ne donne pas accès au fluoroborate de 1,3-dithiolylium correspondant. De ce fait, la synthèse du composé **A1** n'a pas pu être menée à son terme par cette méthode.

–Synthèse de **A2** à partir du sel de méthylsulfanyldithiolylium **27**

Suivant la même stratégie, nous avons parallèlement tenté de synthétiser le ligand **A2**. Là encore, la synthèse s'est soldée par un échec. Toutefois, dans ce cas le sel de méthylsulfanyldithiolylium **27** a pu être isolé avec un rendement de 95% et caractérisé (schéma 51).

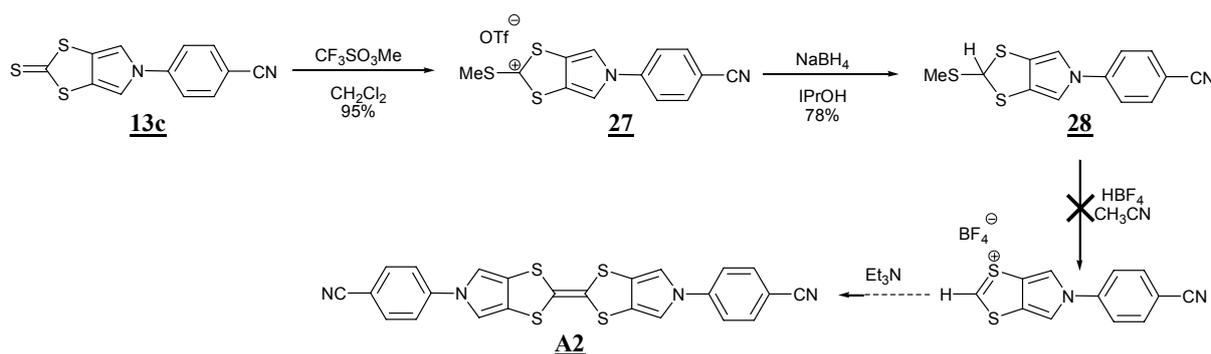
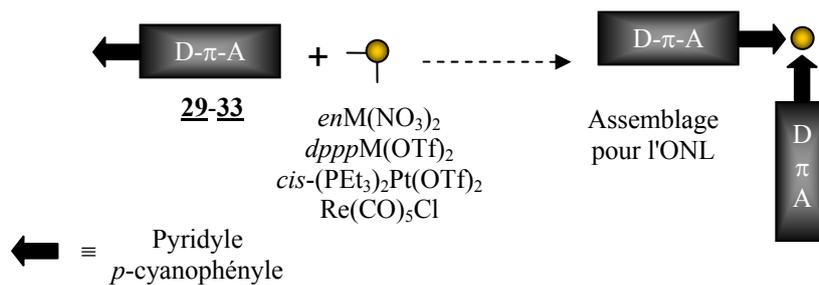


schéma 51

e. Synthèse de systèmes D- $\pi$ -A

Comme évoqué auparavant, nous avons exploité l'accès au phosphonate **22** ainsi qu'aux intermédiaires réactionnels **25** et **27** pour la synthèse d'assemblages donneur-accepteurs (D- $\pi$ -A). Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le groupe du Pr. J. Garín (Université de Zaragoza, Espagne), au travers d'un stage effectué à Angers par Miguel-Angel Cerdan (doctorant). Le projet consiste à synthétiser dans un premier temps des chromophores de type D- $\pi$ -A, porteurs de groupements coordinants, puis de comparer leurs propriétés ONL de second ordre, à celles des complexes métalliques associant deux ou plus chromophores (schéma 52).

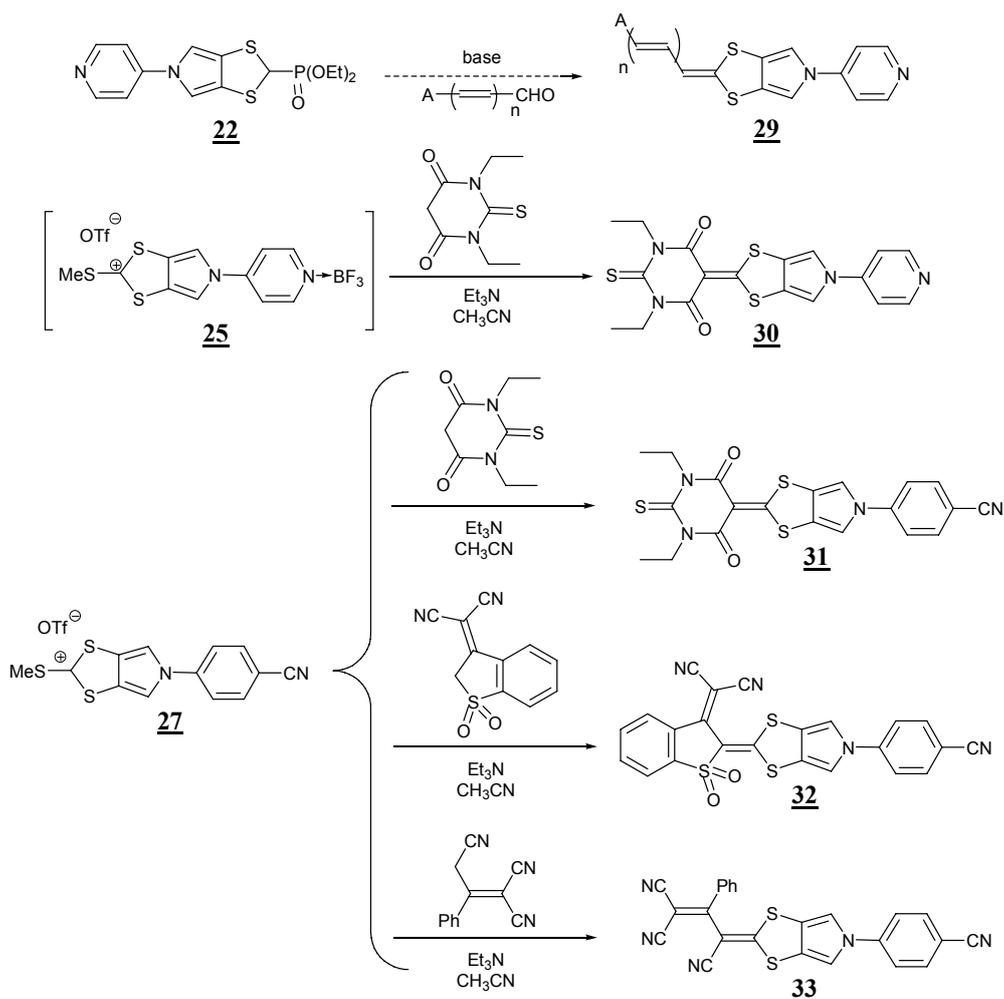


**schéma 52**

Ainsi différents groupements accepteurs A (thiobarbiturate, groupement dicyanovinyle, ...) ont été associés au motif donneur (D) 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole, qui véhicule par ailleurs une unité coordinante (pyridyle ou *p*-cyanophényle).

Les systèmes D- $\pi$ -A **30-33** ont pu ainsi être préparés par réaction entre les différents accepteurs et les sels de dithiolylium **25** ou **27** en présence de triéthylamine (schéma 53).

A noter que les potentialités offertes par **22** dans la construction des dérivés **29** sont en cours de développement à l'université de Zaragoza (thèse de Miguel Angel Cerdan).



**schéma 53** système D- $\pi$ -A porteurs de groupements coordinants

### III. Construction du modèle **B** : dérivés *N*-substitués du 4,5-diméthylsulfanyl monopyrroloTTF (MeS)<sub>2</sub>MPTTF

Ce modèle s'articule autour du squelette de base monopyrroloTTF (MPTTF). Ce composé a connu des développements considérables ces dernières années.<sup>62, 64</sup> Un tel système substitué par un seul groupement coordinant ne permettra pas, bien sûr, d'atteindre des métallacycles, mais constituera un modèle unitaire intéressant vers l'obtention de dimères électroactifs géométriquement contrôlés dérivés du TTF.

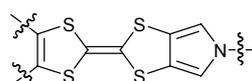


schéma 54 structure du squelette MPTTF

#### 1. Schéma rétrosynthétique

La stratégie envisagée pour atteindre les 4,5-diméthylsulfanylMPTTF ((MeS)<sub>2</sub>MPTTF) cibles, repose sur la construction du motif MPTTF par couplage dissymétrique entre une 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one **13'**, portant le groupe coordinant R, et la 4,5-diméthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione **35** (schéma 55)

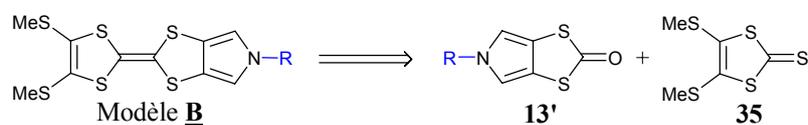


schéma 55

Ce choix dans les réactifs de départ du couplage dissymétrique (plutôt que l'inverse qui verrait le dérivé thioxo **13b** (ou **13c**) réagir avec la 4,5-diméthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-one) est privilégié par analogie aux résultats observés par le groupe danois dans le cas de la synthèse du composé parent (MeS)<sub>2</sub>MPTTF, pour lequel la meilleure combinaison s'appuie la réaction entre **6** et **35** (schéma 56).<sup>64a</sup>

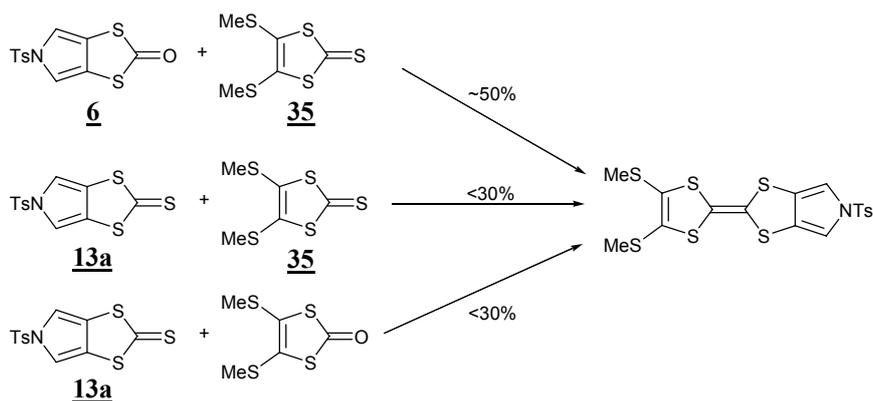


schéma 56 synthèse de (MeS)<sub>2</sub>MPTTF<sup>64a</sup>

## 2. Synthèse des précurseurs

### a. Synthèse de la 4,5-diméthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione **35**

La synthèse de **35** nécessite la préparation préalable du bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio) zincate de tétraéthylammonium **34** (zincate)<sup>93</sup>. La thione **35** est alors préparée en une étape, par alkylation du zincate **34** par un excès de iodométhane dans l'acétone<sup>93</sup> (schéma 57).

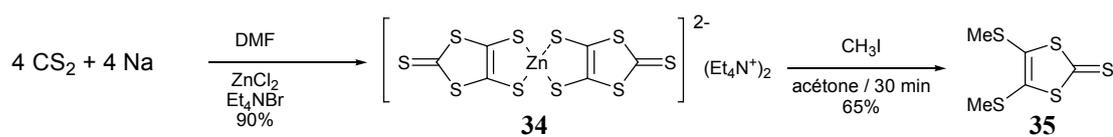
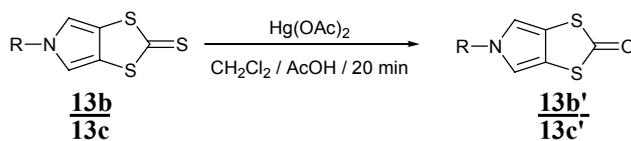


schéma 57

### b. Synthèse des 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-ones *N*-substitués **13b'** et **13c'**

Les 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thiones *N*-substitués **13b** et **13c** sont traités par un excès d'acétate mercurique dans un mélange dichlorométhane/acide acétique, pour former respectivement les produits de transchalcogénéation **13b'** et **13c'** (schéma 58).



**13b'** : R = pyridyle, Rdt=10% ; **13c'** : R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN, Rdt=54%

schéma 58

Les rendements s'avèrent systématiquement médiocres, en particulier pour la transformation **13b** → **13b'**. Ce résultat s'explique vraisemblablement par une coordination compétitive du mercure (II) par le motif pyridyle. Une modification de la séquence réactionnelle est alors

<sup>93</sup> a) G. Steimecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur*, **1979**, 7, 49 ; b) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1998**, 1615

opérée. La réaction de transchalcogénéation est effectuée en amont dès le composé aldéhyde acétal **10**. Le rendement de transchalcogénéation (**10**→**10'**) s'avère alors quantitatif.

On applique, ensuite, la même séquence réactionnelle que celle employée pour la synthèse de la thione **13b**, soit :

- une réaction d'aza-Wittig dans le toluène à reflux entre **13'** et **17**, qui conduit à l'imine **11b'** ;
- la réduction de cette imine dans le méthanol par NaBH<sub>4</sub> qui produit **12b'** ;
- enfin **13b'** est obtenu par action de résine Amberlyst<sup>®</sup> A15, dans le dichlorométhane (schéma 59).

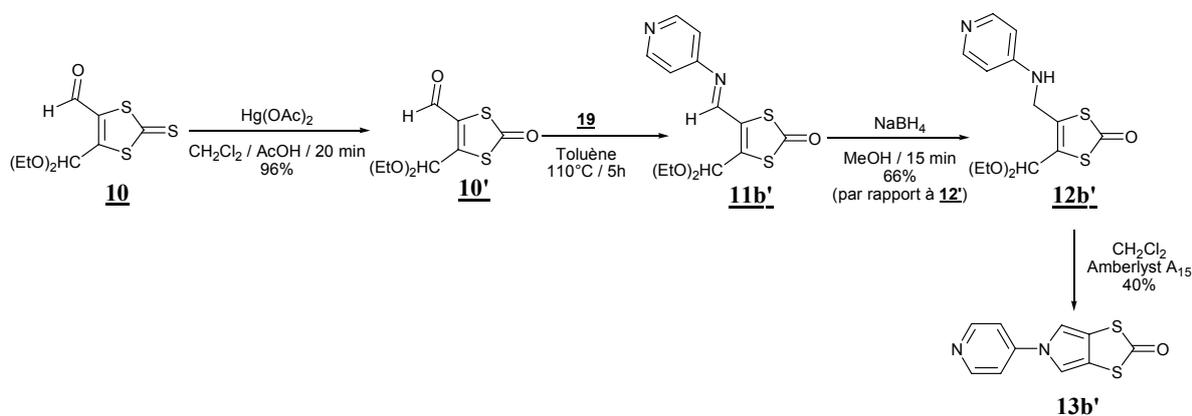
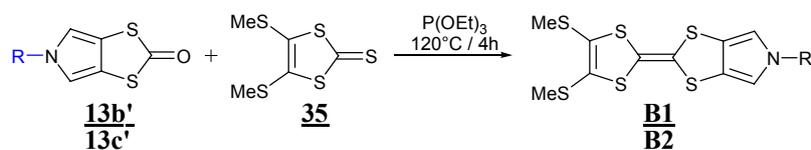


schéma 59

### 3. Synthèse de **B1** et **B2**

Les couplages dissymétriques, dans le phosphite de triéthyle à chaud, entre **35** et les 1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-ones *N*-substitués **13b'** ou **13c'** permettent d'atteindre respectivement **B1** ou **B2**.



**B1** : R = pyridyle, Rdt=27% ; **B2** : R=*p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN, Rdt = 25%

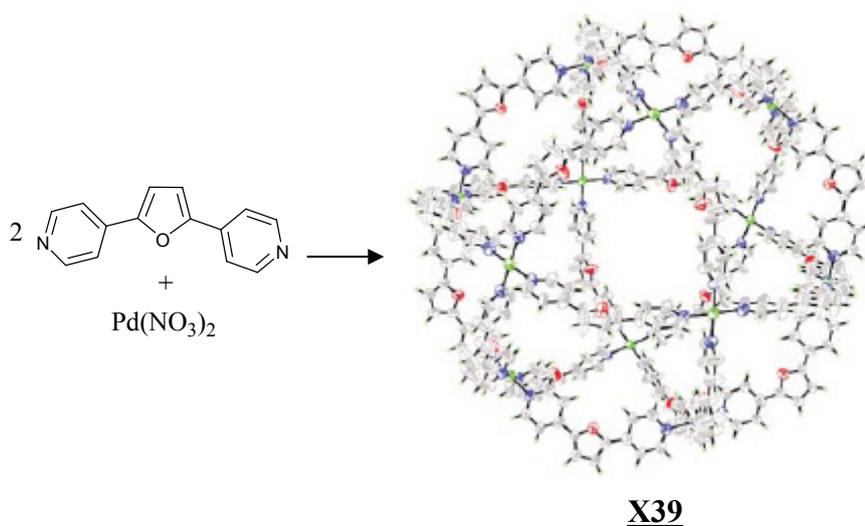
schéma 60

Les rendements s'avèrent raisonnables pour des couplages dissymétriques si l'on considère qu'ils sont alors en compétition avec les couplages symétriques des réactifs de départ sur eux-mêmes.

Contrairement à leurs analogues symétriques **A1** et **A2**, ces ligands monotopiques **B1** et **B2** s'avèrent suffisamment solubles pour être caractérisés, entre autres, par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H.

#### IV. Construction du modèle **C**

Le modèle **C** incorporant deux sites coordinants ouvre donc de multiples possibilités vers la construction de métallacycles ou cages. Comme **A**, il ne peut donner lieu aux réactions limitantes d'isomérisation rencontrées dans les autres dérivés du TTF. Enfin, il se distingue de **A** par une symétrie ( $C_{2h}$ ) où les deux directions coordinantes ne sont pas colinéaires, offrant ainsi de nouvelles perspectives vers des géométries à haute dimensionnalité comme l'a montré Fujita *et al* dans de récents travaux.<sup>94</sup> Ainsi, les auteurs présentent la synthèse d'une sphère auto-assemblée **X39** par association de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec le 2,2'-di(pyridyn-4-yl)furane introduits dans des rapports stochiométriques 1/2 (Figure 27).



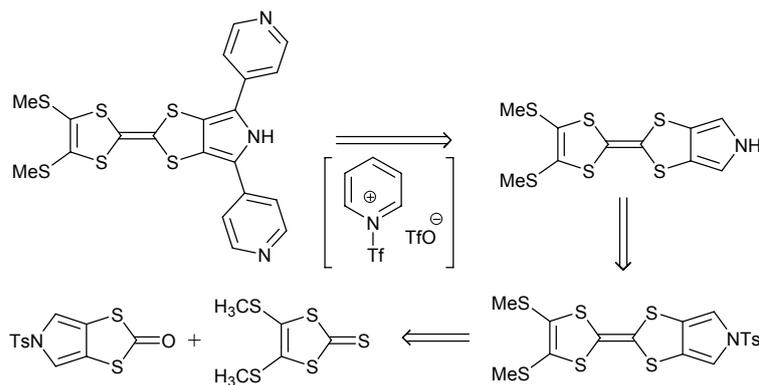
**Figure 27** structure X de **X39** issu de l'association de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec le 2,2'-di(pyridyn-4-yl)furane<sup>94</sup>

##### 1. Schéma rétrosynthétique

Le modèle **C** peut a priori être synthétisé selon le schéma rétrosynthétique suivant :

---

<sup>94</sup> M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5621

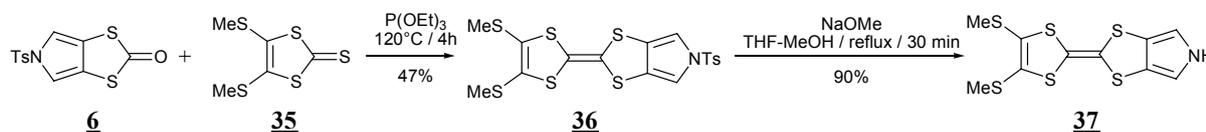


**schéma 61**

Cette stratégie repose sur la préparation initiale du 4,5-diméthylsulfanylmonopyrroloTTF ( $(\text{MeS})_2\text{MPTTF}$ ).<sup>64</sup> Sa double fonctionnalisation (sur les positions 2, 2' de l'unité pyrrole) peut alors être réalisée par réaction de substitution électrophile sur une pyridine activée, en s'inspirant d'une méthodologie récemment développée par E.J. Corey et Y. Tian.<sup>95</sup>

### 2. Synthèse du $(\text{MeS})_2\text{MPTTF}$ **37**

La synthèse de **37** est décrite.<sup>64</sup> Le composé **36** est obtenu par couplage dans le phosphite de triéthyle à chaud, de la thione **35** avec le dérivé tosylé **6**. La déprotection de **36**, par du méthanolate de sodium, procure le 4,5-diméthylsulfanylmonopyrrolo-TTF **37** (schéma 62).



**schéma 62**

### 3. Fonctionnalisation du $(\text{MeS})_2\text{MPTTF}$ **37** par des groupements pyridyles

L'action de la pyridine activée par *N*-trifluorométhylsulfonation à  $-30^\circ\text{C}$ , sur le monopyrroloTTF **37**, fournit le dérivé **38** avec un excellent rendement de 84% si l'on considère qu'il s'agit d'une double substitution. Finalement, l'emploi d'un large excès de tert-butanolate de potassium sur **38**, dans le méthanol, donne par déprotonation le modèle **C1** voulu (schéma 63).

<sup>95</sup> E. J. Corey, Y. Tian, *Org. Lett.*, **2005**, 7(24), 5535

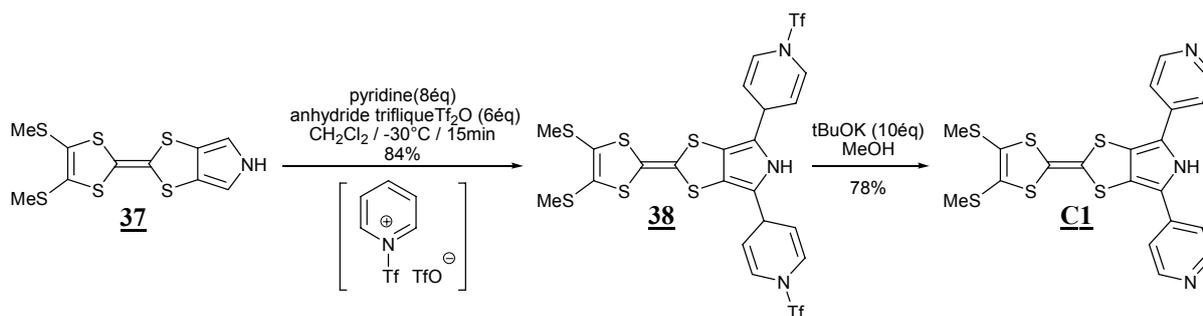


schéma 63

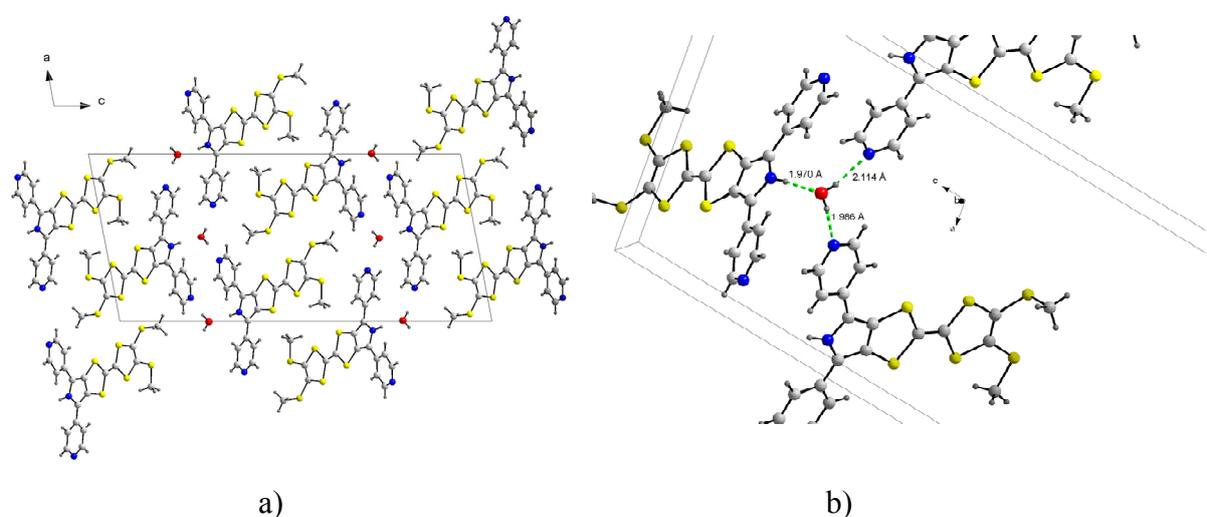
Ce dérivé soluble dans de nombreux solvants organiques, a pu être caractérisé par les méthodes spectroscopiques usuelles. La diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de **C1** dans le THF se traduit par la formation de deux types de monocristaux de couleurs différentes (plaquettes rouges et plaquettes jaunes). Une résolution cristalline par diffraction de rayons-X a pu être réalisée sur chacun d'eux. Les paramètres cristallographiques correspondants sont rassemblés dans le tableau 6 (complément en annexe). Ces deux structures se distinguent avant tout par leur composition, l'une d'entre elle (**C1**-H<sub>2</sub>O) incorporant une molécule d'eau par molécule de **C1**.

Tableau 6 données cristallographiques de **C1**-H<sub>2</sub>O et **C1**

Composé		<b>C1</b> -H <sub>2</sub> O	<b>C1</b>
Formule brute		C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S <sub>6</sub>
Morphologie/couleur		plaquette/rouge	plaquette/jaune
Système cristallin		monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace		P21/n	P1 21/c 1
Paramètres de maille	a (Å)	14.0150(10)	12.800(2)
	b (Å)	5.4489(5)	9.8960(10)
	c (Å)	30.219(2)	17.622(3)
	α	90	90
	β	104.480(7)	92.50(2)
	γ	90	90
Volume		2269.2(3)	2230.0(6)
Z		4	4
Nombre de réflexions utilisées dans l'affinement		5061	4340
Nombre de paramètres affinés		339	268
Fiabilité	R	0.0556	0.0614
	R <sub>w</sub>	0.0925	0.1419
	G.O.F	1.015	0.792

Dans le cas de la structure **C1**-H<sub>2</sub>O les molécules d'eau viennent s'intercaler en un réseau hydrophile selon le plan ab, entre les feuillettes de donneurs-π **C1**, eux-mêmes empilés selon l'axe b (Figure 28a). On note que cette molécule d'eau contribue à la cohésion de l'édifice

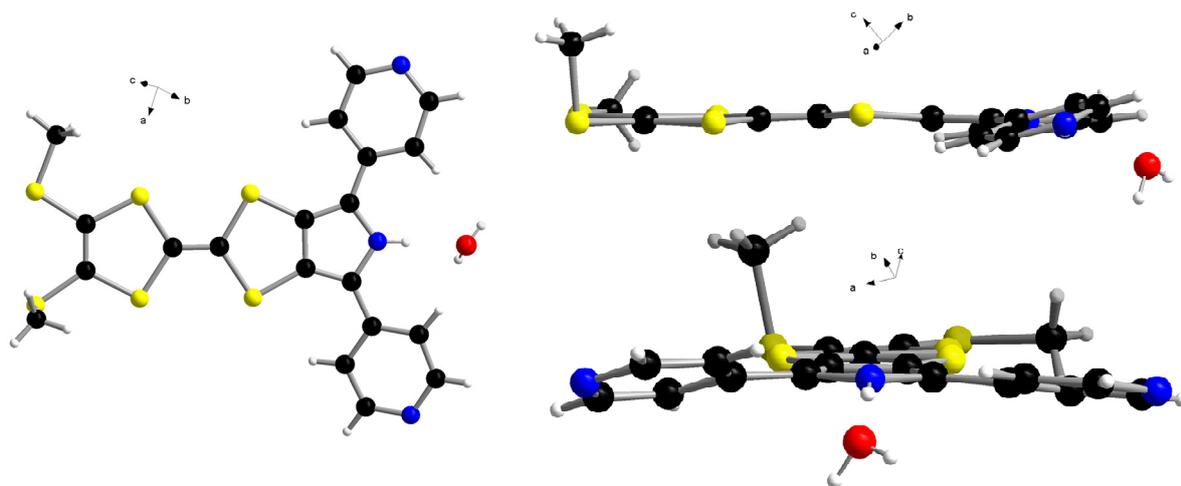
cristallin par établissement de trois liaisons-H simultanées avec trois ligands **C1** différents (Figure 28b). La première met en jeu l'atome d'hydrogène porté par l'azote du pyrrole ( $d(\text{H}_{(\text{NHpyrrole})}\dots\text{O})=1.97(3)\text{\AA}$ ) d'un premier motif **C1**, et les deux autres atomes d'azote des groupements pyridyles de deux motifs **C1** voisins ( $d(\text{N}_{(\text{pyridyle1})}\text{-H(1A)}_{(\text{H2O})})=1.99(6)\text{\AA}$  et  $d(\text{N}_{(\text{pyridyle2})}\text{-H(2A)}_{(\text{H2O})})=2.11(4)\text{\AA}$ ) (Figure 28b). Ces distances sont compatibles avec les données de la littérature.<sup>96</sup> On peut noter à ce sujet que la liaison N-H s'écarte du plan du pyrrole d'un angle de  $12^\circ$ , ce qui positionne l'atome d'hydrogène pratiquement dans l'axe N--O(H<sub>2</sub>O).



**Figure 28** a) structure RX de **C1**-H<sub>2</sub>O, empilement selon l'axe b ; b) réseau de liaisons-H au sein du cristal **C1**-H<sub>2</sub>O

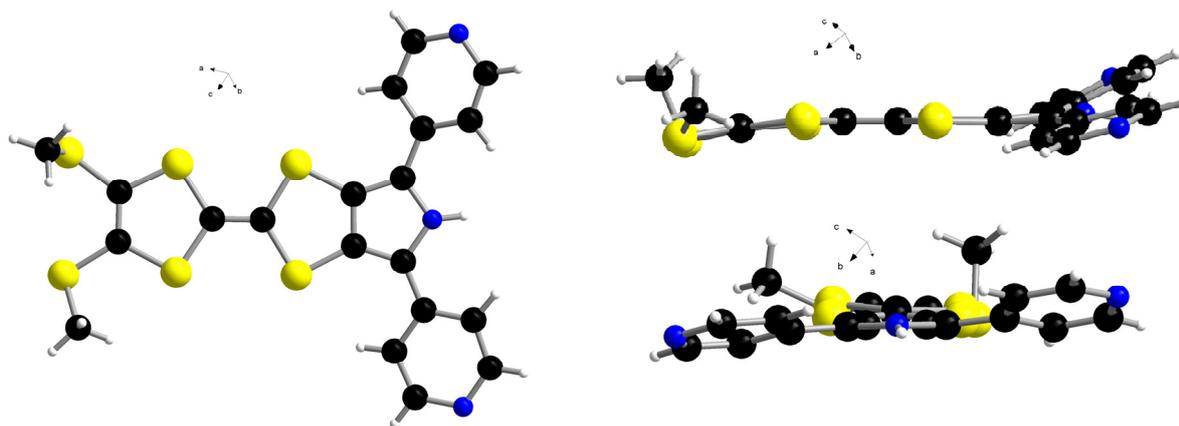
Le dérivé **C1** apparaît essentiellement plan dans sa partie pyrrolo-TTF (Figure 29). Ainsi les angles entre les plans moyens définis de part et d'autre du système C<sub>2</sub>S<sub>4</sub> central de l'unité MPTTF sont très faibles ( $\theta=5.11(2)^\circ$  - plans a(S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>S<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) et b(C<sub>8</sub>C<sub>7</sub>C<sub>9</sub>N<sub>1</sub>C<sub>10</sub>S<sub>1</sub>S<sub>2</sub>)) et  $\theta=3.04(1)^\circ$  entre les plans a et c(S<sub>3</sub>C<sub>3</sub>S<sub>5</sub>S<sub>6</sub>C<sub>4</sub>). Seuls les groupements méthylsulfanyles et pyridyles sortent du plan. Pour ces derniers, on observe une légère rotation autour des axes pyrrole-pyridine (respectivement  $9.91(9)^\circ$  et  $19.96(9)^\circ$ ). Enfin, l'angle entre les deux axes des groupements pyridyles est de  $136^\circ$ , observation à prendre en considération pour la construction d'édifices par auto-assemblage à l'aide de ce ligand ditopique.

<sup>96</sup> T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3697



**Figure 29** structure moléculaire de C1-H<sub>2</sub>O dans le cristal

L'organisation obtenue à partir des cristaux de C1 (sans H<sub>2</sub>O) s'avère différente, avec un arrangement tête bêche dans le plan ac. En l'absence d'eau, la structuration est cette fois gouvernée par l'établissement de liaisons-H entre le N-H du motif pyrrole et un atome d'azote d'un groupement pyridyle voisin ( $d_{\text{N-H}}=2.1(1)\text{\AA}$ ) (Figure 31). Il en résulte comme dans le cas de C1-H<sub>2</sub>O, une liaison N-H hors du plan pyrrole, avec à nouveau un angle de 12°. La structure du motif unitaire C1 apparaît très similaire à celle de C1-H<sub>2</sub>O (Figure 30). La molécule est globalement plane, avec des angles de torsion de 1.67(7)° entre les plans a et b et de 7.97(6)° entre a et c. Les deux plans pyridyles sont à nouveau hors du plan moyen du pyrrole, avec des angles de rotation de 13.5(2)° et 20.4(2)° autour de C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> et C<sub>15</sub> et C<sub>16</sub>.



**Figure 30** structure moléculaire de C1 dans le cristal

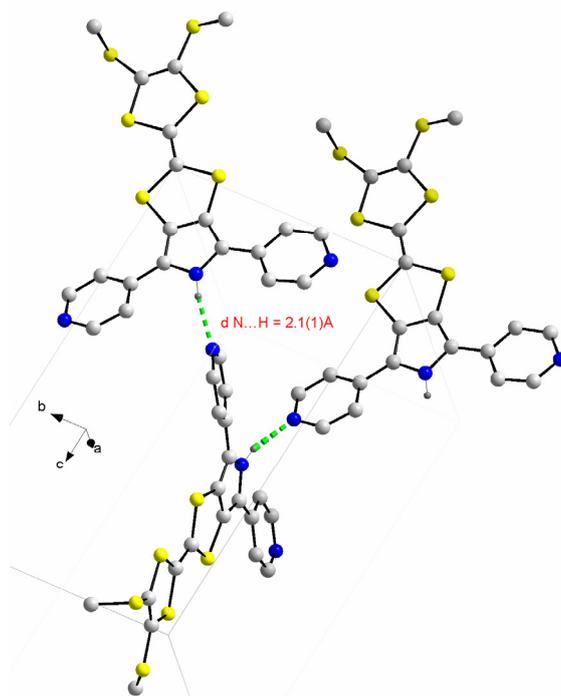


Figure 31 réseau de liaisons-H

La même séquence de réactions a été appliquée avec succès au BPTTF **8**, permettant la synthèse du dérivé tétrasubstitué **C2**, qui a pu être caractérisé par RMN-<sup>1</sup>H (schéma 64).

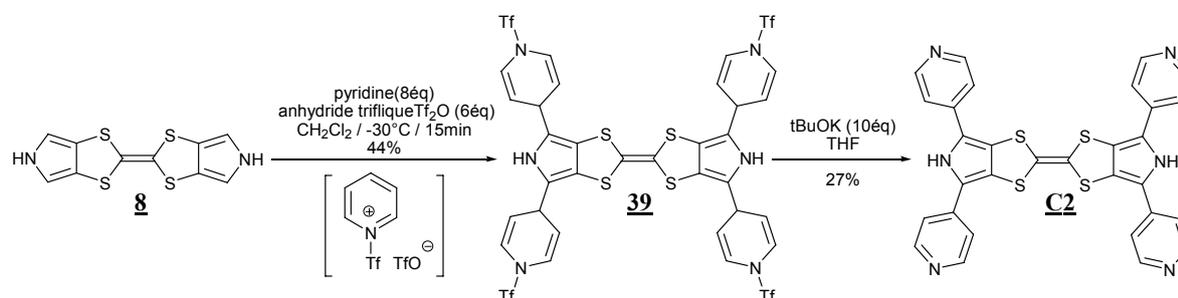
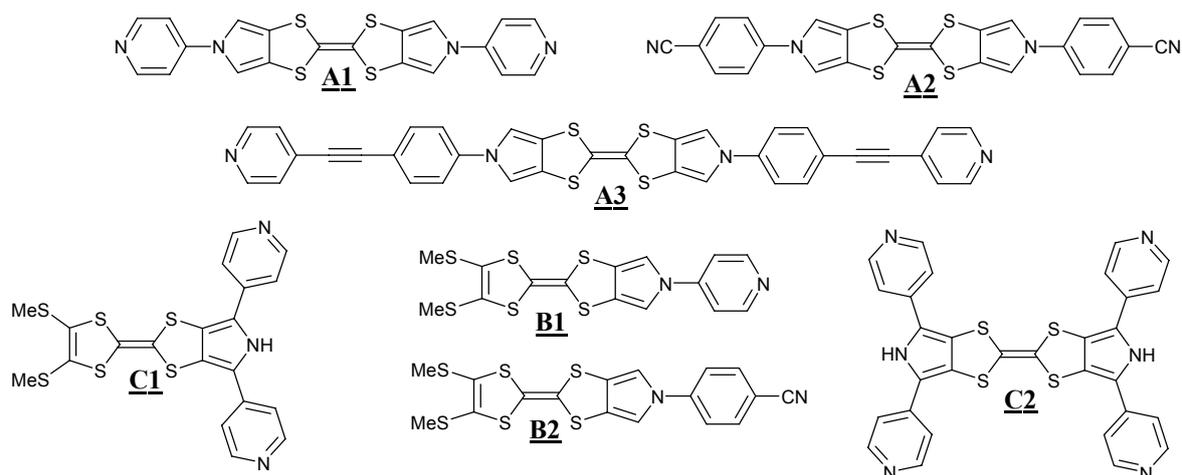


schéma 64

Au bilan, sept dérivés présentant un cœur BPTTF ou MPTTF et substitués par un, deux ou quatre groupements coordinants, ont été synthétisés (schéma 65). Ces ligands seront exploités dans le chapitre suivant.



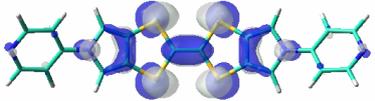
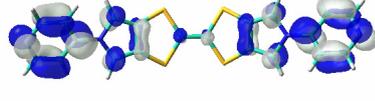
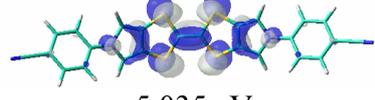
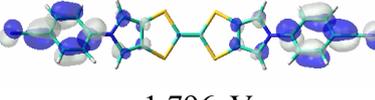
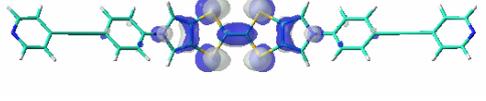
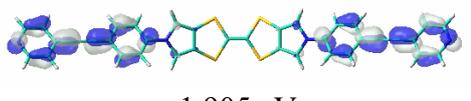
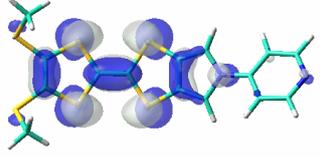
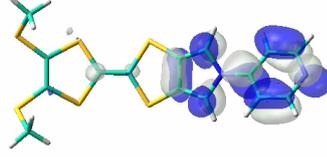
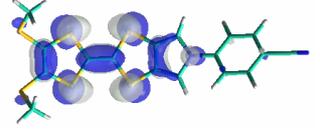
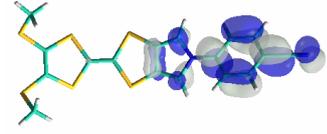
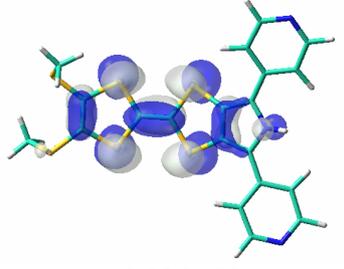
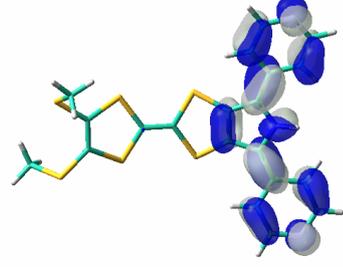
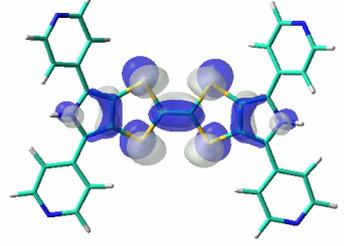
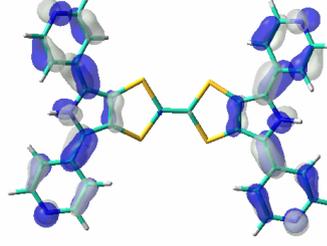
**schéma 65**

Des calculs théoriques d'optimisation géométrique ont été réalisés sur l'intégralité de ces ligands. Le logiciel Gaussian<sup>®</sup> (version 2003)<sup>97</sup> a permis d'étudier la structure électronique des géométries optimisées en utilisant une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle hybride Becke3LYP (B3LYP),<sup>98</sup> et des bases atomiques 6-31G(d, p) sur tous les atomes. Les orbitales frontières des différents TTF **A**, **B** et **C** sont présentées dans le tableau 7

<sup>97</sup> Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004

<sup>98</sup> D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648

**Tableau 7** orbitales moléculaires HOMO et LUMO des ligands synthétisés dérivés du TTF

Ligand	HOMO	LUMO
<b><u>A1</u></b>	 -4.882 eV	 -1.197 eV
<b><u>A2</u></b>	 -5.035 eV	 -1.796 eV
<b><u>A3</u></b>	 -4.817 eV	 -1.905 eV
<b><u>B1</u></b>	 -4.926 eV	 -1.197 eV
<b><u>B2</u></b>	 -4.980 eV	 -1.769 eV
<b><u>C1</u></b>	 -5.035 eV	 -1.851 eV
<b><u>C2</u></b>	 -5.171 eV	 -1.878 eV

Les orbitales frontières de ces différents ligands montrent que la densité électronique de la HOMO est située sur le squelette donneur BPTTF (**A1-A3** et **C2**) ou MPTTF (**B1** et **B2**), en intégrant les motifs pyrroles. Ce résultat met en évidence l'extension de la surface  $\pi$  dans ce

genre de système.<sup>99</sup> La LUMO quant à elle est essentiellement distribuée sur les parties pyridine-pyrrole (**A1**, **C1** et **C2**) et *p*-cyanophényl-pyrrole (**A2** et **B2**). On note dans le cas de **A3** que cette dernière est centrée sur les extérieurs (phényl-C≡C-pyridine).

On observe également un effet de substituant, les  $E_{\text{HOMO}}$  des dérivés **A1** et **B1** (R=pyridyle) étant d'une part très proches, tout en étant légèrement plus élevées que celle de leurs analogues **A2** et **B2**, en accord avec le caractère électro-attracteur plus marqué du motif *p*-cyanophényle.

Dans le cas de **C1** et **C2**, les  $E_{\text{HOMO}}$  sont un peu plus basses, conséquence d'un plus grand nombre de groupements électro-attracteurs pyridyles greffés aux cœurs MPTTF ou BPTTF.

---

<sup>99</sup> J. O. Jeppesen, K. Takimiya, F. Jensen, J. Becher, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1291

# Chapitre 3

**Auto-assemblage de ligands électroactifs  
à base de (pyrrolo)tétrathiafulvalène**

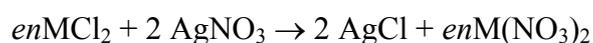


# Chapitre 3 Auto-assemblage de ligands électroactifs à base de (pyrrolo)tétrathiafulvalène

## I. Synthèse des sels métalliques de platine et de palladium

### 1. Préparation de $enM(NO_3)_2$ , $M=Pt, Pd$

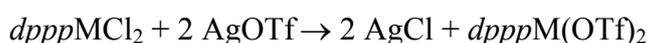
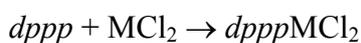
Les complexes  $enM(NO_3)_2$  ( $en$ =éthylènediamine) sont préparés en solution aqueuse en traitant  $enMCl_2$  par du nitrate d'argent.<sup>100</sup> Ils sont caractérisés par spectroscopies RMN-<sup>1</sup>H et IR.



Ces sels de platine (jaune pâle) et de palladium (jaune-vert) sont tous deux solubles dans l'eau, le DMSO et le DMF.

### 2. Préparation de $dpppM(OTf)_2$ , $M=Pt, Pd$

La chélation de  $PtCl_2$  et  $PdCl_2$  par le 1,3-bis(diphénylphosphino)propane ( $dppp$ ), dans le chloroforme à reflux, donne respectivement les complexes  $dpppPtCl_2$  et  $dpppPdCl_2$ , suivant les procédures standards.<sup>101</sup> Ces derniers réagissent ensuite avec un excès de triflate d'argent pour produire les complexes bis(triflate) désirés  $dpppM(OTf)_2$ .<sup>25</sup>



Ces composés sont solubles dans la majorité des solvants organiques et ont été caractérisés par spectroscopies RMN (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F) et IR.

### 3. Préparation de $cis-(PEt_3)_2Pt(OTf)_2$

Le traitement de  $K_2PtCl_4$ , en solution aqueuse, par un excès de triéthylphosphine ( composé pyrophorique) conduit à la formation du complexe  $trans-(PEt_3)_2PtCl_2$  (solide de couleur jaune). Ce dernier est ensuite mis en suspension dans du pentane et l'addition de

---

<sup>100</sup> a) M. M. Cerdà, B. Costisella, B. Lippert, *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 1485 ; b) H. D. K. Drew, F. W. Pinkard, G. H. Preston, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 1895

<sup>101</sup> T. G. Appleton, M. A. Bennett, I. B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1976**, 5, 439

quelques gouttes de triéthylphosphine permet l'isomérisation, en dix minutes, du complexe *trans* en son analogue *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (solide blanc) (schéma 66).<sup>102</sup>

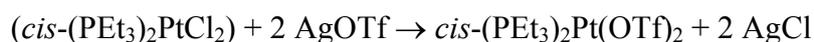


↓ PEt<sub>3</sub> / pentane



#### schéma 66

Le complexe bis(triflate) *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub> résulte de la réaction entre le complexe parent chloré (*cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>) et un excès de triflate d'argent.<sup>25</sup>

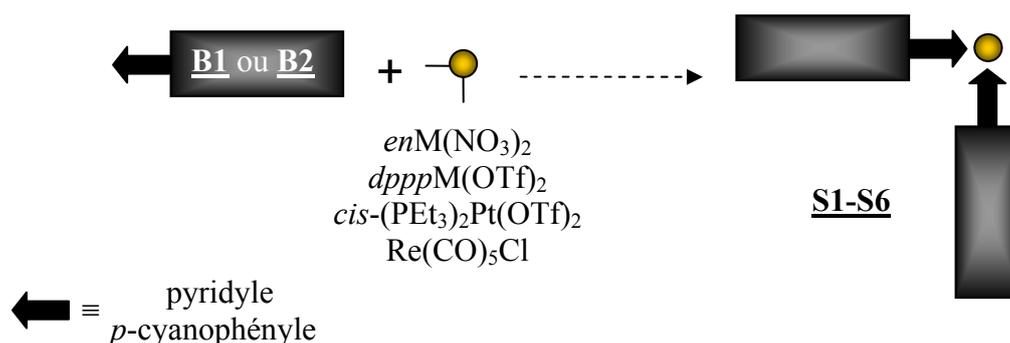


Cette suite réactionnelle, appliquée à la synthèse de l'analogue palladié s'est révélée infructueuse.

## II. Synthèse de dimères angulaires (coins)

### 1. Introduction

Cette première partie concerne la synthèse de coins, par association des modèles **B1** et **B2** aux complexes métalliques *cis*-protégés présentés au paragraphe ci-avant (schéma 67). Ces dérivés vont non seulement constituer d'excellents modèles pour la préparation de nos édifices auto-assemblés, mais représentent en eux-mêmes des briques particulièrement intéressantes associant deux unités électroactives perpendiculaires.



#### schéma 67

Nous pouvons noter que la synthèse et la caractérisation cristallographique de dimères de dérivés flexibles de TTF ont été récemment réalisées par T. Devic *et al*, par association avec

<sup>102</sup> G. W. Parshall, *Inorg. Chem.*, **1970**, *12*, 26

$dpppM(OTf)_2$  (M=Pt, Pd). Dans ce ligand, le fragment pyridyle est connecté au dérivé éthylènedithioTTF *via* une jonction amide (EDT-TTF-CO-NH-pyridine) (Figure 32).<sup>103</sup>

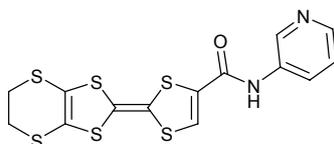


Figure 32

## 2. Préparation des dimères incorporant le ligand **B1**

### a. Synthèse des coins **S1**, **S2** et **S3**

Les synthèses des coins **S1**, **S2** et **S3** suivent une méthodologie unique. Ceux-ci sont formés par réactions des complexes bis(triflate)  $dpppM(OTf)_2$  (M=Pd, Pt) et *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub> avec un excès de **B1** (schéma 68) dans le dichlorométhane, en dix heures à température ambiante. La réaction se traduit par une homogénéisation progressive du milieu réactionnel, les complexes cibles présentant, contrairement au ligand de départ **B1**, une bonne solubilité dans le solvant. Par conséquent, la solubilisation de **B1** par complexation aux métaux, nous permet de suivre qualitativement l'avancement de la réaction.

Ces complexes dicationiques, très solubles dans la majorité des solvants organiques (à l'exclusion des alcanes), sont d'obtenus avec des rendements supérieurs à 80%.

---

<sup>103</sup> T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3697

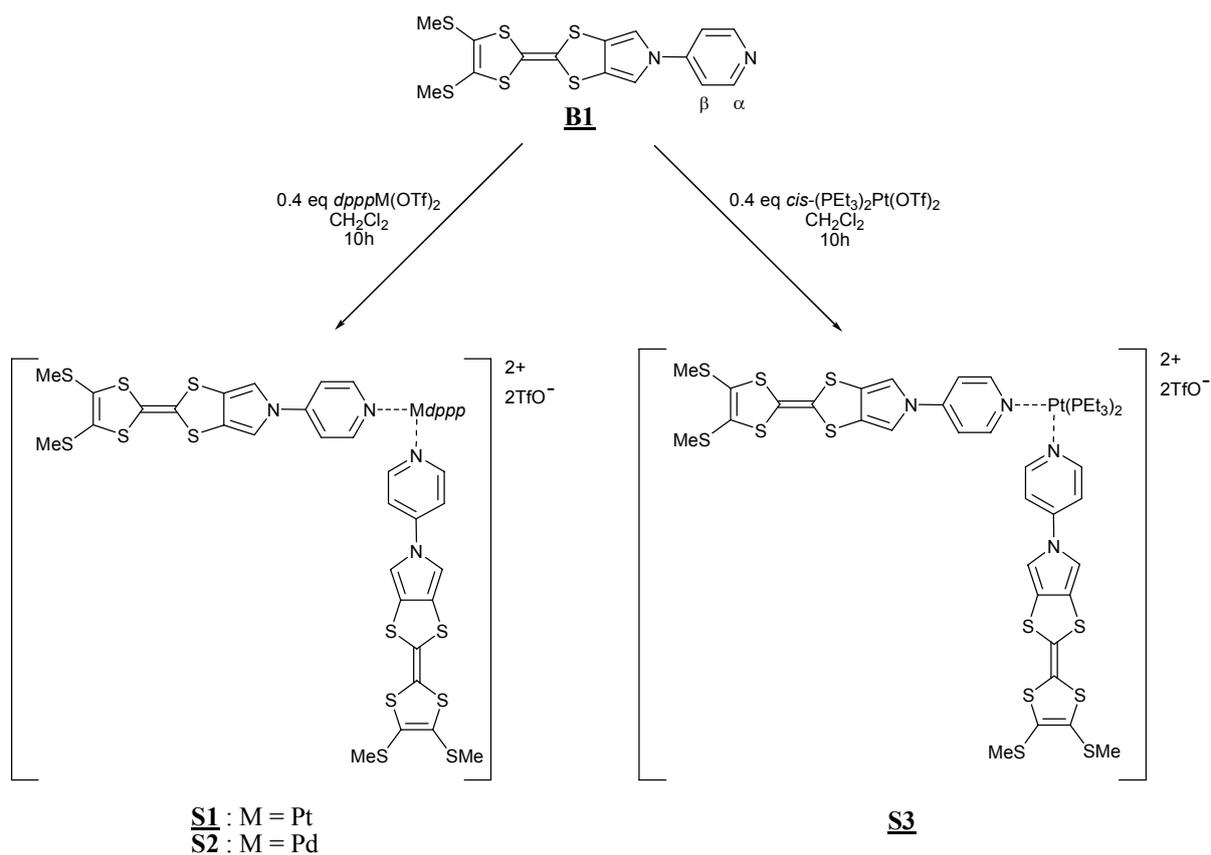


schéma 68

## b. Caractérisations des coins **S1**, **S2** et **S3**

### i. Etude par RMN

Les systèmes **S1**, **S2** et **S3** ont été caractérisés par RMN multi-noyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Les valeurs des déplacements chimiques correspondants sont regroupées dans le tableau 8. La figure 33 montre, à titre d'exemple, les spectres RMN- $^1\text{H}$  de **S2** et **S3**. Le spectre de **S1** similaire à celui de **S2**, est présenté en annexe.

L'existence de seulement deux signaux (d) pour les protons de la pyridine ( $\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\beta$ ), ainsi que la présence de signaux uniques et bien définis en RMN- $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$  sont en accord avec la symétrie des assemblages synthétisés.

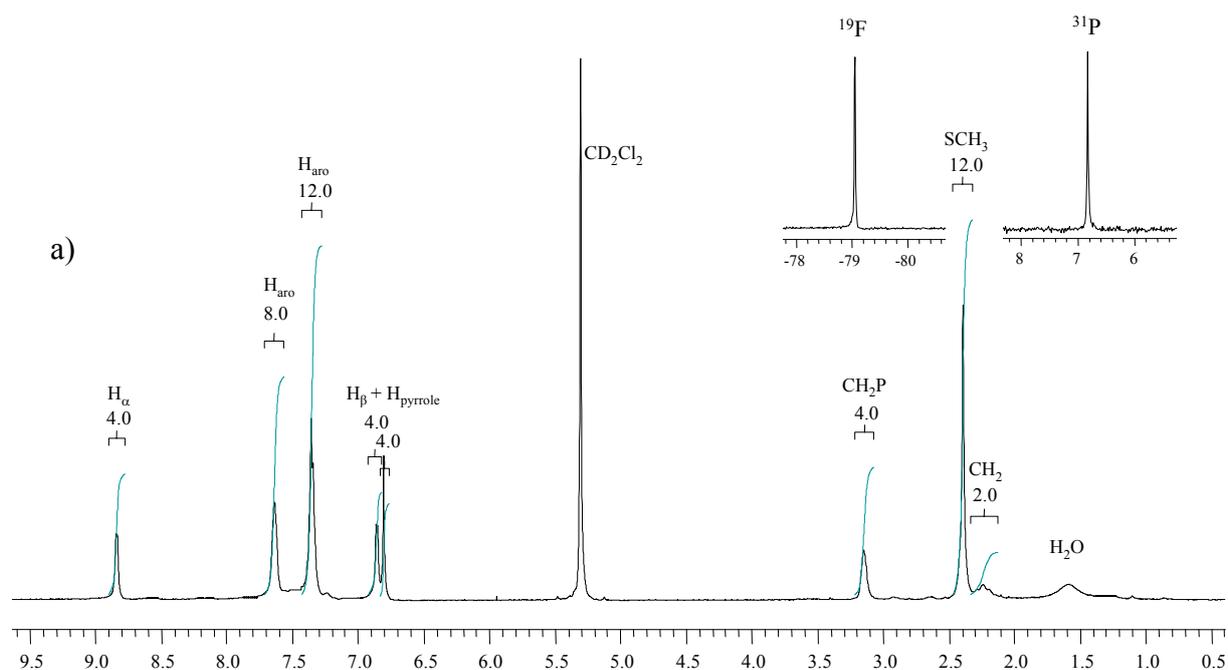
La présence du contre ion triflate est confirmé à la fois par spectroscopie IR (bandes à 1160 et 1130  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $^{19}\text{F}$  (-79 ppm), valeurs caractéristiques de ces anions.<sup>104</sup>

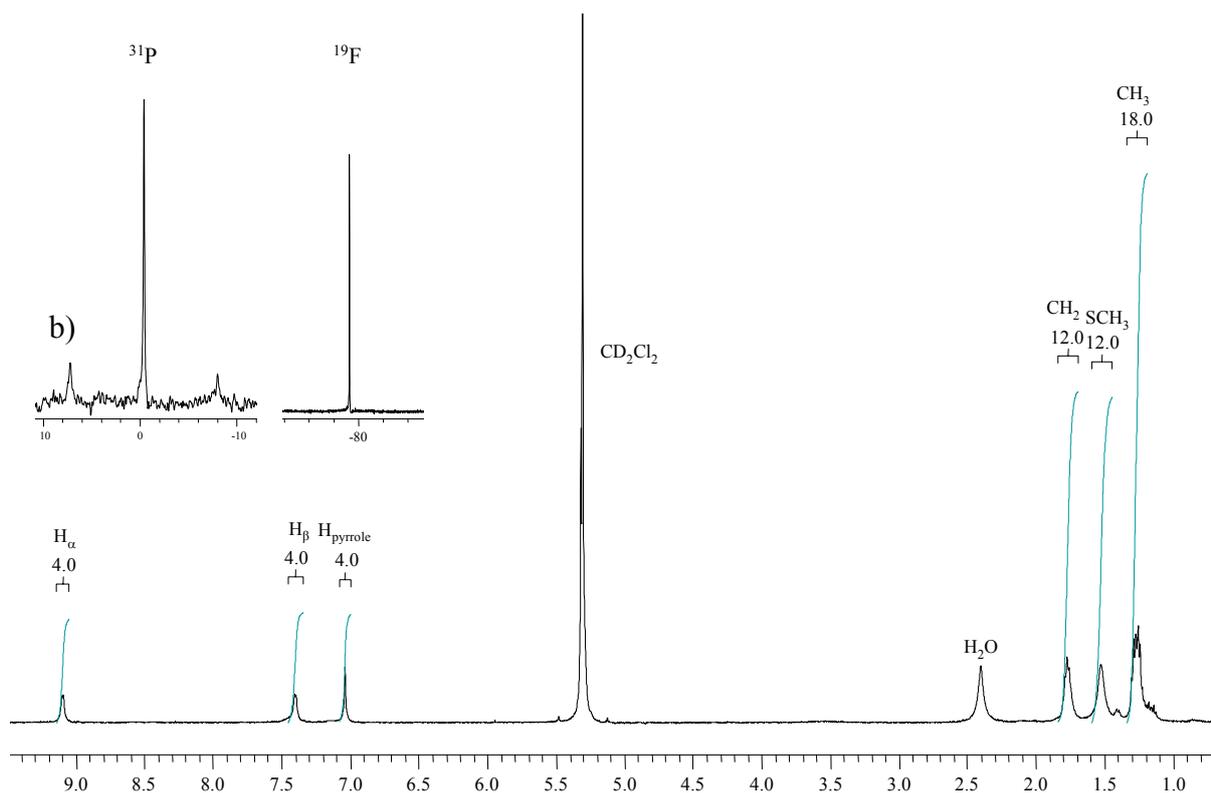
<sup>104</sup> G. A. Lawrence, *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 17

Les signaux  $^{31}\text{P}$  de **S1** et **S2**, sont déplacés respectivement d'environ 5 et 11 ppm par rapport aux sels métalliques précurseurs correspondants  $dpppM(\text{OTf})_2$  ( $M=\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ), le déplacement atteignant 12 ppm dans le cas de **S3**. Ces valeurs s'avèrent tout à fait comparables à celles décrites pour des assemblages de ces mêmes sels avec des ligands bipyridyles.<sup>24, 25</sup> On distingue également sur les spectres  $^{31}\text{P}$  de **S1** et de **S3** la présence des signaux satellites du platine par couplage spin-spin  $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ .

Les spectres RMN- $^1\text{H}$  apparaissent tout autant significatifs. Dans les trois complexes les signaux des protons des unités chélatantes des phosphines (c.a.d les protons des méthylènes de  $dppp$  et les signaux éthyloxy de  $\text{PEt}_3$ ) sont déplacés vers les champs faibles, comme espéré pour des espèces maintenant cationiques, comparés à ceux des précurseurs neutres  $dpppM(\text{OTf})_2$  ( $M=\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ) et  $cis-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{OTf})_2$ . N'ayant pu pour des raisons de solubilité, enregistrer le spectre de **B1** dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , une comparaison directe des déplacements chimiques des signaux du ligand libre et complexé n'est pas possible. Enfin, les  $\delta(\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\beta)$  sont similaires pour les complexes de  $\text{Pt}(\text{II})$  et de  $\text{Pd}(\text{II})$  avec  $dppp$  (respectivement **S1** et **S2**). Par contre,  $\text{H}_\beta$  est sensiblement déblindé dans le cas de **S3**, cette différence s'expliquant par la position spatiale de  $\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\beta$  de **S1** et **S2** dans le cône de blindage des groupements phényles du  $dppp$ .<sup>25</sup>

Enfin, les rapports d'intégrations des signaux protons se révèlent conformes aux structures attendues.





**Figure 33** spectres RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  de a) **S2** ( $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) ; b) **S3** ( $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ )

**Tableau 8** valeurs des déplacements chimiques dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Complexe	RMN- $^{31}\text{P}$ $\delta$ (ppm)	RMN- $^{19}\text{F}$ $\delta$ (ppm)	RMN- $^1\text{H}$ $\delta$ (ppm)	
			$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$
<i>dpppPt(OTf)<sub>2</sub></i>	-9.8	-79.3	-	-
<b>S1</b>	-14.7	-79	8.87	6.87
<i>dpppPd(OTf)<sub>2</sub></i>	17.7	79.2	-	-
<b>S2</b>	6.8	-79	8.83	6.85
<i>Cis-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub></i>	9.4	-79.4	-	-
<b>S3</b>	-2.5	-79	9.10	7.40

N.B : Pour **B1**  $\delta(\text{H}_\alpha)=8.56$  ppm et  $\delta(\text{H}_\beta)=7.46$  ppm dans  $\text{DMSO-d}_6$  (insoluble dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

#### ii. Etude par spectrométrie de masse (ESI-FTICR)

Afin de conforter les résultats structuraux issus des études RMN, des analyses par spectrométrie de masse (ESI-FTICR) ont été entreprises lors d'un séjour réalisé dans l'équipe spectrométrie de masse du laboratoire "Synthèse, Structure et Fonction de Molécules Bioactives" de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI.

A noter que des études préliminaires par SM-ESI-piège à ions ont aussi été menées en collaboration avec le Dr. David Rondeau et le Dr. Sylvie Fournier au laboratoire CIMMA,

sans résultat probant. Néanmoins, ces études préliminaires ont permis d'optimiser les conditions d'analyse pour l'ESI-FTICR, et en particulier les paramètres déterminants que sont la température d'introduction de l'échantillon et le choix du solvant d'analyse qui s'est orienté vers l'acétone.<sup>105</sup>

Du point de vue expérimental, on a effectué des solutions de nos composés dans l'acétone ([C]=100  $\mu$ M). La vitesse d'introduction de ces solutions est de 5  $\mu$ L/min. L'ionisation des composés est effectuée à l'aide d'une source électrospray (ESI) et la température du nébuliseur est de 40°C, ce qui permet d'éviter une trop grande fragmentation.

#### –Etude par SM-FTICR de **S1**

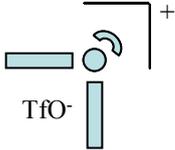
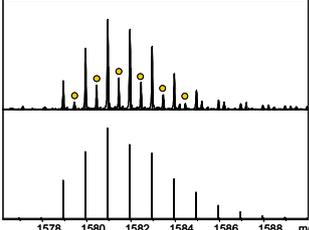
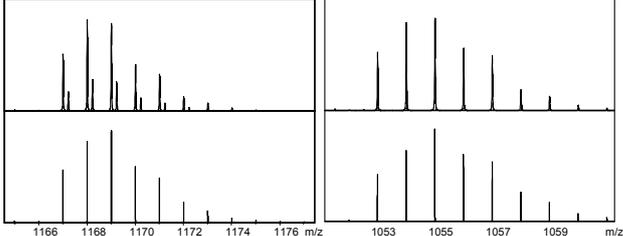
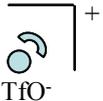
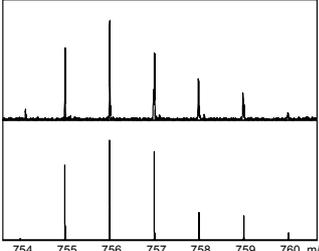
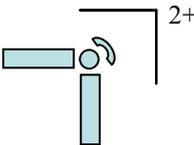
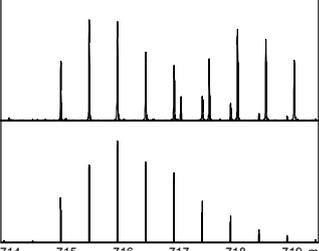
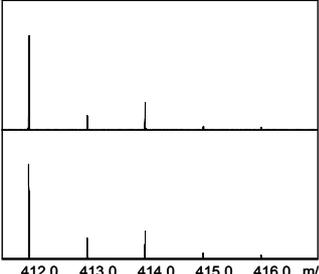
L'analyse SM-ESI-FTICR permet de distinguer plusieurs signaux caractéristiques de l'édifice **S1** (Tableau 9). L'amas isotopique centré sur  $m/z=1580$  correspond au coin  $[\mathbf{B1}_2\text{Pt}dppp.\text{TfO}]^+$ . On remarque aussi la présence d'un signal supplémentaire (représenté par  $\bullet$ ) qui se superpose au premier. L'excellente résolution permise par la technique FTICR permet de distinguer, pour un même rapport  $m/z$ , des écarts isotopiques distants de  $\Delta m=1$  Da pour le signal le plus intense, et  $\Delta m=0.5$  Da pour le signal minoritaire ( $\bullet$ ). Ce pic additionnel correspond donc à une espèce dicationique  $([\mathbf{B1}_2\text{Pt}dppp.\text{OTf}]_2)^{2+}$ , associant deux motifs  $[\mathbf{B1}_2\text{Pt}dppp.\text{TfO}]^+$  et qui possède le même rapport  $m/z=1580$ . La formation de telles espèces polychargées en phase gazeuse est connue, et est attribuée en particulier à l'exaltation des interactions électrostatiques entre les complexes, qui conduit à un processus d'agrégation non spécifique.<sup>36a</sup>

Par la suite l'ion  $[\mathbf{B1}_2\text{Pt}dppp.\text{TfO}]^+$  donne par perte d'un ligand **B1**, le cation  $[\mathbf{B1}\text{Pt}dppp.\text{OTf}]^+$  à  $m/z=1168$ . L'échange du contre anion triflate par un chlorure (provenant vraisemblablement de dichlorométhane résiduel) donne le pic à  $m/z=1055$  ( $[\mathbf{B1}\text{Pt}dppp.\text{Cl}]^+$ ). Le dérivé **B1**, quant à lui, est observé à  $m/z=411.9$  ( $\text{B1}^+$ ). Le coin  $[dppp\text{Pt}.\text{TfO}]^+$ , ainsi que l'espèce dicationique  $[\mathbf{B1}_2\text{Pt}dppp]^{2+}$  sont également détectés respectivement à  $m/z = 756$  et  $m/z = 715$ .

---

<sup>105</sup> a) A. Sautter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5424 ; b) C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 3538

Tableau 9 spectres SM-FTICR des différents ions observés, issus de S1,  (B1),  (Pt),  (dppp)

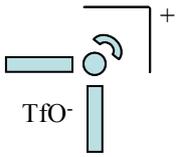
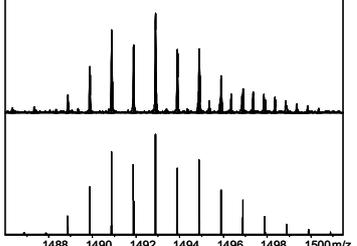
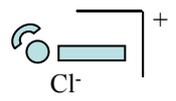
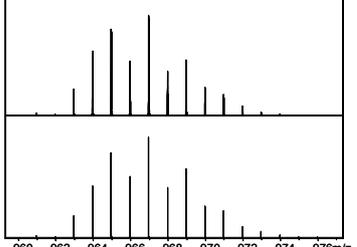
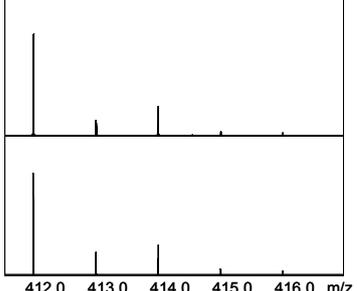
Ion	Rapport $m/z$	Spectre ( $\frac{\text{expérimental}}{\text{théorique}}$ )
$[\mathbf{B1}_2\text{Ptdppp.TfO}]^+$ 	1580	
$[\mathbf{B1}\text{Ptdppp.TfO}]^+; [\mathbf{B1}\text{Ptdppp.Cl}]^+$ 	1168 ; 1055	
$[\text{dpppPt.TfO}]^+$ 	756	
$[\mathbf{B1}_2\text{Ptdppp}]^{2+}$ 	715	
$[\mathbf{B1}]^{+\bullet}$	412	

–Etude par SM-FTICR de S2

L'étude du complexe au palladium S2 par SM-FTICR a été plus délicate à réaliser que son homologue S1. En effet, les liaisons Pd-pyridine étant plus fragiles que les liaisons Pt-pyridine, l'assemblage S2 tend à se fragmenter plus aisément. Toutefois, deux signaux ont été mis en évidence. Le premier à  $m/z=1492$  correspondant à l'ion  $[[\mathbf{B1}]_2\text{Pddppp.OTf}]^+$ , est issu de

**S2** par la perte d'un contre anion triflate. Ce dernier par perte d'un motif **B1** et après un échange triflate-chlorure, fournit le second pic à  $m/z=966$  ( $[\mathbf{B1Pdppp.Cl}]^+$ ). Le ligand **B1** est aussi détecté sous sa forme cation-radical à  $m/z=411.9$  (Tableau 10).

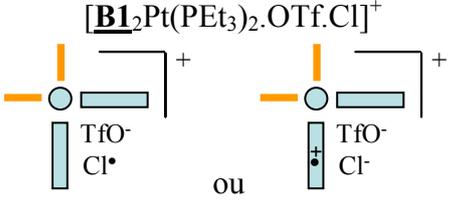
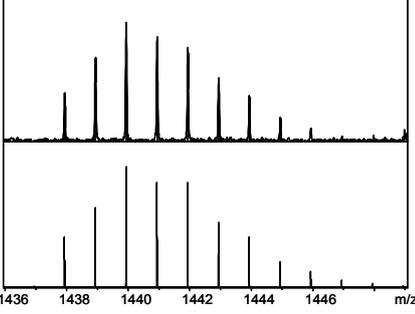
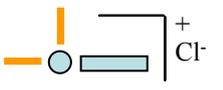
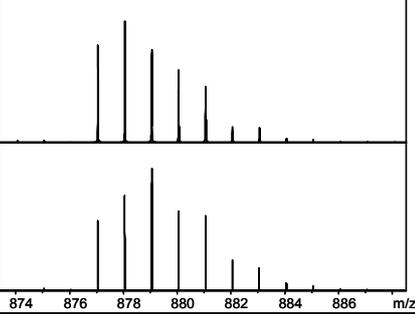
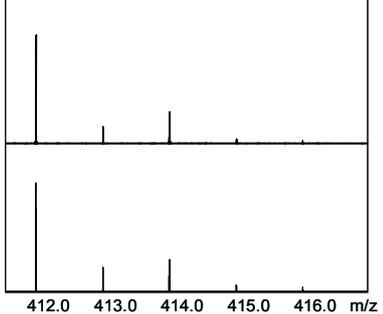
**Tableau 10** spectres SM-FTICR des différents ions observés, issus de **S2**,  (**B1**),  (Pd),  (*dppp*)

Ion	Rapport $m/z$	Spectre ( $\frac{\text{expérimental}}{\text{théorique}}$ )
$[[\mathbf{B1}_2\text{Pdppp.OtF}]^+]$ 	1492	
$[\mathbf{B1Pdppp.Cl}]^+$ 	966	
$[\mathbf{B1}]^{+\bullet}$	412	

#### -Etude par SM-FTICR de **S3**

Lors de l'analyse par SM-FTICR de l'édifice **S3**, les ions observés intègrent un atome de chlore. Ainsi, nous avons distingué un signal à  $m/z=1439$  correspondant au cation  $[\mathbf{B1}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2.\text{TfO.Cl}]^+$ . Par la suite, la perte d'un motif **B1** et du triflate engendre l'ion à  $m/z=878$  ( $[\mathbf{B1Pt}(\text{PEt}_3)_2.\text{Cl}]^+$ ). Le fragment **B1**, est observé à  $m/z=411.9$  comme précédemment (Tableau 11).

**Tableau 11** spectres SM-FTICR des différents ions observés, issus de **S3**, **(B1)**, **(Pd)**, **PEt<sub>3</sub>**

Ion	Rapport $m/z$	Spectre ( expérimental théorique )
$[\mathbf{B1}_2\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\cdot\text{OTf}\cdot\text{Cl}]^+$ 	1439	
$[\mathbf{B1}\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\cdot\text{Cl}]^+$ 	878	
[B1] <sup>++</sup>	412	

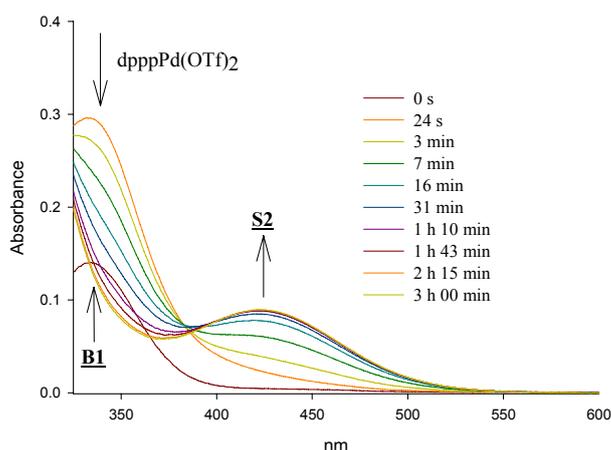
Au bilan, les trois structures **S1**, **S2** et **S3** sont confirmées par ces analyses par spectrométrie de masse. Lors de ces études, nous avons fréquemment observé des échanges entre les contre-anions triflate et chlorure. Ce phénomène habituel est attribué à la présence de solvant chloré résiduel dans la source du spectromètre de masse.

### iii. Etude par spectroscopie UV-Visible

Les formations des coins **S1-S3** ont été étudiées par spectroscopie UV-visible, en suivant l'évolution des mélanges **B1**/(*dppp*M(OTf)<sub>2</sub> (M = Pt, Pd) ou *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub>), au cours du temps.

### –Etude UV-Visible de **S2**

A l'état non complexé, le ligand **B1** présente une bande d'absorption avec un  $\lambda_{\max}$  à 334 nm. L'adjonction de 0.5 équivalent de  $dpppPd(OTf)_2$  a pour effet d'accroître l'intensité de cette bande. Ce résultat est dû à l'absorption du complexe de palladium (couleur jaune vert) dans ce domaine. On constate par la suite, que la bande intense à 334 nm décroît au cours du temps, au profit d'une bande à 421 nm qui correspond à **S2** (Figure 34).

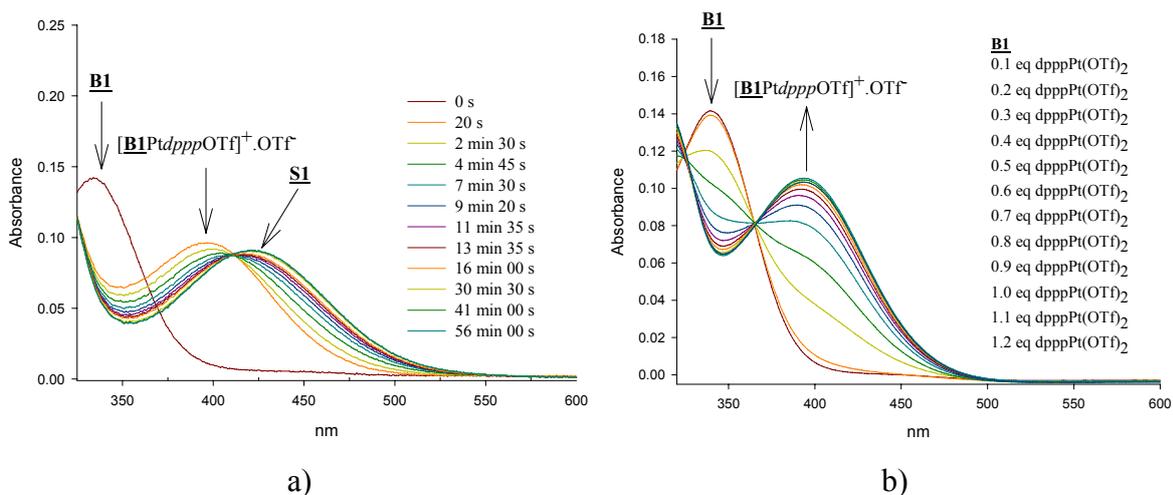


**Figure 34** spectre UV-visible de **B1** ( $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $CH_3CN$ ) en présence de 0.5 eq de  $dpppPd(OTf)_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  M,  $CH_3CN$ ), étude de la formation de **S2**

### –Etude UV-Visible de **S1**

Le suivi par spectroscopie UV-visible, de la formation de **S1**, indique un comportement différent de celui observé pour l'analogue au palladium **S2**. En effet, l'ajout de 0.5 équivalent de  $dpppPt(OTf)_2$  (solide blanc), s'accompagne de la disparition de la bande à 334 nm du ligand **B1** libre qui disparaît en faveur d'une bande à 397 nm, qui est affectée au déplacement d'un triflate sur le complexe par un motif **B1**. Cette dernière se décale par la suite, pour se stabiliser à 421 nm, transition attribuée à **S1**. De surcroît, le point isobestique à 412 nm indique la présence en solution de deux espèces en équilibre : le produit de monosubstitution  $[B1Pt dppp \cdot OTf]^+ \cdot OTf^-$  (397 nm) et le coin **S1** (421 nm) (Figure 35a).

La figure 35b présente les changements du spectre UV-visible du dérivé **B1**, lors d'ajouts successifs de  $dpppPt(OTf)_2$  (0 à 1.2 eq), les temps d'analyse dans ce dosage étant pat ailleurs considérablement écourtés par rapport à l'analyse précédente. Dans ce cas, la bande à 334 nm (**B1** libre) décroît, tandis que la bande à 397 nm apparaît. On note aussi, qu'au-delà d'un équivalent de  $dpppPt(OTf)_2$  (consommation totale de **B1**), les spectres UV-visible n'évoluent plus. En conséquence, Ce résultat conforte l'attribution de la transition à 397 nm associée au complexe de stoechiométrie 1/1 (**B1**/ $dpppPt(OTf)_2$ ).

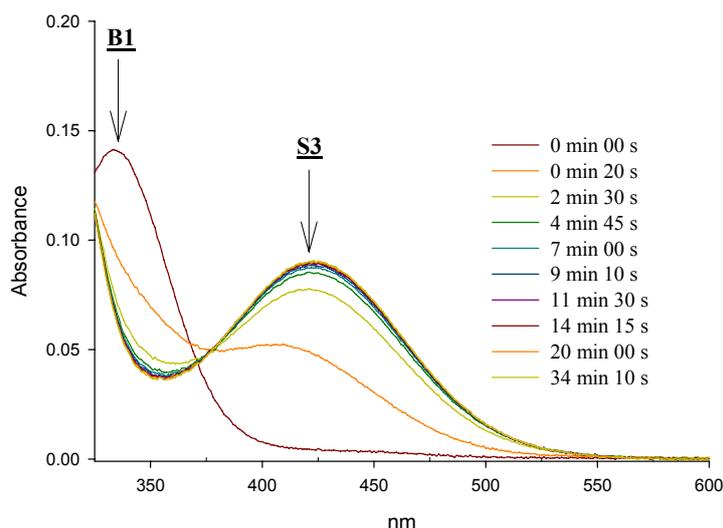


**Figure 35** a) spectre UV-visible de **B1** ( $5.10^{-5}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) en présence de 0.5 eq de  $\text{dpppPt}(\text{OTf})_2$  ( $5.10^{-3}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), étude de la formation de **S1** ; b) spectre UV-visible de **B1** ( $5.10^{-5}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) en présence de quantités croissantes (0 à 1.2 eq) de  $\text{dpppPt}(\text{OTf})_2$  ( $5.10^{-3}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), formation de  $[\text{B1Pt}(\text{dpppOTf})]^+.\text{OTf}^-$

### –Etude UV-Visible de **S3**

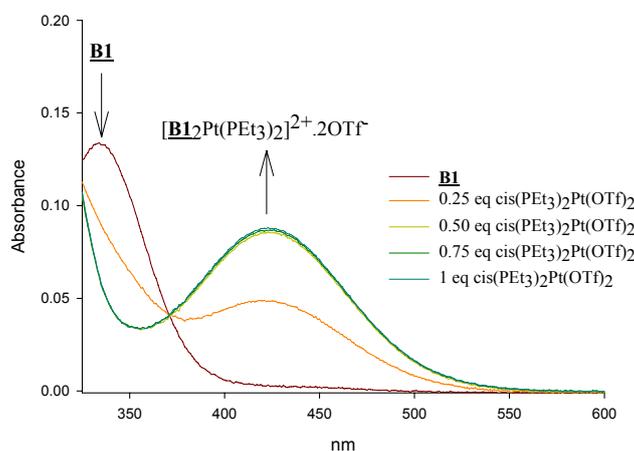
La figure 36 représente l'évolution du spectre d'absorption du ligand **B1** en présence de 0.5 équivalent de  $\text{cis}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{OTf})_2$ . De même que précédemment, la bande spécifique de **B1** libre à 334 nm s'efface devant l'apparition d'une bande à 423 nm qui est attribuée au composé **S3**, par analogie à **S1** et **S2** (421 nm).

On observe en outre, que **S3** se forme plus rapidement que les complexes **S1** et **S2**.



**Figure 36** spectre d'absorption de **B1** ( $5.10^{-5}$  M) en présence de 0.5 eq de  $\text{cis}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{OTf})_2$  ( $5.10^{-3}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), étude de la formation de **S3**

La formation de **S3** se faisant plus rapidement, nous avons pu vérifier la stoechiométrie 2/1 (**B1**/métal) de ce type de structure (Figure 37). On constate, en effet, que les spectres d'absorption ne sont plus modifiés après 0.5 équivalent de complexe *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub> ce qui confirme la stoechiométrie de **S3**. Le point isobestique à 371 nm indique la présence en solution de deux espèces : le ligand **B1** libre, et le coin **S3**.



**Figure 37** spectre UV-visible de **B1** ( $5.10^{-5}$  M, CH<sub>3</sub>CN) en présence de quantités croissantes (0 à 1 eq) de *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub> ( $5.10^{-3}$  M, CH<sub>3</sub>CN), formation de **[B1]<sub>2</sub>Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.2OTf<sup>-</sup>**

#### iv. Caractéristiques électrochimiques

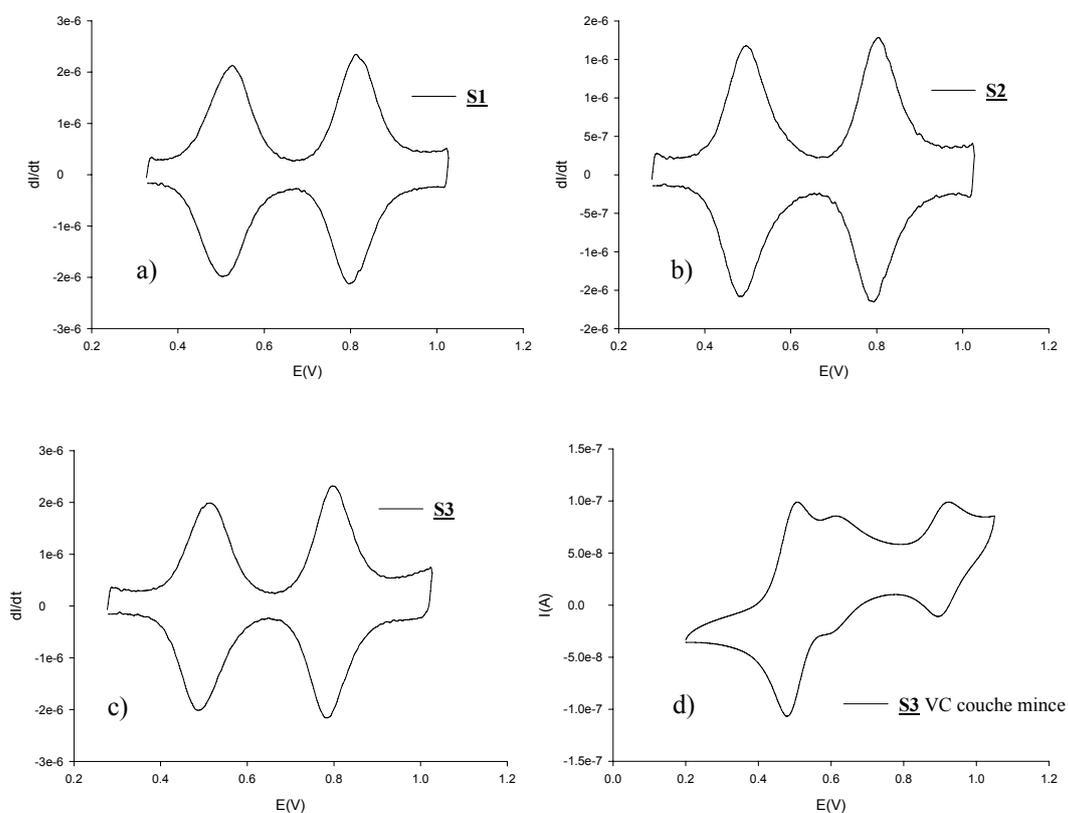
Il a été démontré que les structures auto-assemblées autour des sels métalliques *dpppM*(OTf)<sub>2</sub> (M=Pt, Pd) sont stables dans une fenêtre de potentiels étendue.<sup>42</sup> Typiquement les analyses peuvent être menées de -1.0 V à +1.6 V (*vs* AgCl/Ag) avec M=Pt. Dans le cas M=Pd, le domaine d'électroactivité est un peu plus limité en réduction (-0.8 V *vs* AgCl/Ag), le métal se réduisant irréversiblement ce qui s'accompagne de changements dans la géométrie du complexe. Une telle gamme de potentiels (~2.5 V) s'avère donc tout à fait compatible avec l'étude de systèmes électrooxydables de la famille BPTTF, dont les potentiels d'oxydation sont de l'ordre de  $E_{ox}^1 \sim 0.4-0.5$  V et  $E_{ox}^2 \sim 0.7-0.9$  V.

Les complexes **S1-S3** possèdent deux unités électroactives dont les états rédox sont visualisables par voltammétrie cyclique (Figure 38 et Tableau 12). Les voltammogrammes se caractérisent dans chaque cas par deux systèmes rédox réversibles sans qu'il n'y ait d'épaulement notable, même après déconvolution des courbes. Une telle observation indique que les unités électroactives sont électrochimiquement indépendantes au sein de chacun des trois complexes. Ainsi, le premier processus rédox correspond à deux oxydations simultanées à un électron des unités (MeS)<sub>2</sub>MPTTF en bis(cation-radical) puis le second à la formation

d'un bis(dication) (soit six charges positives sur le complexe  $S_n$ ). On peut noter que ces voltammogrammes ne laissent pas apparaître de phénomène d'adsorption.

**Tableau 12** potentiels d'oxydation des composés **S1-S3** ( $5.10^{-4}$  M),  $NBu_4PF_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 100$   $mV.s^{-1}$ , vs  $AgCl/Ag$ ,  $CH_3CN/CH_2Cl_2$  (1/1), Pt

Complexe	$E_{ox}^1$ (mV)	$E_{ox}^2$ (mV)
<b>S1</b>	527	813
<b>S2</b>	497	805
<b>S3</b>	513	797



**Figure 38** voltammogrammes déconvolués des coins ( $5.10^{-4}$  M) a) **S1** ; b) **S2** ; c) **S3**,  $NBu_4PF_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 100$   $mV.s^{-1}$ , vs  $AgCl/Ag$ ,  $CH_3CN/CH_2Cl_2$  (1/1), Pt ; d) voltammogramme (couche mince) de **S3** ( $1.4.10^{-4}$ M), ferrocène ( $3.2.10^{-4}$ M),  $NBu_4PF_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 2$   $mV.s^{-1}$ , vs  $AgCl/Ag$ ,  $CH_3CN/CH_2Cl_2$  (1/1), Pt

Des mesures de coulométrie par voltammétrie cyclique en couche mince ont été effectuées avec le Dr. Eric Levillain (CIMMA) sur le composé **S3** et en employant comme composé référence le ferrocène. A noter que d'autres références, ont été testées comme le diméthoxy- ou diméthyl-TCNQ, la 2,3-dichloronaphtoquinone, un dérivé du PDI (pérylène diimide). Cependant, les études menées avec ces références rédox électroréductibles ne conduisent pas

à des résultats exploitables puisque dans chaque cas, nous avons rencontrés des problèmes dus à des interactions de type transfert de charge entre **S3** et ces mêmes références.

La voltammétrie en couche mince est une technique qui permet de s'affranchir des problèmes de diffusion des espèces aux abords de l'électrode de travail et de réaliser conjointement des mesures coulométriques quasi-instantanées. Ainsi si l'on introduit dans une cellule des quantités précises d'un composé référence (dans notre cas le ferrocène) dont le processus rédox est connu et d'un analyte, la voltammétrie en couche mince permet d'effectuer une détermination coulométrique instantanée par intégration de la surface des pics. Dès lors, la comparaison des surfaces de pics entre la référence et l'analyte donne accès au nombre d'électrons échangés dans chaque étape rédox, dans la mesure où les espèces introduites (référence et analyte) en solution n'interagissent pas.

La figure 38d représente le voltammogramme en couche mince du composé **S3** en présence de ferrocène.

La comparaison des intégrations sous les pics, entre la seconde vague d'oxydation de **S3** et le composé de référence en tenant compte des concentrations respectives de **S3** et du ferrocène, est bien en accord avec un transfert à deux électrons pour générer **S3**<sup>4+</sup>, avec un rapport de charges échangées de 2.2. Ce résultat confirme bien l'indépendance des unités rédox (MeS)<sub>2</sub>MPTTF au sein de **S3**, qui s'oxyde d'abord en bis(radical-cation) puis en bis(dication).

### c. Synthèse des coins **S4** et **S5**

L'assemblage **S4** est réalisé en mélangeant dans le DMSO-d<sub>6</sub>, le ligand **B1** et *en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Contrairement aux coins **S1-S3** préparés à partir des complexes bis(phosphines), ce dernier se forme très rapidement (quinze minutes) (schéma 69). Il a pu être isolé par précipitation après addition d'éther diéthylique (Rdt=86 %). Le complexe **S4** s'avère très soluble dans le DMSO et le DMF mais totalement insoluble dans l'eau contrairement au métallacycles décrits par Fujita qui sont préparés en solution aqueuse.<sup>21, 22</sup>

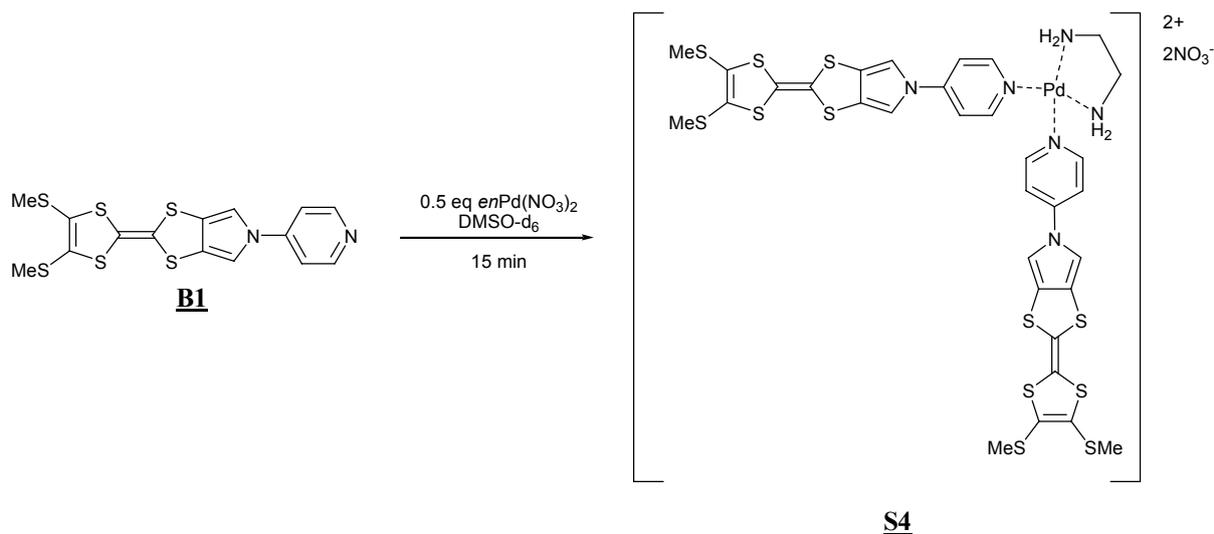


schéma 69

Sa formation a pu être suivi par études RMN et UV-Visible (Cf. paragraphes suivants).

L'analogue platiné **S5** n'a quant à lui pu être obtenu pur. En effet, la réaction de *enPt*(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> avec un excès de TTF **B1**, à 100°C dans le DMSO-d<sub>6</sub> durant 3 jours, conduit systématiquement à un mélange des produits de mono et disubstitution (schéma 70).

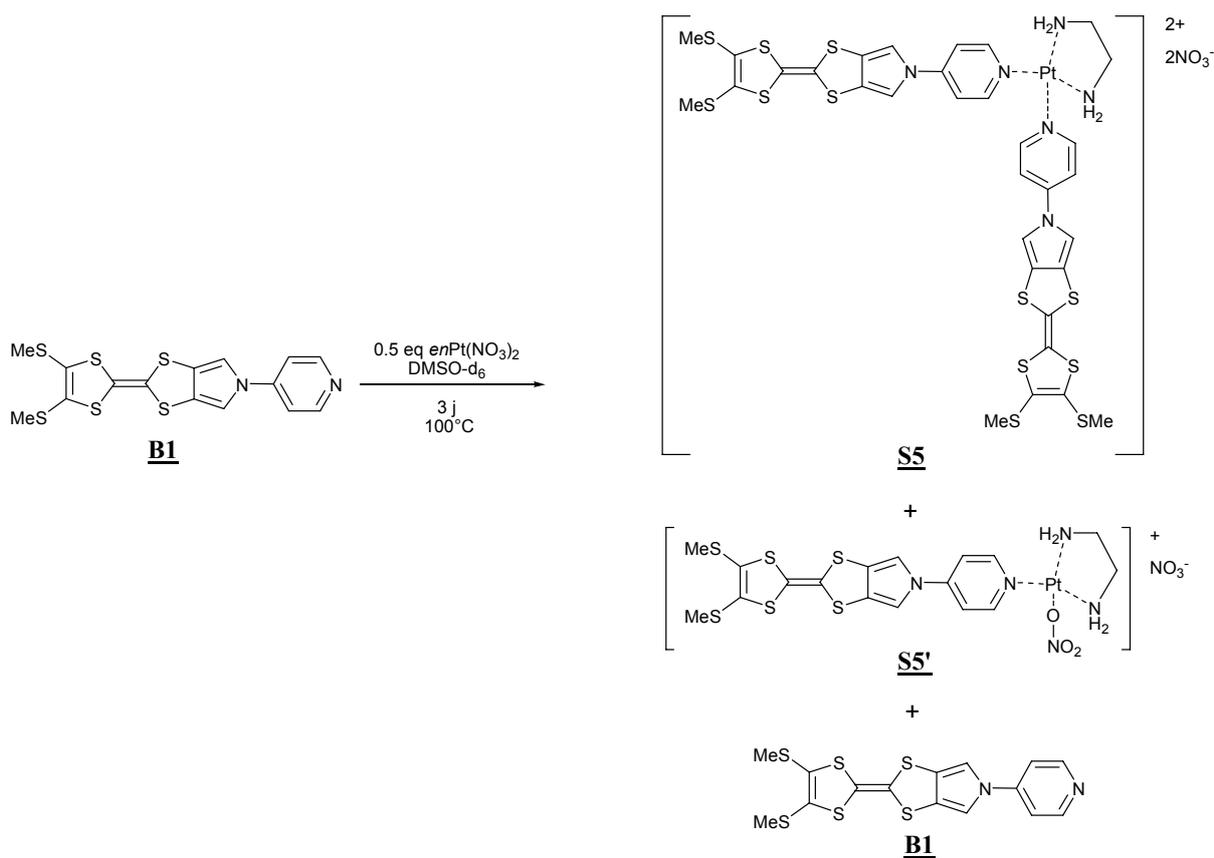
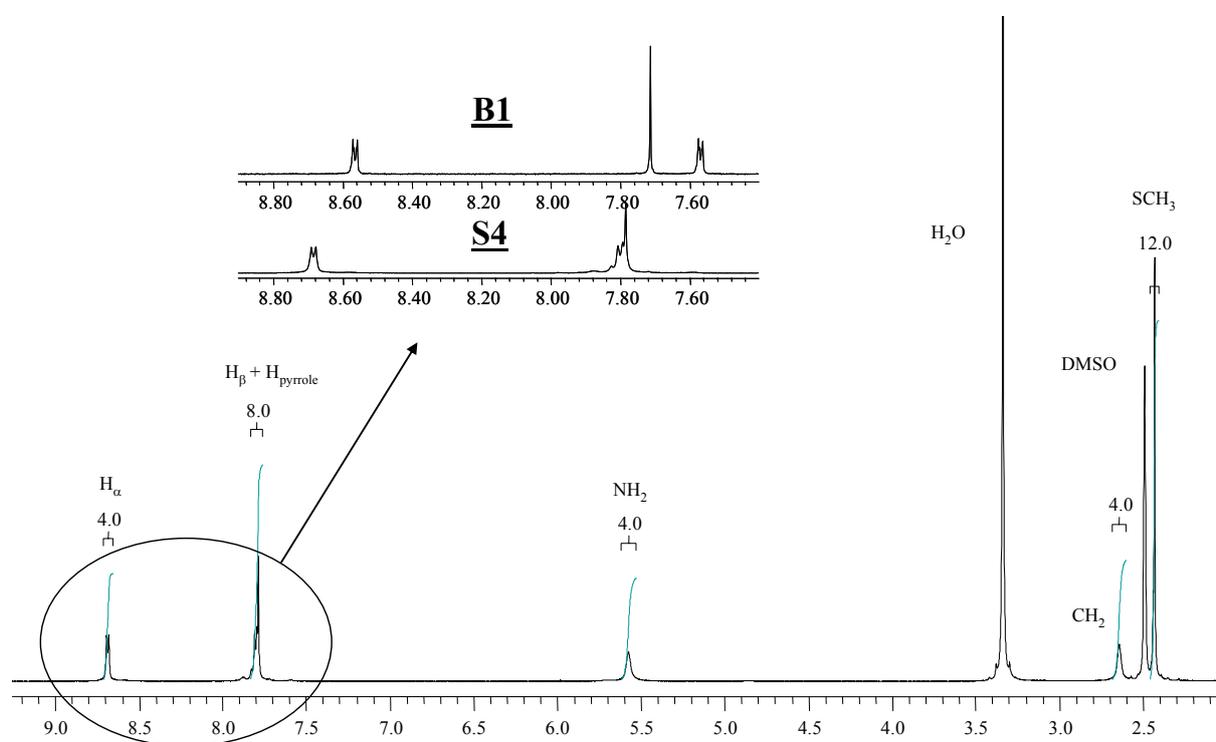


schéma 70

i. Etude par RMN de **S4** et **S5**

–Etude de **S4**

La symétrie de la structure **S4** se caractérise par la présence de deux signaux uniques pour les protons de la pyridine ( $H_\alpha=8.68$  ppm ;  $H_\beta=7.79$  ppm). Leur déplacement chimique, par rapport au ligand **B1** libre ( $H_\alpha=8.56$  ppm ;  $H_\beta=7.46$  ppm) témoigne de la coordination des groupements pyridyles au palladium (Figure 39 et Tableau 13). On note également un déblindage, moindre mais significatif du proton du motif pyrrole. Les rapports d'intégration de ces signaux protons sont également conformes à l'architecture attendue.



**Figure 39** RMN-<sup>1</sup>H dans DMSO-d<sub>6</sub> du complexe **S4** et agrandissement de la partie aromatique avec comparaison au ligand **B1**

**Tableau 13** valeurs des déplacements chimiques de *en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, **B1** et **S4** dans DMSO-d<sub>6</sub>

Composé	H <sub>α</sub> δ (ppm)	H <sub>β</sub> δ (ppm)	H <sub>pyrrole</sub> δ (ppm)	NH <sub>2</sub> δ (ppm)	CH <sub>2</sub> δ (ppm)	SCH <sub>3</sub> δ (ppm)
<i>en</i> Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	5.71	2.59	-
<b>B1</b>	8.56	7.46	7.71	-	-	2.44
<b>S4</b>	8.68	7.79	7.78	5.57	2.64	2.43

–Etude de **S5**

A la vue du spectre RMN-<sup>1</sup>H obtenu lors de la réaction de **B1** sur *en*Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Figures 40 et 41), on constate la coexistence en solution, de trois espèces : le coin **S5** souhaité ( $\Delta$ ), le produit de monosubstitution [**B1**Pten.NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\equiv$ **S5'**) ( $\circ$ ) et le ligand **B1** ( $\square$ ). De ce point de vue, cet exemple constitue un modèle intéressant illustrant la faisabilité de la discrimination par RMN-<sup>1</sup>H des différentes espèces impliquées. En particulier, cet exemple s'avère une référence pour l'étude ultérieure de structures plus complexes (synthèse de macrocycles), afin de trancher entre des métaux mono ou disubstitués par les ligands pyridyles. Les attributions des différents signaux ont été effectuées par analogie avec l'étude réalisée sur le complexe **S4** et en comparant les différents rapports d'intégration (signaux aromatiques, signaux NH<sub>2</sub>) (Tableau 14). On peut noter au passage sur ce spectre, la non équivalence des protons NH<sub>2</sub> dans le cas du complexe métallique monosubstitué **S5'**, ainsi que l'absence de complexe de départ *en*Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

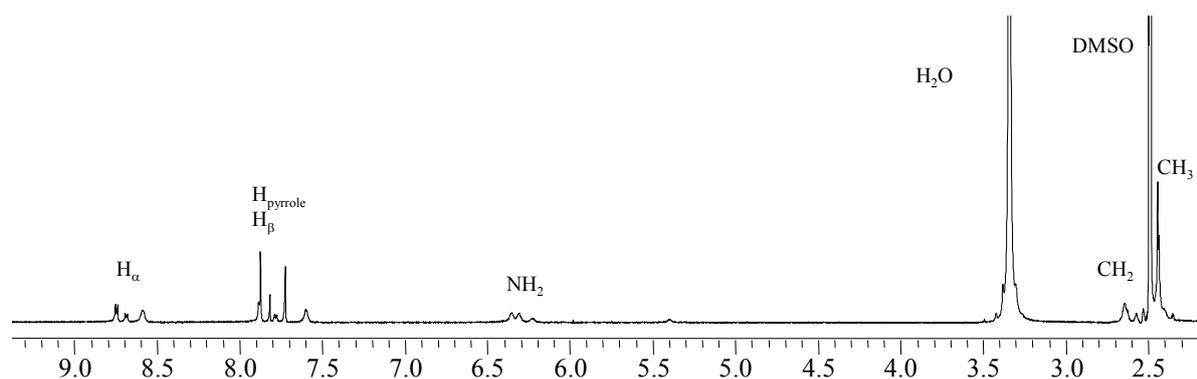


Figure 40 RMN-<sup>1</sup>H du mélange réactionnel **S5**, **S5'** et **B1** dans DMSO-d<sub>6</sub>

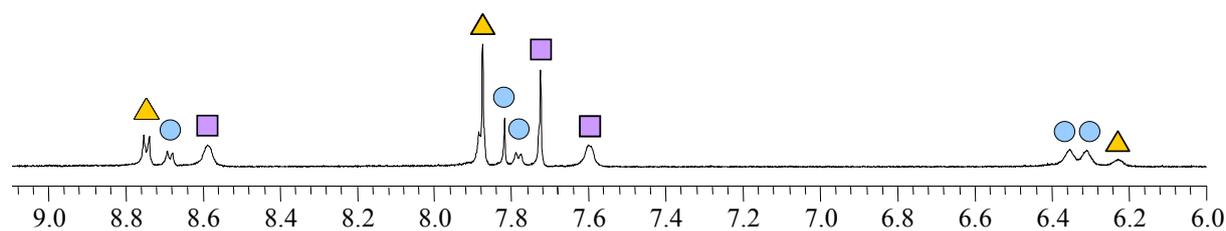


Figure 41 agrandissement du spectre RMN-<sup>1</sup>H du mélange **S5** ( $\Delta$ ), **S5'** ( $\circ$ ), **B1** ( $\square$ ) dans DMSO-d<sub>6</sub>

**Tableau 14** déplacements chimiques des signaux protons des produits **B1**, **S5'**, **S5** et *enPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* dans DMSO-d<sub>6</sub>

Composé		H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>pyrrole</sub>	NH <sub>2</sub>
<b>B1</b>	δ (ppm)	8.56	7.46	7.71	-
■	Int.	2	2	2	-
<b>S5'</b>	δ (ppm)	8.65	7.75	7.78	6.32 et 6.27
○	Int.	2	2	2	2 + 2
<b>S5</b>	δ (ppm)	8.71	7.84	7.84	6.19
▲	Int.	4	4	4	4
<i>enPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></i>	δ (ppm)		-		6.44

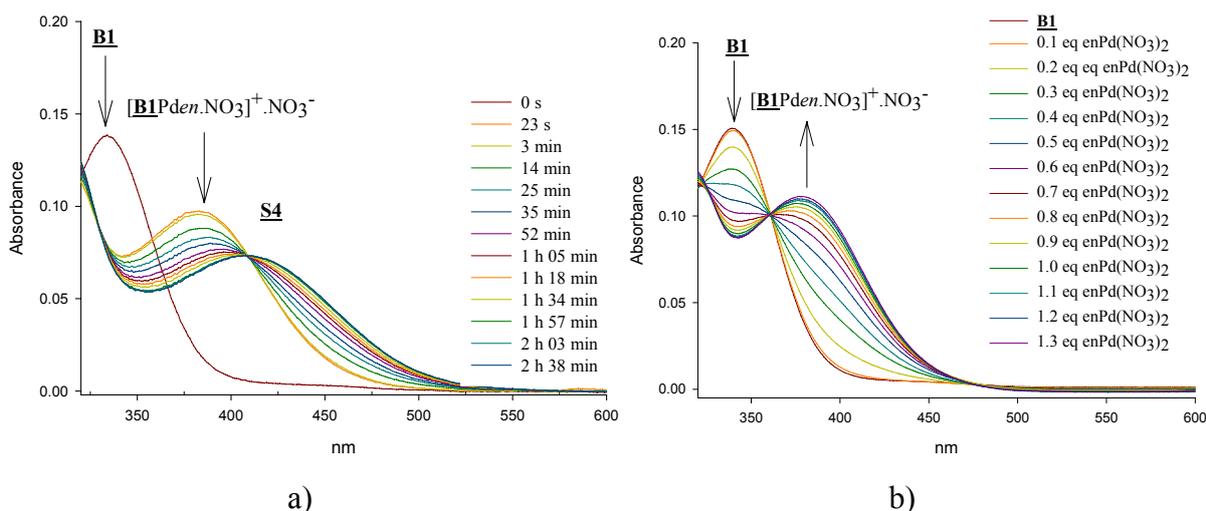
ii. Etude par spectrométrie de masse de **S4** et **S5**

Les deux composés **S4** et **S5** sont tous les deux solubles uniquement dans le DMF et le DMSO. Ces solvants possèdent des points d'ébullition supérieurs à 150°C ce qui nécessite, pour une bonne désolvation des composés, une température élevée d'introduction des échantillons. Malheureusement ces températures entraînent une fragmentation importante des espèces. Nous avons donc été dans l'incapacité d'obtenir le moindre ion caractéristique de **S4** ou **S5**, quelle que soit la méthode employée (ESI-FTICR, ESI-piège à ions).

iii. Etude par spectroscopie UV-visible de **S4**

La figure 42a représente l'évolution dans le temps du spectre d'absorption de **B1** en présence de 0.5 équivalent de *enPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*. Le spectre s'avère similaire à celui observé pour **S1** (Figure 35). En effet, dès l'ajout du complexe dit de Fujita, la bande à 334 nm (**B1**) diminue au profit d'une nouvelle transition à 383 nm qui est attribuée au produit de monosubstitution [**B1**Pten.NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Cette dernière se décale ensuite jusqu'à 410 nm, valeur affectée à l'assemblage **S4**.

La variation du spectre UV-visible de **B1**, enregistrée en présence de quantités croissantes de *enPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* (Figure 42b), permet de vérifier l'attribution de la bande à 383 nm au complexe de stoechiométrie 1/1 [**B1**Pten.NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.



**Figure 42** a) spectre UV-visible de **B1** ( $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) en présence de 0.5 eq de  $\text{enPd}(\text{NO}_3)_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  M, DMSO), étude de la formation de **S4** ; b) spectre UV-visible de **B1** ( $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) en présence de quantités croissantes (0 à 1.3 eq) de  $\text{enPd}(\text{NO}_3)_2$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  M, DMSO), formation de  $[\text{B1Pd}(\text{en}).\text{NO}_3]^+.\text{NO}_3^-$

#### iv. Caractéristiques électrochimiques de **S4**

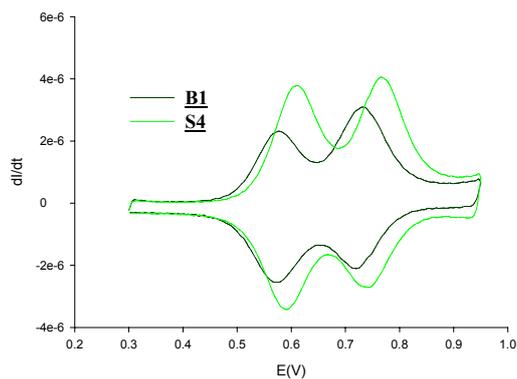
La figure 43 représente la superposition des voltammogrammes du ligand **B1** et du complexe **S4**, enregistrés dans le DMF. Dans les deux cas, nous observons bien les deux systèmes réversibles correspondants aux deux oxydations successives des deux motifs  $(\text{MeS})_2\text{MPTTF}$ , qui se comportent de manière indépendante.

La complexation du ligand **B1** par  $\text{enPd}(\text{NO}_3)_2$  provoque un déplacement positif du premier potentiel d'oxydation ( $\Delta E_{\text{ox}}^1 = +36$  mV), le système rédox devenant en effet plus difficilement oxydable après coordination au métal.

Cette observation est également valable au niveau de la seconde vague d'oxydation ( $\Delta E_{\text{ox}}^2 = +34$  mV) ce qui indique que le métal reste complexé à **B1** même après oxydation de ce dernier. Les deux étapes de réduction sont aussi décalées par rapport à celles de **B1**, traduisant ainsi la persistance du complexe à ces potentiels.

**Tableau 15** potentiels d'oxydation de **B1** ( $2.5 \cdot 10^{-4}$  M) et **S4** ( $4.5 \cdot 10^{-4}$  M),  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 100$   $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , DMF, Pt,  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 478$  mV

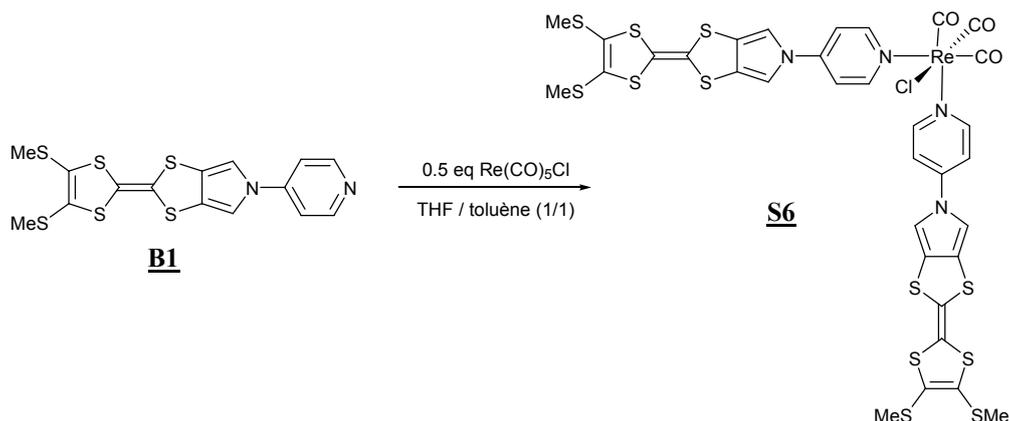
Composé	$E_{\text{ox}}^1$ (mV)	$E_{\text{ox}}^2$ (mV)
<b>B1</b>	576	732
<b>S4</b>	612	766



**Figure 43** voltammogrammes déconvolués de **B1** ( $2.5 \cdot 10^{-4}$  M) et **S4** ( $4.5 \cdot 10^{-4}$  M),  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 100$   $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , DMF, Pt,  $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 478$  mV

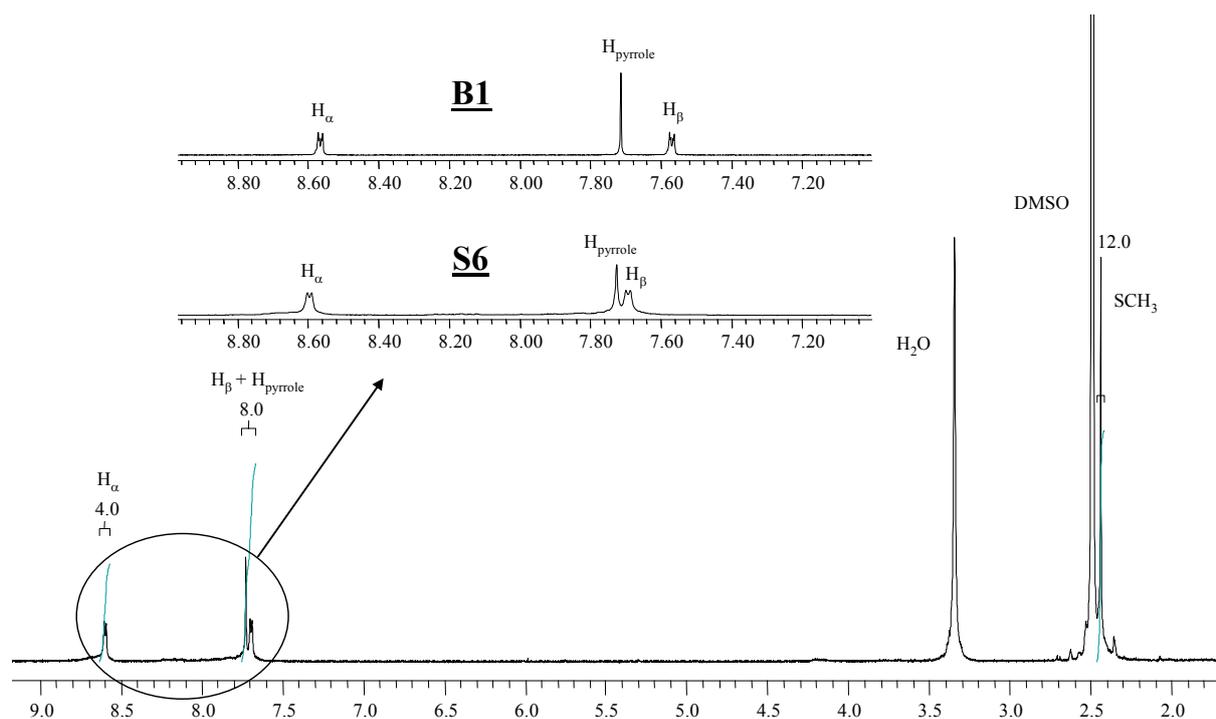
#### d. Synthèse du coin neutre **S6**

La synthèse d'un premier assemblage neutre a été réalisée par réaction entre le ligand **B1** et  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ , dans un mélange toluène/THF à reflux pendant vingt quatre heures (schéma 71). Le complexe **S6** est précipité en fin de réaction par addition d'éther diéthylique (Rdt=56%).



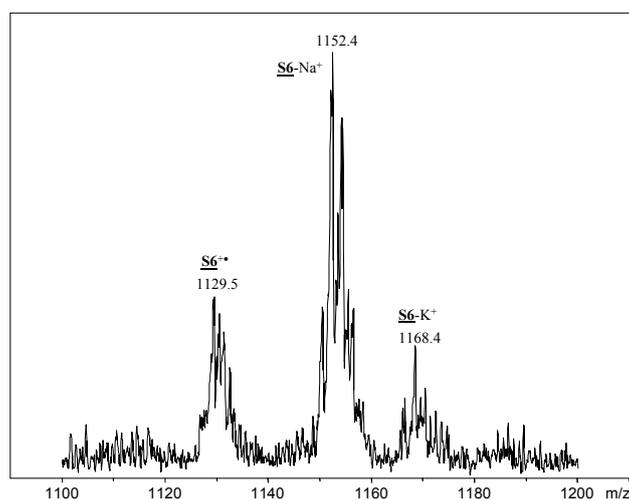
#### schéma 71

Une première analyse par RMN- $^1\text{H}$  montre que le ligand **B1** est bien coordonné au rhénium puisque un léger déblindage est observé pour les protons du groupement pyridyle. Le spectre RMN- $^1\text{H}$  ne présente par ailleurs dans la partie aromatique que trois signaux (d, d, s) affectés respectivement à  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$  et  $\text{H}_{\text{pyrrole}}$  (Figure 44). On peut également souligner que les variations des déplacements chimiques des protons  $\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\beta$  des groupements pyridyles du ligand **B1**, par complexation au rhénium (**S6**,  $\Delta\delta\text{H}_\alpha = +0.03$  ppm ;  $\Delta\delta\text{H}_\beta = +0.23$  ppm) sont beaucoup plus faibles que dans les cas précédents des complexes de palladium (**S4**,  $\Delta\delta\text{H}_\alpha = +0.12$  ppm ;  $\Delta\delta\text{H}_\beta = +0.33$  ppm) et de platine (**S5**,  $\Delta\delta\text{H}_\alpha = +0.15$  ppm ;  $\Delta\delta\text{H}_\beta = +0.38$  ppm).



**Figure 44** spectre RMN- $^1\text{H}$  de **S6** dans le DMSO- $\text{d}_6$  et agrandissement de la partie aromatique avec comparaison au ligand **B1**

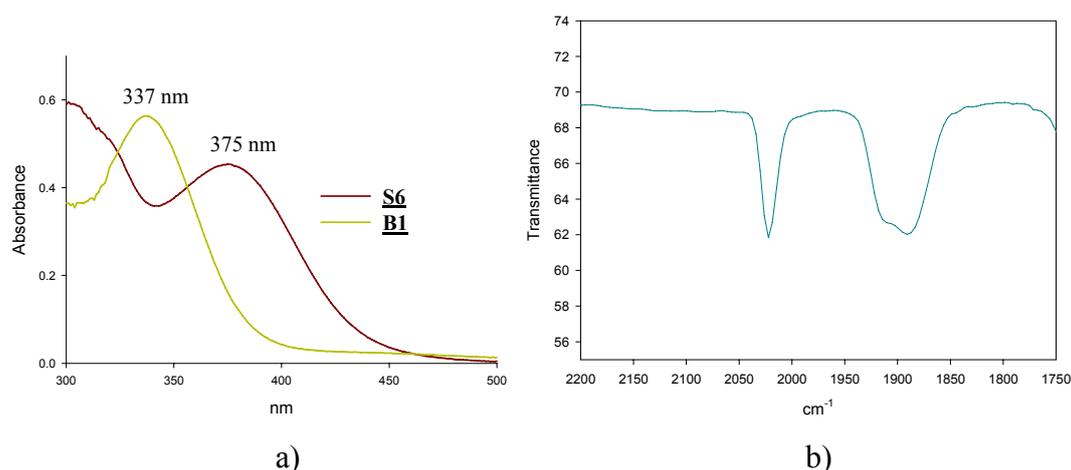
La formation de **S6** est également confirmée par spectrométrie de masse (ESI-piège à ions), pour laquelle nous observons trois pics à  $m/z = 1129$ , 1152 et 1168 qui correspondent respectivement aux espèces **S6** $^{+\bullet}$ , **S6**. $\text{Na}^+$ , **S6**. $\text{K}^+$  (Figure 45).



**Figure 45** spectre de masse de **S6** (ESI-piège à ions)

Le spectre IR de **S6** montre par ailleurs trois bandes intenses à 2023, 1914 et 1885 (épaulement)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ ) (Figure 46b). Ces bandes sont caractéristiques de ce type de complexe ( $\text{Re}(\text{CO})_3\text{XL}_2$ ) et permettent de le distinguer de  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$  initial.<sup>106</sup>

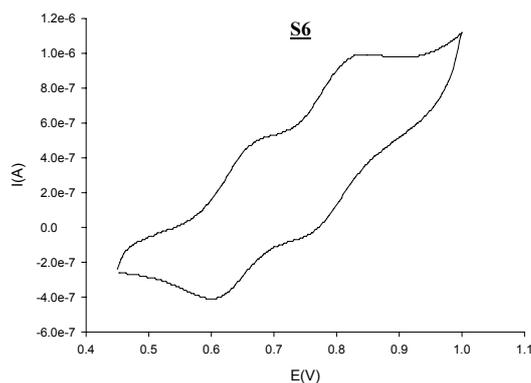
Enfin, le spectre UV-visible de **S6** présente une bande intense à 375 nm (absente dans le spectre de **B1**). Cette dernière, assignée à une transition MLCT, confirme la coordination de **B1** à l'atome de rhénium<sup>26, 27</sup> (Figure 46a).



**Figure 46** a) spectres UV-visible de **B1** ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M) et de **S6** ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M) dans le DMF ; b) agrandissement du spectre IR (KBr) de **S6** dans la région  $1750\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CO}}$ )

Comme dans les cas précédents, les deux vagues réversibles liées au cœur  $(\text{MeS})_2\text{MPTTF}$  sont visualisées par voltammétrie cyclique (Figure 47 et Tableau 16). A noter que l'oxydation du centre métallique  $\text{Re}(\text{I})$  observée dans d'autres types systèmes auto-assemblés à 1.5 V (VC dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),<sup>107</sup> n'est pas observée pour **S6**, la fenêtre de potentiels utilisables dans le milieu (DMF,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) n'autorisant pas d'atteindre de telles valeurs.<sup>108</sup>

<sup>106</sup> a) C. J. Kleverlaan, D. J. Stufkens, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 284, 61 ; b) R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 1124 ; c) B. D. Rossenaar, C. J. Kleverlaan, M. C. E. Vand de Ven, D. J. Stufkens, A. Vlček Jr., *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 228 ; d) L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 170, 235 ; e) B. J. Bridson, D. A. Edwards, J. White, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 156, 427 ; f) R. R. Andréa, W. G. J. de Lange, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 149, 77  
<sup>107</sup> T. Rajendran, B. Manimaran, R. T. Liao, R. J. Lin, P. Thanasekaran, G. H. Lee, S. M. Peng, Y. H. Liu, I. J. Chang, S. Rajagopal, K. L. Liu, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 6388  
<sup>108</sup> S. S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, P. Y. Zavalij, *Organometallics*, **2002**, 21, 685



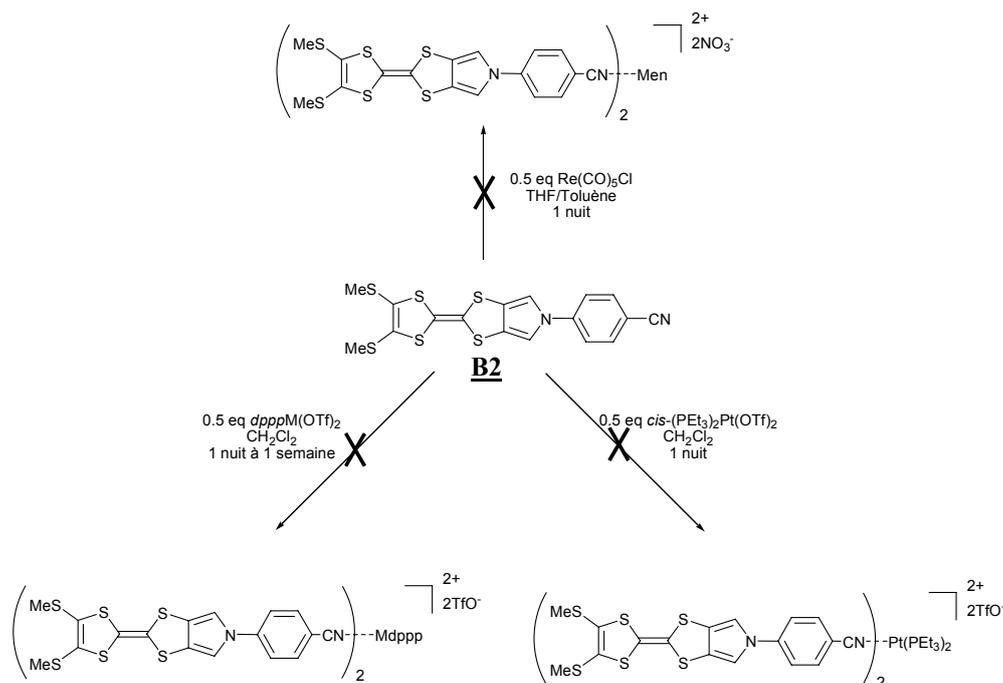
**Figure 47** voltammogramme de **S6** ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M),  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , DMF, Pt,  $\text{FC}/\text{Fc}^+ = 534 \text{ mV}$

**Tableau 16** potentiels d'oxydation **S6** ( $2.5 \cdot 10^{-5}$  M) et du ferrocène,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}$  M),  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , DMF, Pt,  $\text{FC}/\text{Fc}^+ = 534 \text{ mV}$

Composé	$E_{\text{ox}}^1$ (mV)	$E_{\text{ox}}^2$ (mV)
<b>S6</b>	649	797

### 3. Préparation des coins incorporant le ligand **B2**

L'utilisation de la fonction nitrile dans les processus d'auto-assemblages métalla-assistés est décrite.<sup>25</sup> On peut rappeler le cas du composé **X17** (Cf. Partie 1 Chap. 1, §I3b) qui est préparé par association entre le 1,4-dicyanobenzène et le complexe  $dppp\text{Pd}(\text{OTf})_2$ .<sup>25</sup> Nous avons engagé les études de complexation au départ du ligand **B2**, associant le groupement *p*-cyanophényle au squelette MPTTF (schéma 72).



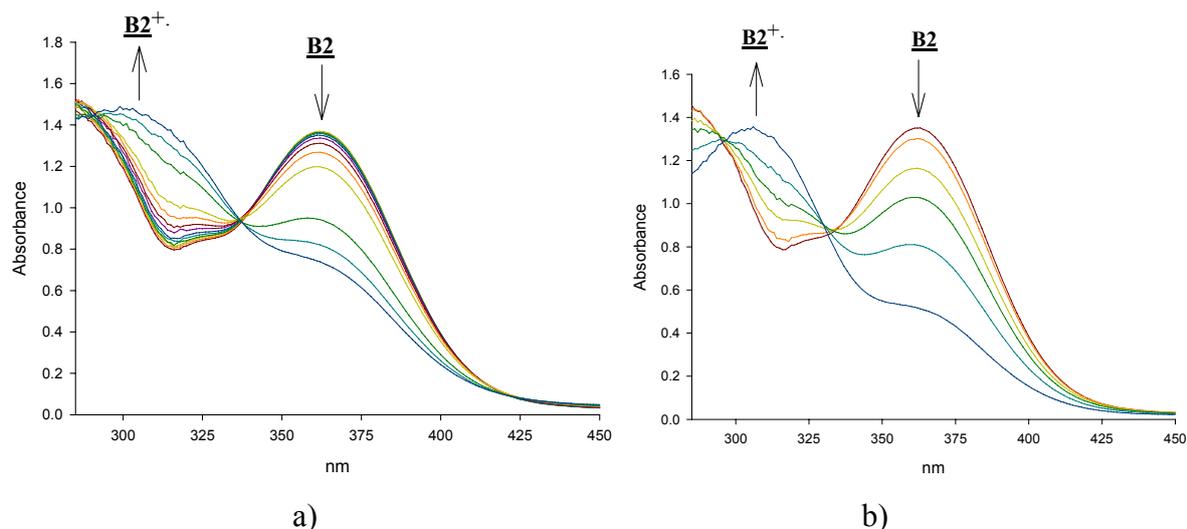
**schéma 72**

Expérimentalement, **B2** est mis en suspension soit dans le dichlorométhane puis on additionne les complexes  $dpppM(OTf)$  ( $M=Pt, Pd$ ) ou  $cis-(PEt_3)_2Pt(OTf)_2$ , soit dans un mélange THF/Toluène (1/1 v/v) que l'on porte à reflux après ajout de  $Re(CO)_5Cl$ .

Avec  $dpppPd(OTf)_2$ , le TTF **B2** reste en suspension même après une semaine d'agitation. La récupération quantitative de ce dernier par filtration, traduit l'absence de coordination au métal.

Lors de l'utilisation des complexes de Pt(II) ( $dpppPt(OTf)_2$ ,  $cis-(PEt_3)Pt(OTf)_2$ ) ou encore de rhénium ( $Re(CO)_5Cl$ ), nous observons un phénomène différent. En effet, la suspension du ligand **B2** initialement de couleur dorée, devient verte après ajout des complexes métalliques. Cette coloration intervient instantanément dans le cas des complexes de Pt(II) et en deux heures avec  $Re(CO)_5Cl$ .

Etant par ailleurs bien établi que les dérivés du TTF à l'état cation radical sont de couleur verte, le composé **B2** est vraisemblablement oxydé dans les conditions de la réaction. Nous avons voulu vérifier cette hypothèse par spectroscopie UV-visible dans le cas de la réaction avec le complexe  $cis-(PEt_3)_2Pt(OTf)_2$  (Figure 48). La bande d'absorption de **B2** à 363 nm décroît au profit d'une nouvelle transition à plus basse énergie (303 nm) par ajouts de quantités croissantes de  $cis-(PEt_3)_2Pt(OTf)_2$  (Figure 48a). Par ailleurs, nous avons enregistré l'évolution du spectre UV-Visible de **B2** lors d'ajout progressif d'un oxydant chimique ( $NOSbF_6$ ) (Figure 48b). Ce spectre laisse apparaître une bande à 303 nm qui se développe au détriment de la bande initiale (363 nm), avec un point isobestique à 340 nm, caractéristique de la présence de seulement deux espèces, **B2** et **B2**<sup>+</sup>. Les profils des spectres d'absorption de **B2** lors de l'addition de  $cis-(PEt_3)_2Pt(OTf)_2$  ou de  $NOSbF_6$  s'avèrent similaires, ce qui confirme l'oxydation du ligand **B2** en présence du complexe de Pt(II).



**Figure 48** spectres UV-visible de **B2** ( $5.10^{-5}$  M, THF) en présence de quantités croissantes de a) *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub> ( $5.10^{-3}$  M, THF) ; b) de NOSbF<sub>6</sub> ( $5.10^{-3}$  M, THF). Oxydation du ligand **B2**

A ce stade il est intéressant de rappeler qu'un tel phénomène d'oxydation du cœur TTF (MeS)<sub>2</sub>MPTTF par des sels de Pt(II) n'est pas observé dans le cas du ligand **B1**, porteur du motif pyridyle. Cette observation confirme la robustesse de la coordination N<sub>pyridine</sub>-Pt(II) (cas des complexes **S1**, **S3** et **S5**), qui a pour effet d'atténuer le caractère oxydant du Pt(II), ceci permettant d'isoler les complexes dans lesquels les entités électroactives sont à l'état neutres.

#### 4. Conclusion

En résumé, plusieurs structures auto-assemblées intégrant le modèle **B1** ont été synthétisées et caractérisées avec succès.

Les analyses par RMN nous ont renseignés sur la symétrie des édifices obtenus par l'observation de :

- signaux uniques en RMN-<sup>1</sup>H pour les protons des groupements pyridyles (quelque soit le composé étudié) ;
- pics exclusifs en RMN-<sup>31</sup>P et <sup>19</sup>F (**S1**, **S2** et **S3**)

Les formations des complexes ciblés ont été confirmées par spectrométries de masse ESI-FTICR (**S1**, **S2**, **S3**) et ESI-piège à ions (**S6**).

La coordination du ligand **B1** aux métaux a pu également être suivie par spectroscopie UV-visible, en observant des bandes de transfert de charge métal ligand (MLCT) dans la région 370-450 nm.

Enfin, l'intégrité des propriétés rédox de l'unité rédox **B1** au sein des structures synthétisées, a été mise en évidence par l'observation systématique en voltammétrie cyclique, des deux systèmes électroactifs réversibles.

En revanche, l'utilisation du groupement nitrile comme entité complexante s'est avérée infructueuse comme l'atteste l'absence d'auto-assemblage avec le ligand **B2** en présence de Pd(II) et son oxydation avec Pt(II) et Re(I).

### III. Synthèse des carrés

#### 1. Introduction

Dans cette seconde partie, nous nous intéressons à la construction de dispositifs macrocycliques et à leur caractérisation. De même que précédemment, plusieurs types d'analyses ont été menées conjointement afin de converger vers les structures moléculaires des produits.

Les métallacycles souhaités reposent sur l'association des ligands ditopiques **A1**, **A2** et **C1** aux différents complexes métalliques.

#### 2. Préparation des métallacycles incorporant le ligand ditopique **A1**

##### a. Auto-assemblage de **A1** en présence de $dpppPt(OTf)_2$ : Synthèse de **S7**

L'assemblage **S7** résulte de la réaction du ligand **A1** (insoluble) avec le complexe  $dpppPt(OTf)_2$  dans le dichlorométhane (schéma 73). Un temps réactionnel de cinq jours est nécessaire à la formation du métallacycle. Son obtention peut être suivi qualitativement. L'avancement de la réaction se traduit (comme lors de la synthèse des coins **S1-S6**) par la solubilisation progressive du ligand (ici **A1**) par complexation au métal. En quelques heures, la totalité du TTF **A1** est solubilisé. Le composé **S7** étant insoluble dans  $CH_2Cl_2$ , précipite à son tour au cours de la réaction puis est isolé par filtration (Rdt=31%). Il s'avère par ailleurs soluble dans divers solvants organiques tels que l'acétone, l'acétonitrile, le nitrométhane, le DMF, et le DMSO.

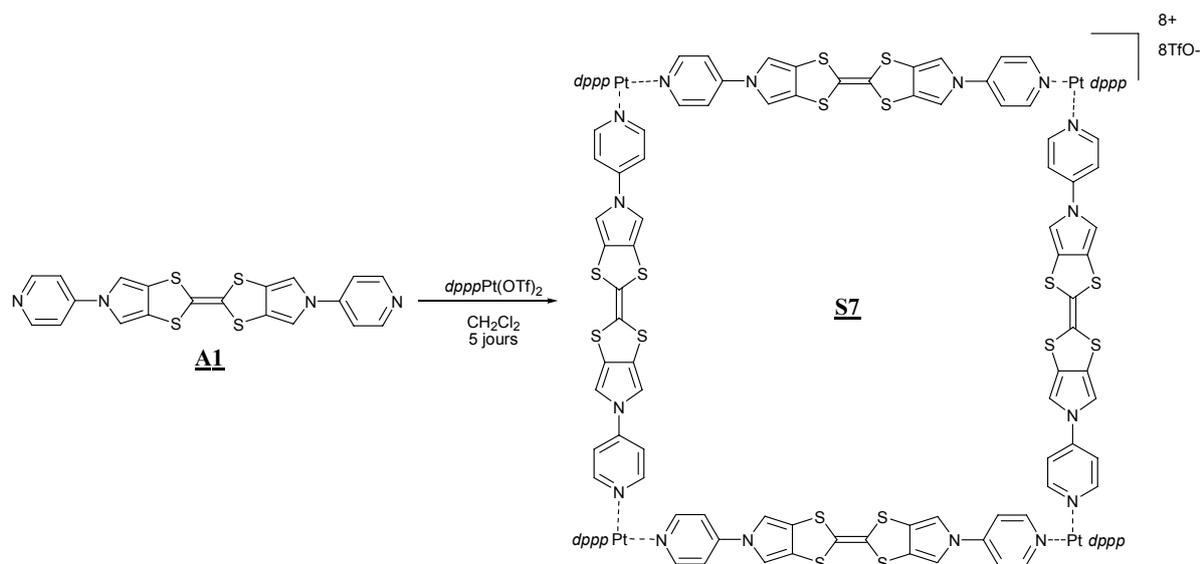


schéma 73

### b. Caractérisation de **S7**

L'analyse s'appuie sur la même démarche que celle employée pour le composé modèle correspondant (**S1**) (excepté la nature du solvant, puisque **S7** est peu soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Le spectre RMN- $^1\text{H}$  de **S7** enregistré dans l'acétone- $\text{d}_6$ , est présenté en figure 49. La simplicité du spectre est compatible avec la formation d'un produit symétrique (deux doublets pour les protons des pyridines  $\text{H}_\alpha=8.75$  ppm et  $\text{H}_\beta=7.28$  ppm) et contraste avec le spectre obtenu à partir du filtrat, correspondant à un mélange d'oligomères (Figure 50). Les déplacements chimiques des protons  $\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\beta$  sont typiques de ligands pyridines coordonnés au complexe  $\text{dpppPt(OTf)}_2$ .<sup>24,25</sup> La complexation est par ailleurs confirmée par le déblindage des groupements méthylènes liés au phosphore (Tableau 17). Le spectre RMN- $^{19}\text{F}$  montre un signal unique (-79.2 ppm) cohérent avec la forme  $\text{TfO}^-$ . Enfin le spectre  $^{31}\text{P}$  se caractérise par un signal unique à -13.4 ppm (associé aux satellites issus du couplage  $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ ).

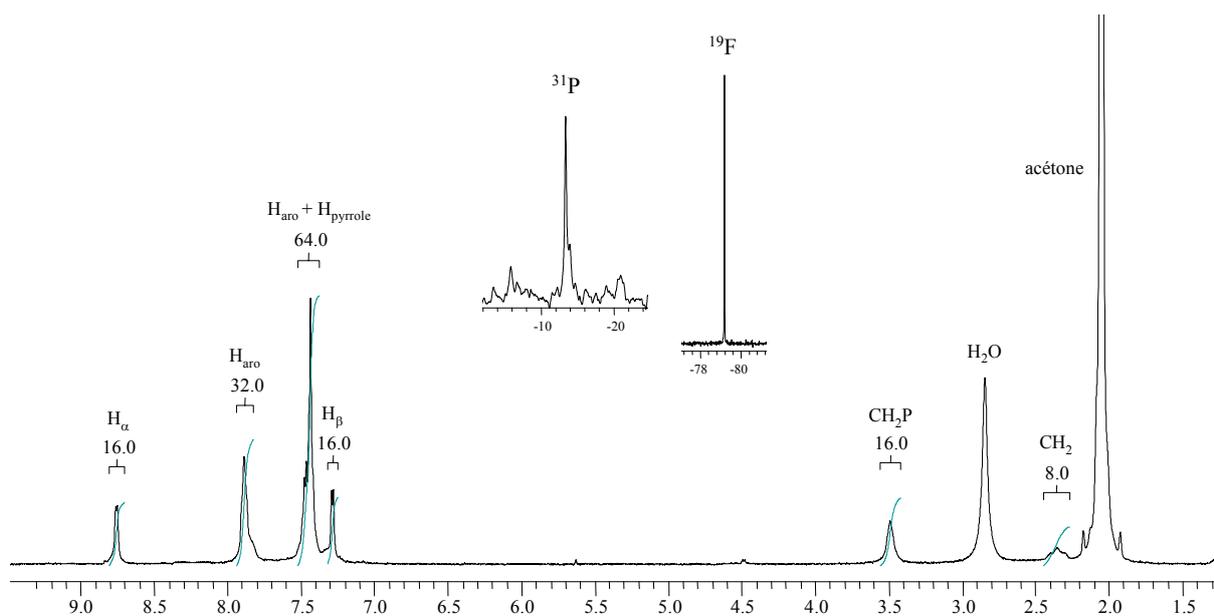


Figure 49 spectres RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$  de **S7** (acétone- $\text{d}_6$ )

Tableau 17 données RMN des spectres de  $\text{dpppPt}(\text{OTf})_2$  et **S7** effectués dans l'acétone- $\text{d}_6$

Composé	$\text{H}_\alpha$ $\delta$ (ppm)	$\text{H}_\beta$ $\delta$ (ppm)	$\text{CH}_2$ $\delta$ (ppm)	$\text{CH}_2\text{P}$ $\delta$ (ppm)	RMN- $^{31}\text{P}$ $\delta$ (ppm)	RMN- $^{19}\text{F}$ $\delta$ (ppm)
$\text{dpppPt}(\text{OTf})_2$	-	-	2.34	3.25	-11.4	-79.4
<b>S7</b>	8.75	7.28	2.35	3.49	-13.4	-79.2

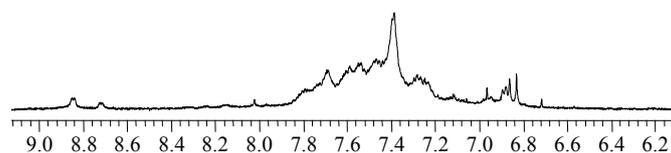
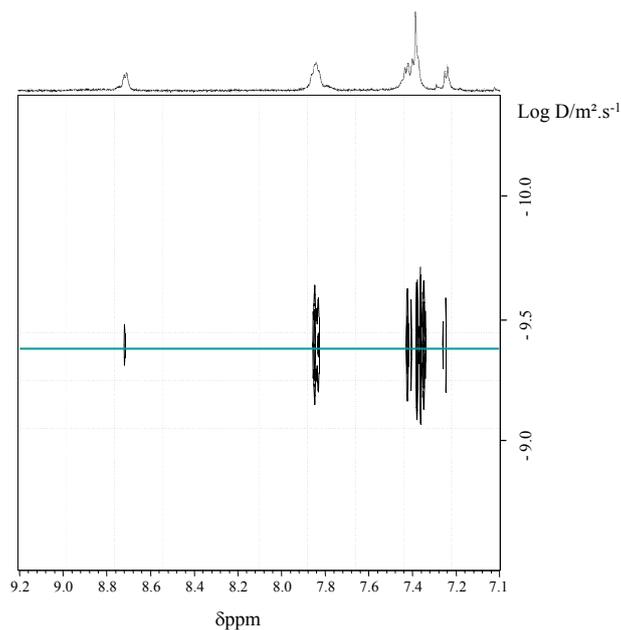


Figure 50 RMN- $^1\text{H}$  du filtrat issu du mélange **A1**/ $\text{dpppPt}(\text{OTf})_2$  (acétone- $\text{d}_6$ )

Ces données convergent vers une structure symétrique de type polygone. Néanmoins comme évoqué dans le chapitre 1 (Partie 1), une incertitude subsiste quant à la géométrie de ce polygone (carré ou triangle), ou encore quant à son unicité (une structure unique ou un mélange). Une réponse à ce dernier point peut être amenée par RMN-DOSY (Cf. Partie 1 Chap. 1 §I6b.).

Une étude RMN-DOSY a été réalisée avec les conseils du Pr. Pascal Richomme (Service Commun d'Analyses Spectroscopiques, Angers SCAS). La carte 2D DOSY agrandie sur la partie aromatique est présentée en figure 51. Comme on peut le constater, les tâches

visualisées corrélient parfaitement avec les signaux RMN- $^1\text{H}$ , et sont alignés suivant le même coefficient de diffusion. En conséquence la RMN-DOSY est en accord avec la formation d'un seul produit. Reste alors à identifier la nature du polygone obtenu.

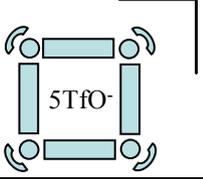
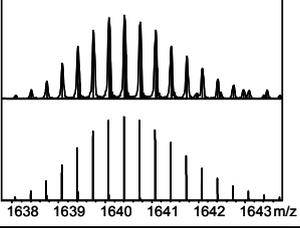
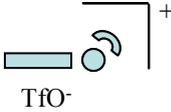
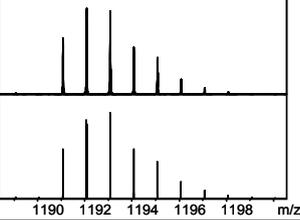
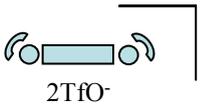
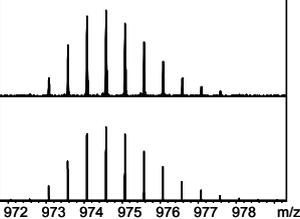
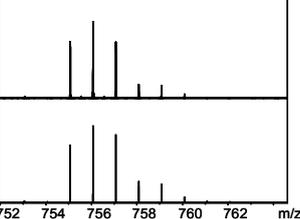
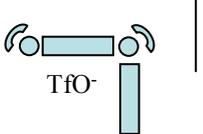
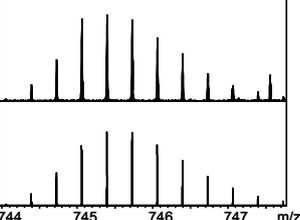
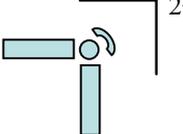
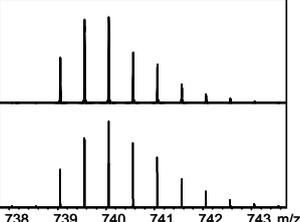


**Figure 51** carte 2D DOSY de l'agrandissement de la partie aromatique du carré **S7**

L'analyse par spectrométrie de masse (ESI-FTICR) corrobore l'étude RMN précédente. Tout d'abord, nous observons un pic à  $m/z=1640$ , qui correspond au cation trichargé  $[(\mathbf{A1Pt}dppp)_4.5\text{OTf}]^{3+}$  issu de **S7**, après perte de trois anions triflate. La résolution du spectre permet d'identifier clairement des écarts isotopiques de  $\Delta m=0.33$  Da, en accord avec une espèce trichargée. La fragmentation de cet ion donne par la suite plusieurs cations dont les rapports  $m/z$ , les structures et les spectres associés, sont présentés dans le tableau 18

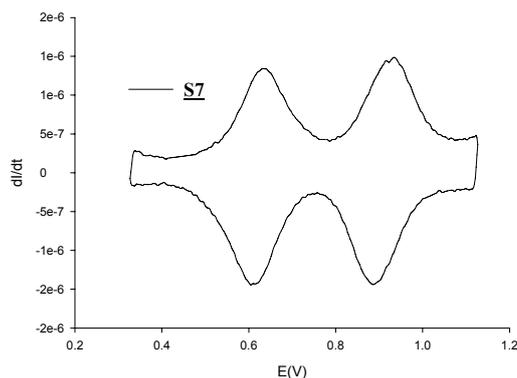
Tableau 18

 (A1),  $\curvearrowright$  (dppp),  $\circ$  (Pt)

Ion	Rapport $m/z$	Spectre ( $\frac{\text{expérimental}}{\text{théorique}}$ )
$[(\underline{\text{A1Pt}}\text{dppp})_4 \cdot 5\text{OTf}]^{3+}$ 	1640	
$[\underline{\text{A1Pt}}\text{dppp} \cdot \text{OTf}]^+$ 	1192	
$[(\text{dpppPt})_2 \underline{\text{A1}} \cdot 2\text{OTf}]^{2+}$ 	974	
$[\text{dpppPt} \cdot \text{OTf}]^+$ 	756	
$[(\underline{\text{A1Pt}}\text{dppp})_2 \cdot \text{OTf}]^{3+}$ 	745	
$[\underline{\text{A1}}_2\text{Pt}\text{dppp}]^{2+}$ 	740	

L'étude par voltammétrie cyclique (Figure 52) de S7 dans le dichlorométhane, permet d'observer les deux systèmes rédox réversibles propres au cœur BPTTF ( $E_{\text{ox}}^1 = 630$  mV et

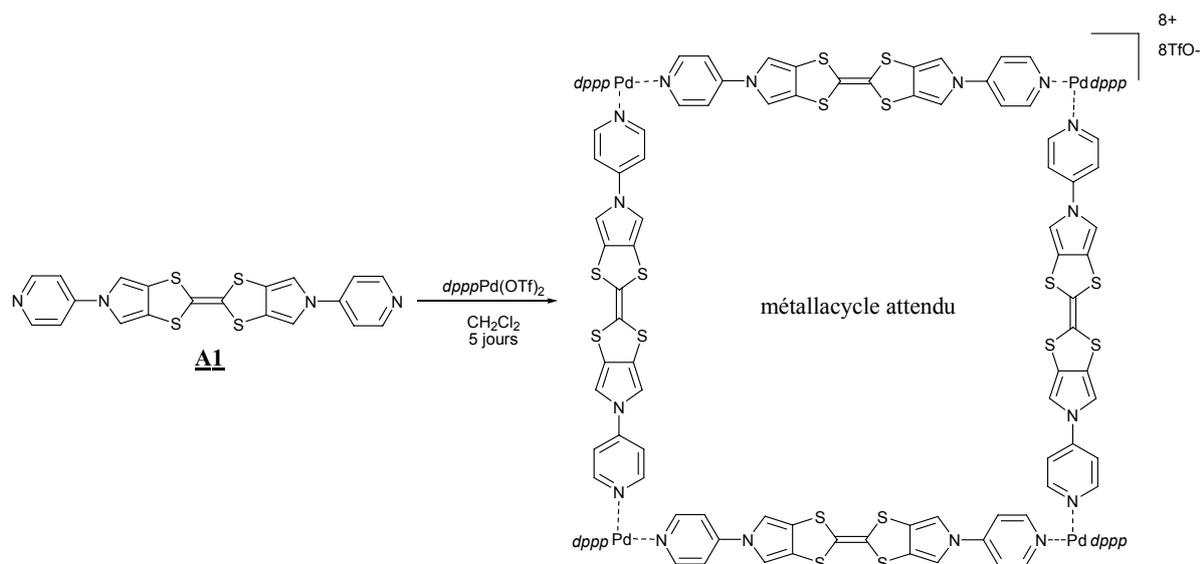
$E_{ox}^2=920$  mV). Une comparaison du comportement électrochimique de **S7** par rapport au ligand **A1** ne peut être menée, ce dernier étant complètement insoluble. On constate néanmoins que le voltammogramme de **S7** demeure inchangé après plusieurs balayages, démontrant la persistance du complexe quelque soit l'état d'oxydation du cœur BPTTF. Ainsi, l'oxydation au niveau de  $E_{ox}^2$  conduit à une structure portant seize charges positives au total (huit pour les coins métalliques Pt(II) et autant sur les parois où chaque unité BPTTF est doublement chargée)



**Figure 52** voltammogramme déconvolué de **S7** ( $5 \cdot 10^{-4}$  M),  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}$  M),  $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , vs AgCl/Ag,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1)

### c. Auto-assemblage de **A1** en présence de $dppp\text{Pd}(\text{OTf})_2$

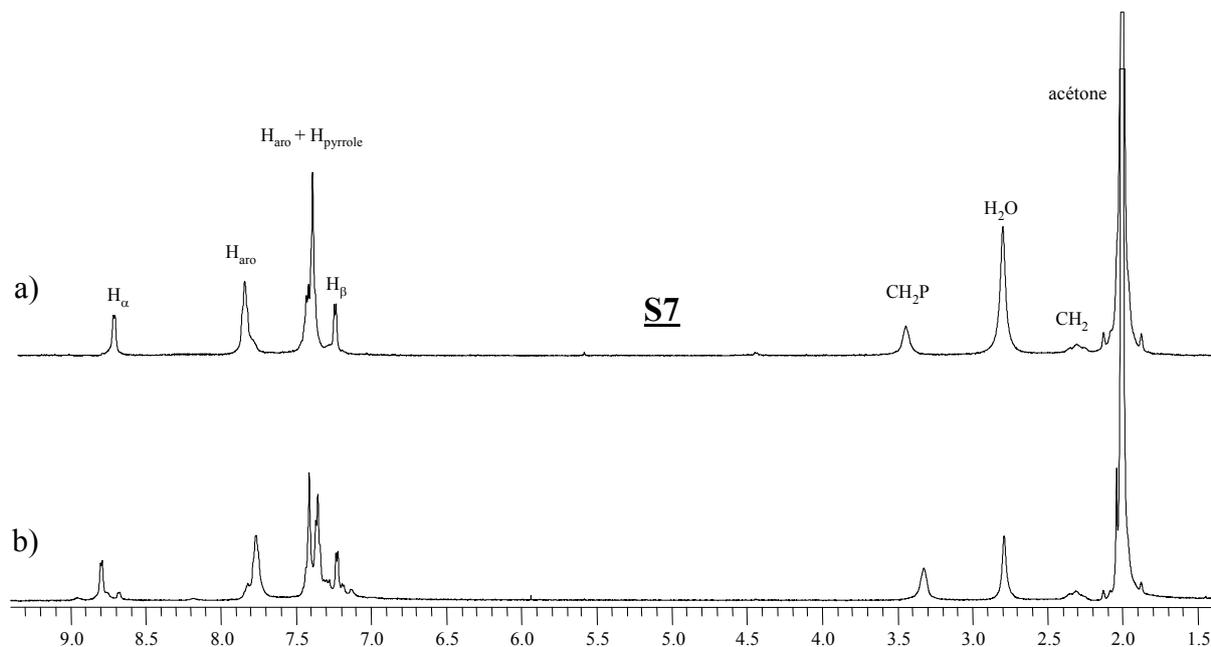
Suivant la même méthodologie que celle utilisée pour la synthèse de **S7**, nous avons mis en réaction le ligand ditopique **A1** et le complexe  $dppp\text{Pd}(\text{OTf})_2$  (schéma 74). Du point de vue qualitatif, les mêmes observations expérimentales sont notées (solubilisation du ligand **A1** par complexation au métal, puis précipitation du complexe formé dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Après filtration, on isole un solide orange.



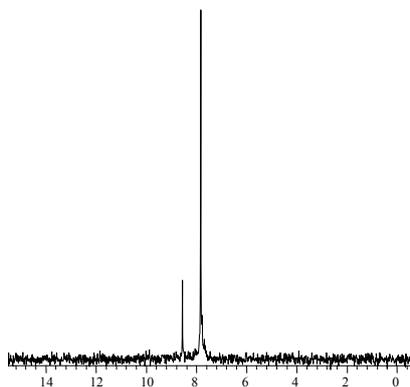
#### schéma 74

Contrairement aux systèmes modèles **S1** (Pt) et **S2** (Pd) qui présentent des spectres RMN-<sup>1</sup>H très similaires (Cf. Partie 1 Chap.3 §II2bi.), nous remarquons que les spectres de **S7** et du produit isolé divergent sensiblement (Figure 53).

Dans le cas présent, la multiplication des signaux laisse entrevoir l'obtention d'un mélange. Ce sentiment est confirmé par RMN-<sup>31</sup>P, puisque l'on observe deux pics à 8.55 et 7.82 ppm (dans l'acétone-d<sub>6</sub>). Par analogie avec des résultats de la littérature (Cf. Partie 1 Chap. 1 §I6b.),<sup>31</sup> le premier signal est attribué à la formation d'un triangle, qui est donc minoritaire et le second à un carré (majoritaire) (Figure 54).



**Figure 53** RMN-<sup>1</sup>H de a) **S7** ; b) produit de la réaction **A1** + **dpppPd(OTf)<sub>2</sub>** (acétone-d<sub>6</sub>)

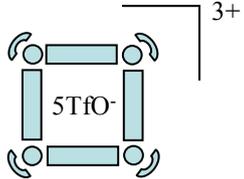
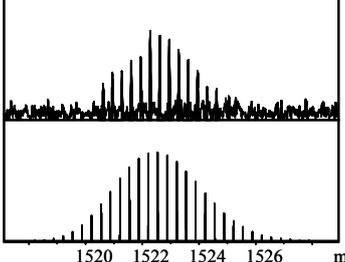
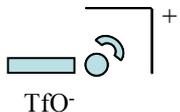
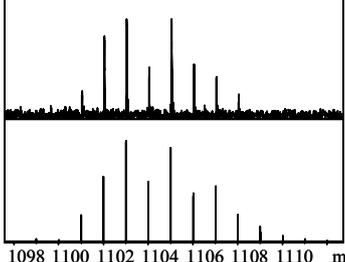
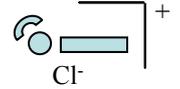
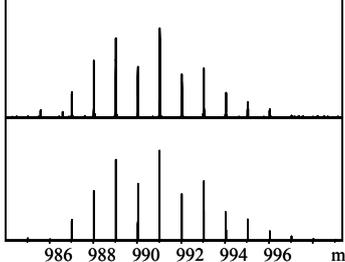
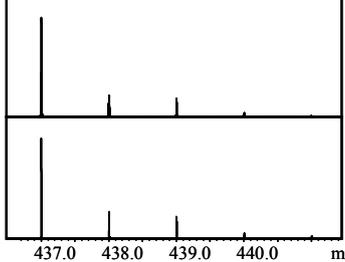


**Figure 54** RMN-<sup>31</sup>P du produit de la réaction **A1** + *dppp*Pd(OTf)<sub>2</sub> (acétone-d<sub>6</sub>)

Des études par SM-ESI-FTICR ont alors été entreprises afin de conforter cette hypothèse. L'existence du carré est confirmée par la présence d'un signal très faible correspondant au trication [(**A1**Pd*dppp*)<sub>4</sub>.5OTf]<sup>3+</sup> (*m/z*=1520).

A noter, qu'il a été impossible de visualiser des amas isotopiques correspondant à l'espèce triangle. Les échantillons se fragmentant trop facilement, nous observons essentiellement trois signaux à *m/z*=1103, 991 et 437 attribués respectivement aux ions [**A1**Pd*dppp*.OTf]<sup>+</sup>, [**A1**Pd*dppp*.Cl]<sup>+</sup> et [**A1**.H]<sup>+</sup>. Les structures et les spectres des ions observés sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19 (A1),  $\curvearrowright$  (*dppp*),  $\circ$  (Pd)

Ion	Rapport $m/z$	Spectre ( $\frac{\text{expérimental}}{\text{théorique}}$ )
$[(\underline{\mathbf{A1}}\text{Pd}dppp)_4.5\text{OTf}]^{3+}$ 	1520	
$[\underline{\mathbf{A1}}\text{Pd}dppp.\text{OTf}]^+$ 	1103	
$[\underline{\mathbf{A1}}\text{Pd}dppp\text{Cl}]^+$ 	991	
$[\underline{\mathbf{A1}}.\text{H}]^+$	437	

Des expériences RMN-DOSY sont actuellement en cours afin d'étudier le mélange carré/triangle.

d. Auto-assemblage de A1 en présence de enPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : synthèse de S8

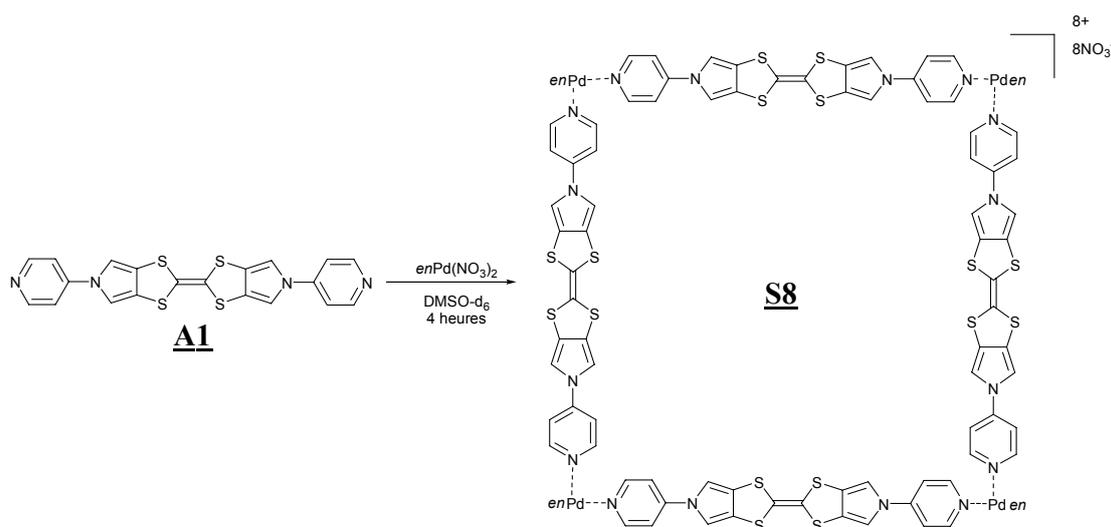
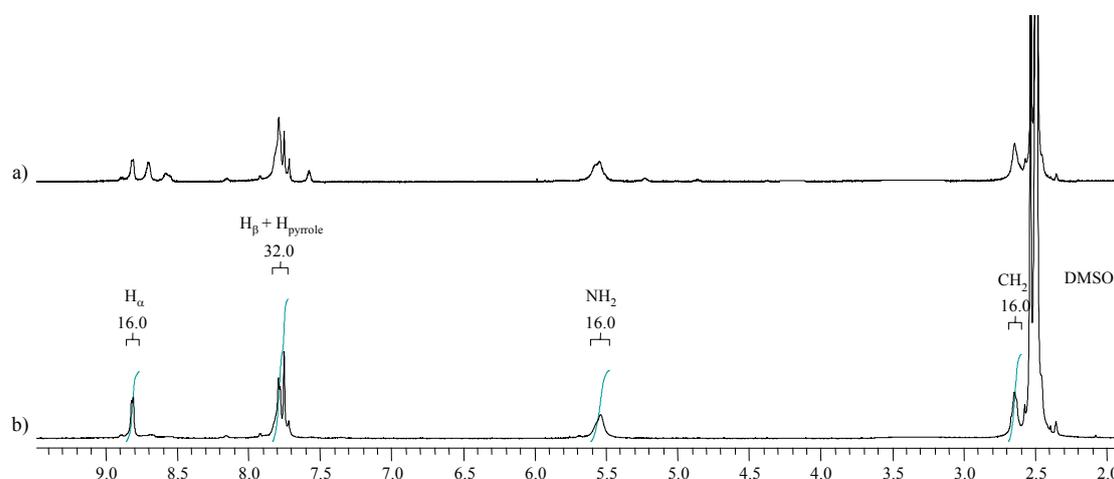


schéma 75

La formation du métallacycle **S8**, réalisée par réaction du complexe  $enPd(NO_3)_2$  avec le ligand **A1** dans DMSO- $d_6$ , peut être suivie par RMN- $^1H$  (Figure 55). Le mélange **A1**/ $enPd(NO_3)_2$  donne dans un premier temps un spectre complexe attribuable à un mélange de composés (Figure 55a), qui se simplifie progressivement. Au bout de quatre heures à température ambiante, le spectre RMN- $^1H$  ne comporte plus que cinq signaux (Figure 55b) correspondant aux protons pyridyles  $H_\alpha(d)=8.80$  ppm et  $H_\beta(d)=7.78$  ppm, aux protons de l'unité pyrrole  $H_{pyrrole}(s)=7.75$  ppm, et enfin au groupement éthylène diamine ( $\delta NH_2 = 5.53$  ppm et  $\delta CH_2 = 2.64$  ppm, singulets élargies). Ces valeurs sont très similaires de celles observées pour les signaux correspondants dans le complexe modèle **S4**.

L'intégration des signaux constitutifs du ligand **A1** et du groupement éthylène diamine du sel de platine, sont également en accord avec la structure proposé pour **S8**.

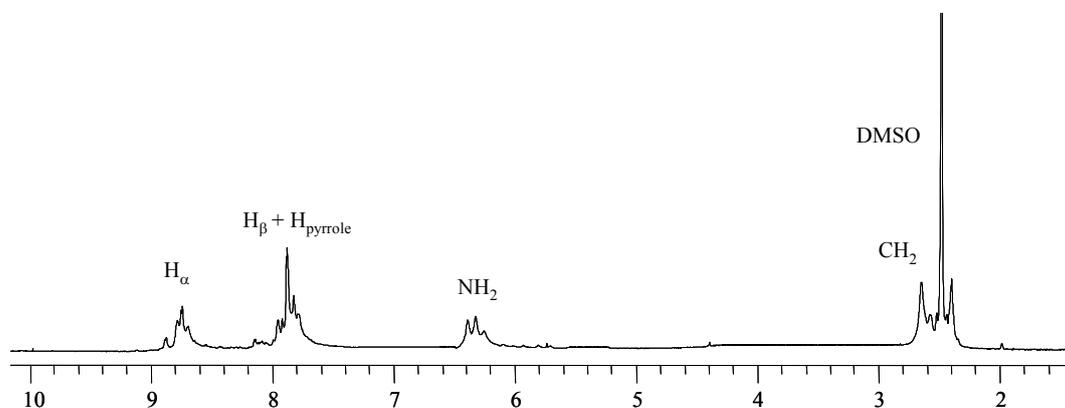


**Figure 55** RMN- $^1H$ , dans DMSO- $d_6$ , pic de l'eau enlevé, évolution du mélange équimolaire  $enPd(NO_3)_2$  + **A1**

a)  $t = 15$  min ; b)  $t = 4$  heures, **S8**

Plusieurs tentatives ont été menées pour isoler l'édifice **S8** à l'état solide en le faisant précipiter. Pour cela de l'éther diéthylique a été ajouté au milieu réactionnel (DMSO-d<sub>6</sub>). Un précipité très fin se forme, qui a été difficile à isoler par filtration ou par centrifugation. L'absence de quantité suffisante de produit n'a pas permis d'opérer de caractérisation physico-chimique supplémentaire.

Comme observé dans le cas du système modèle en coin **S5** (Pt), l'auto-assemblage par réaction entre **A1** et le complexe *enPt*(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> s'avère plus difficile que pour la préparation de **S8** (Pd) qui est complète en quatre heures à température ambiante. Ainsi, le chauffage à 100°C dans le DMSO-d<sub>6</sub> pendant 15 jours de **A1** et *enPt*(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ne conduit qu'à un mélange de produits inséparables (Figure 56).



**Figure 56** RMN-<sup>1</sup>H du mélange **A1**/*enPt*(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, t=15 jours dans le DMSO-d<sub>6</sub>, pic de l'eau enlevé

### 3. Utilisation du ligand ditopique **A2**

L'étude de la préparation d'édifices macrocycliques associant le ligand **A2** aux différents complexes de platine (II), de palladium (II) et de rhénium (I) cités dans les paragraphes antérieurs, a été entreprise.

Comme précédemment évoqué, l'addition de sels de Pt(II) ou de Re(I) conduit à l'oxydation immédiate du donneur- $\pi$  (la suspension de **A2** devient verte) (Cf. Partie 1 Chap. 3 §II3).

Un défaut de coordination est également constaté dans le cas des complexes de Pd(II) (*enPd*(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et *dpppPd*(OTf)<sub>2</sub>), le milieu réactionnel n'évoluant pas dans ce cas.

### 4. Calcul d'optimisation géométrique

Des calculs théoriques ont été effectués par le Dr. Nuria Gallego Planas (CIMMA), afin d'évaluer la taille des cavités de nos cages. L'optimisation géométrique a été réalisée sur **S8** avec les méthodes de la Fonctionnelle de la Densité. Après plusieurs essais, la fonctionnelle choisie est la Fonctionnelle hybride de Becke avec la corrélation de LYP<sup>98</sup> (Becke3Lyp) et le

logiciel Gaussian03,<sup>97</sup> qui a permis une convergence de la géométrie correcte autour des noyaux de métal. Les bases utilisées dans ce calcul sont : LANL2DZ pour les noyaux de Pd et 6-31G\* pour les atomes de S, C, O, N, et finalement 6-31G pour H.

Cette étude nous donne des distances Soufre-Soufre de l'ordre d'une vingtaine d'Angström, la distance Pd-Pd (diagonale du carré) étant de 32.5 Å.

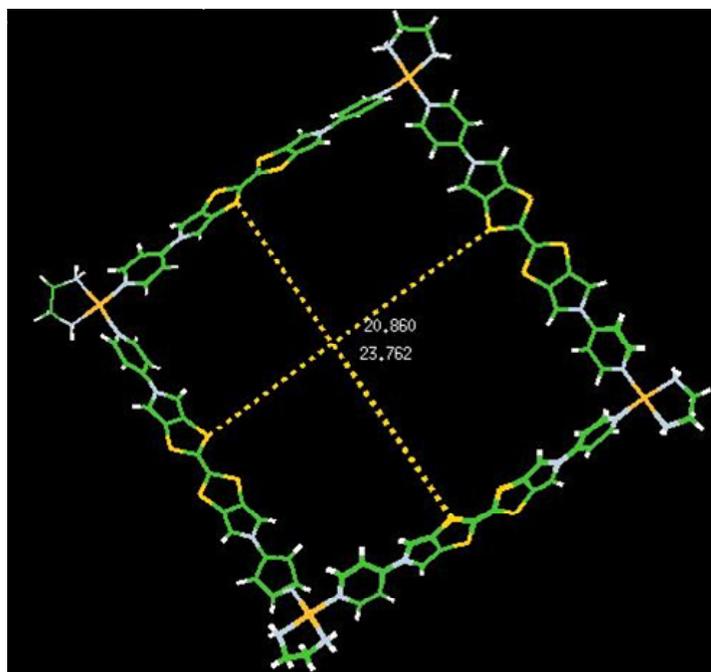


Figure 57

### 5. Conclusion

Plusieurs méthodes d'analyses complémentaires ont été mises en œuvre afin de déterminer les structures des produits formés.

Au bilan, un polygone correspondant à la structure carré **S7** a été isolé et caractérisé par spectrométrie de masse et spectroscopie RMN multinoyaux, après réaction du ligand ditopique **A1** avec  $dpppPt(OTf)_2$ . Les propriétés électrochimiques de **S7** (deux étapes rédox réversibles) restituent celles habituellement observées pour des dérivés du BPTTF indépendants, produisant ainsi une espèce à seize charges positives après oxydation totale.

Dans le cas de la réaction entre **A1** et  $dpppPd(OTf)_2$ , un mélange est obtenu, dans lequel la formation d'une espèce de géométrie carrée apparaît majoritaire.

Par ailleurs la formation du carré **S8** issu du mélange **A1**/ $enPd(NO_3)_2$  a pu être suivi en solution par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H.

L'utilisation de  $enPt(NO_3)_2$  sur le ligand **A1** n'a par contre pas donné l'assemblage escompté mais un mélange d'oligomères, résultat cohérent avec l'échec de l'association  $enPt(NO_3)_2$  avec le modèle **B1**.

Aucune structure auto-assemblée n'a été obtenue avec le ligand **A2** porteur de groupements *p*-cyanophényles, celui-ci s'oxydant en présence des complexes de Pt(II) et ne se coordonnant pas au complexe à base de Pd(II).

En résumé, l'objectif de préparation par auto-assemblage d'anneaux enrichis en électrons est atteint avec le composé **S7**, isolé, et avec **S8** qui a été caractérisé en solution.

Néanmoins, les efforts et le temps consentis dans la synthèse des ligands et des complexes cibles, ainsi que dans la mise au point d'outils de caractérisation spécifiques à ces systèmes, ne nous ont pas permis de mener à bien la synthèse de l'ensemble des polygones que nous nous étions fixés comme cibles.

### *6. Projets en cours et perspectives*

Compte tenu de leur caractère électrodonneur, les potentialités offertes par nos différents ligands et par les complexes auto-assemblés correspondants sont riches. Certaines ont été testées de manière préliminaire, d'autres sont présentées à l'état de projets.

#### a. Exploitation des ligands ditopiques

En marge de la construction d'auto-assemblages discrets, les ligands ditopiques de type **A** présentent en tant que tels des atouts pour différents types d'applications.

##### i. Préparation de polygones neutres intégrant du Re(I)

Nous avons testé de manière préliminaire la préparation d'un carré neutre par association du ligand **A1** avec  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ . A l'issue de la réaction, nous récupérons un solide rouge dont l'analyse par RMN est compatible avec la formation d'un composé symétrique (type polygone) mais des caractérisations complémentaires restent à mener en vue de confirmer la structure du produit isolé (ESI-FTICR, UV-Visible, IR).

##### ii. Vers un auto-assemblage assisté par liaison halogène

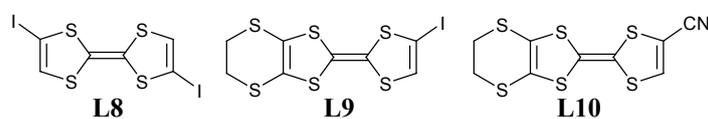
La liaison halogène constitue une interaction efficace dans le domaine de l'ingénierie cristalline<sup>109</sup> et a démontré son utilité dans la famille des matériaux dérivés du tétrathiafulvalène,<sup>110</sup> pour lesquels l'organisation du réseau dans le cristal, est à la fois critique et directement corrélée aux interactions intermoléculaires entre unités TTF.

---

<sup>109</sup> G. R. Desiraju, R. Parthasarathy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8725

<sup>110</sup> M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5379

Ainsi, l'auto-assemblage en polymères de coordination basés sur l'enchaînement de motifs répétitifs complémentaires de type  $(C_{sp^2}-I---N\equiv C-Re)_n$ , a été récemment réalisé au laboratoire<sup>111</sup> à partir de dérivés diiodés du TTF (**L8** et **L9**) (Figure 58) et d'un cluster anionique de rhénium ( $Re_6Se_8(CN)_6^{4-}$ ).



**Figure 58**

Inversement le dérivé nitrile du TTF **L10** a donné des sels de cations radicaux en présence d'anions halogénés.<sup>112</sup>

Dans ce contexte, des tentatives ont été menées afin de cocrystalliser les ligands ditopiques **A2** et **A4** ainsi que **A4** et **B2**. Des mélanges en proportions adéquates (**A4/A2** 1/1 ; **A4/B2** 1/2) de ces composés dans le DMF à chaud n'aboutissent à aucun résultat concluant.

Plusieurs essais d'électrocristallisation<sup>113</sup> de **A4** en présence  $(PPh_4)[Re_6Se_8(CN)_6]$  ou de  $Bu_4NPF_6$  comme électrolytes supports, ont aussi été effectuées en collaboration avec Anne-Lise Barrès, doctorante (Dr P. Batail), sans pouvoir obtenir de monocristaux. Le principe de la technique d'électrocristallisation, les conditions utilisées et les résultats obtenus sont détaillés en annexe.

### iii. Un fil électrique moléculaire basé sur le tétrathiafulvalène

Les mesures de transport d'électrons à travers des molécules isolées prises en sandwich entre des électrodes métalliques constituent un thème de recherche particulièrement actif de l'électronique moléculaire.<sup>114</sup>

Dans ce contexte, de nombreuses structures  $\pi$ -conjuguées ont été étudiés,<sup>115</sup> comme par exemple le système oligo(phénylène éthylnylène) (OPE) **X40**<sup>116</sup> (Figure 59).

#### **X40**

<sup>111</sup> A. Ranganathan, A. El-Ghayoury, C. Mézière, E. Harté, R. Clérac, P. Batail, *Chem. Commun.*, **2006**, 2878

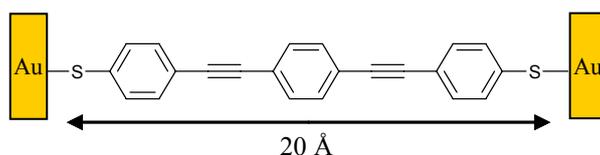
<sup>112</sup> T. Devic, J. N. Bertran, B. Domercq, E. Canadell, N. Avarvari, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1418

<sup>113</sup> P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué, J. C. P. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3005-3015

<sup>114</sup> a) T. Dadoosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph, *Nature*, **2005**, 436, 677 ; b) N. Tao, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3260

<sup>115</sup> A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes, C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1881

<sup>116</sup> a) Z. F. Shi, L. J. Wang, H. Wang, X. P. Cao, H. L. Zhang, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 595 ; b) A. M. Rawlett, T. J. Hopson, L. A. Nagahara, R. K. Tsui, G. K. Ramachandran, S. M. Lindsay, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, 81, 3043

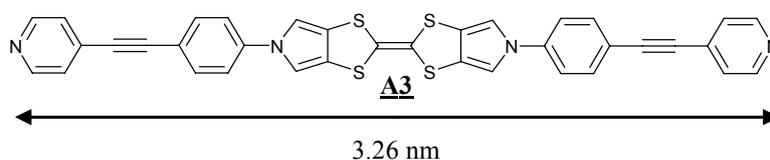


**Figure 59**

La surface métallique sur laquelle s'effectue le dépôt est très généralement de l'or.

Dans ce cadre, un défi majeur réside dans l'utilisation d'une structure moléculaire permettant un fonctionnement en "interrupteur", c'est-à-dire dont la conductance soit contrôlée par un stimulus extérieur réversible. De ce point de vue l'unité TTF est potentiellement attractive, puisque ce motif existe sous trois formes stables ( $\text{TTF}^{\circ}$ ,  $\text{TTF}^{+\bullet}$  et  $\text{TTF}^{2+}$ ), et que récemment une conductance élevée<sup>117</sup> et un transfert électronique efficace à travers des ponts TTF<sup>118</sup> ont été démontrés. Le passage de l'état neutre aux états oxydés s'accompagne de l'apparition de charges mais aussi de variations de conformations, susceptibles de modifier les propriétés de transfert électronique au travers du squelette TTF.

A cette fin, nous avons présenté la préparation du ligand ditopique **A3**. Celui-ci mesure 3.26 nm de long, est réversiblement oxydable, et enfin dispose de deux sites d'accroche sur ses extrémités (Figure 60).



**Figure 60**

Une étude préalable concerne la faisabilité de l'accroche d'un tel système sur une surface d'or, *via* la formation de monocouches auto-assemblées (SAMs).<sup>119</sup> Très généralement, l'accroche se fait par adsorption de dérivés de thiols, sulfures ou disulfures sur or. Quelques exemples récents de la littérature font également état de la formation efficace de SAMs sur or *via* un motif pyridyle.<sup>120</sup>

<sup>117</sup> E. Gomar-Nadal, G. K. Ramachandran, F. Chen, T. Burgin, C. Rovira, D. B. Amabilino, S. M. Lindsay, *J. Chem. Phys. B*, **2004**, *108*, 7213

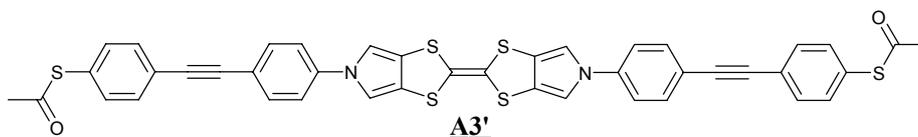
<sup>118</sup> a) N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2765 b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 5340

<sup>119</sup> J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1103

<sup>120</sup> a) S. Zhang, O. Lukoyanova, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 2846 ; b) S. Zhang, D. Dong, L. Gan, Z. Liu, C. Huang, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 606

Dans ce contexte, nous avons testé la faisabilité de la formation de SAMs sur or à partir du dérivé monosubstitué **B1** (collaboration avec le Dr. Lionel Sanguinet, CIMMA). Le composé **B1** en solution dans le DMSO ( $10^{-4}$  M) est laissé au contact d'une électrode d'or. La réponse électrochimique de la surface modifiée laisse bien apparaître la signature d'un motif rédox immobilisé à l'électrode, mais le signal s'avère très faible et instable dans le temps au cours des cycles successifs effectués.

Sur cette base, un projet envisageable s'appuie sur la synthèse du composé **A3'** (Figure 61), porteurs de groupements thioacétyles (précurseurs de fonctions thiols), sites d'accroche a priori plus favorables pour l'obtention de monocouches adsorbées sur or.



**Figure 61**

## b. Electrooxydation d'édifices auto-assemblés

### i. A partir des dimères en coins

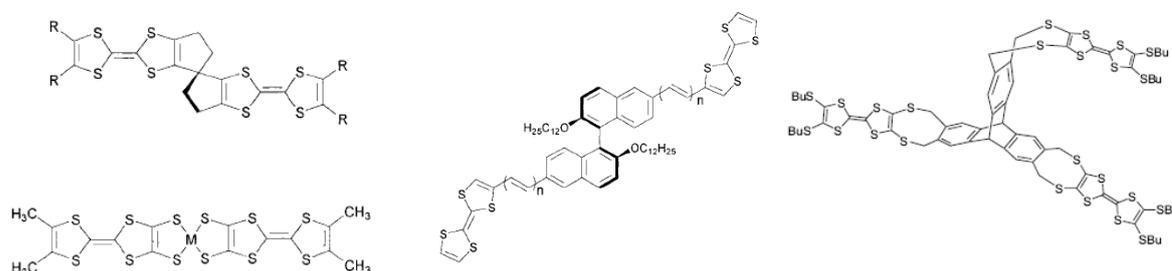
L'augmentation de la dimensionnalité a été identifiée comme une priorité dans la chimie des dérivés du TTF afin d'améliorer les propriétés de conductivité électrique des matériaux correspondants. Aussi, différentes stratégies<sup>121</sup> pour la conception de nouveaux donneurs- $\pi$  ont été suivies avec succès par les chimistes, comme par exemple le remplacement des atomes de soufre par du sélénium, l'accroissement de l'extension spatiale du système- $\pi$ ,<sup>122</sup> ou encore l'introduction de groupements promoteurs de liaisons-Hydrogène ou -Halogène.<sup>110</sup> Toutes ces variations ont pour but d'augmenter les interactions intermoléculaires au sein du cristal, et passer ainsi d'organisations anisotropes à des sels de cations radicaux bi- ou tri-dimensionnels.

Bien que beaucoup moins exploitée, une stratégie prometteuse consiste à générer l'augmentation de dimensionnalité dès la conception de l'unité de base dérivée du TTF. On

<sup>121</sup> Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1481

<sup>122</sup> a) A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5151 ; b) P. Frère, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 69

peut à ce titre donner comme exemples les systèmes montrés en figure 62, qui présentent des géométries bi- ou tridimensionnelles où deux unités TTFs sont (quasi-) orthogonales.<sup>123</sup>



**Figure 62**

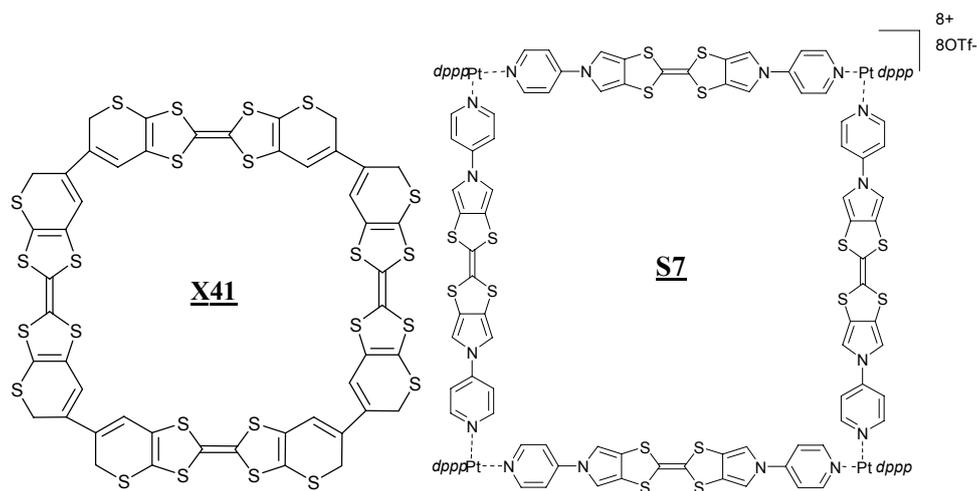
Dans ce contexte, sur la base de la géométrie des complexes en coin **S1-S3** pour lesquels deux unités MPTTF sont orthogonales, et tenant compte de leur bonne réversibilité électrochimique, nous avons tenté des expériences d'électrocristallisation. Les tests ont été réalisés à partir des coins **S1**, **S2** et **S3**, dans différents solvants et en présence de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> comme électrolyte support (détails en annexe). A ce jour nous n'avons malheureusement pas pu collecter de monocristaux des espèces oxydées.

#### ii. A partir des carrés

En 2000, J.-M. Fabre écrivait en conclusion d'une revue intitulée "From the organic molecule to superconductors",<sup>124</sup> consacrée aux résultats phares ayant guidés la chimie des dérivés du TTF, qu'il serait intéressant de construire dans un proche avenir des molécules carrées du type **X41** (Figure 63).

<sup>123</sup> a) J. Rybáček, M. Rybáčková, M. Høj, M. Bělohradský, P. Holý, K. Kilså, M. Brøndsted Nielsen, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 8840 ; b) Rafael Gómez, José L. Segura, and Nazario Martín, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 7566 ; c) H. Tatemitsu, E. Nishikawa, H. Sakata, S. Misumi, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 565 ; d) K. Ueda, M. Yamanoha, T. Sugimoto, H. Fujita, A. Ugawa, K. Yakushi, K. Kano, *Chem. Lett.* **1997**, 461

<sup>124</sup> J. M. Fabre, *J. Phys. IV France*, **2000**, *10*, 3



**Figure 63**

De tels systèmes, écrit J.-M. Fabre, devrait permettre grâce à leur géométrie carrée, à la fois l'empilement des donneurs selon un axe, mais aussi des contacts dans les deux autres directions de l'espace avec des carrés voisins, les anions venant se loger dans les cavités. Et il conclue "naturellement, les problèmes de synthèse et de solubilité doivent être résolus pour atteindre de tels systèmes".

Effectivement les deux points soulevés dans cette dernière phrase sont cruciaux. Le carré de type **S7** répond à ces critères, puisque sa synthèse a pu être réalisée grâce à l'utilisation d'une stratégie d'autoassemblage, et que ce composé s'avère soluble dans les solvants organiques habituellement utilisés dans la technique d'électrocristallisation.

Un essai d'électrocristallisation de **S7** dans l'acétonitrile en présence de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (Annexe), se solde par la formation d'un précipité noir.

Par ailleurs, une étude par AFM de l'organisation de tels systèmes en coin ou carrés déposés sur graphite est en cours à l'institut des Sciences des Matériaux de Barcelone (Dr David Amabilino).

### c. Propriétés de reconnaissance

L'interaction concave-convexe  $\pi$ - $\pi$  apparaît déterminante dans la formation de complexes de  $\text{C}_{60}$  comme le mentionne une revue récente consacrée à cet aspect.<sup>125</sup>

Différents travaux relatent la complexation de fullerène (électroaccepteur) par des dérivés du TTF. En particulier N. Martín *et al* ont très récemment mis en évidence l'importance d'une bonne complémentarité de forme entre le  $\text{C}_{60}$  et le motif riche en électron qui lui est

<sup>125</sup> T. Kawase, H. Kurata, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5250

opposé.<sup>126</sup> Dans ce cadre, ce même groupe a tout récemment décrit la synthèse d'un récepteur de C<sub>60</sub>, à base de TTF étendu<sup>127</sup> (ex-TTF). Dans cette étude, la reconnaissance du C<sub>60</sub>, accepteur d'électrons, s'établit par interaction avec le donneur d'électron (ex-TTF) et est fonction du solvant utilisé (schéma 76). Cette interaction est favorisée dans le complexe de stoechiométrie 1/1, par la complémentarité de forme entre le fullerène et le système bis(ex-TTF) qui adopte alors une conformation en pince épousant la courbure du C<sub>60</sub>.

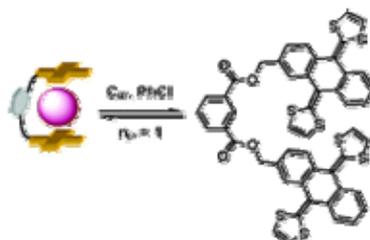
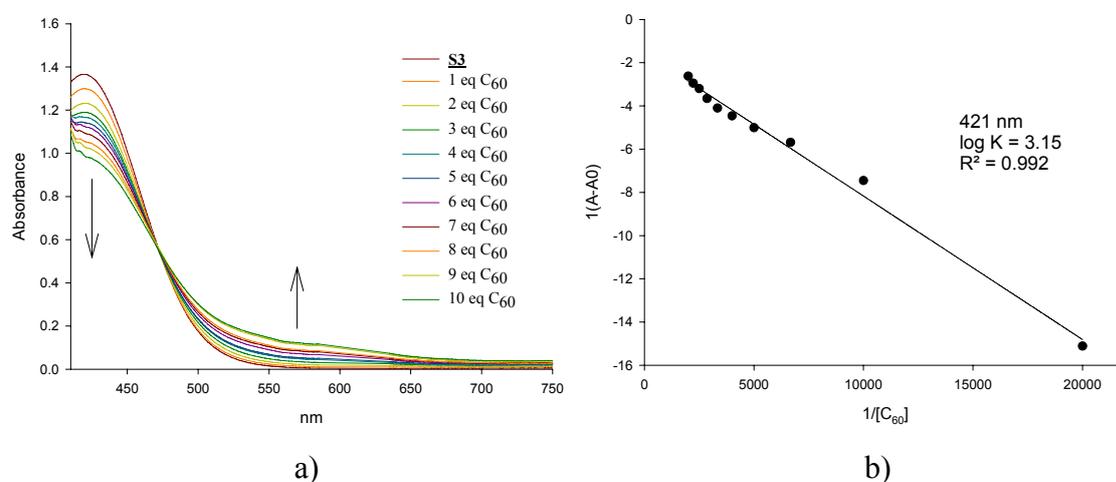


schéma 76

Les complexes en coin issus de **B1**, de par leur géométrie en équerre et leurs propriétés électroniques intrinsèques, doivent pouvoir jouer un rôle similaire.

Cette étude a été réalisée par spectroscopie UV-visible, en suivant la modification du spectre de l'assemblage **S3**, en présence de quantités croissantes de C<sub>60</sub> (Figure 64a).



**Figure 64** a) évolution du spectre UV-Visible de **S3** (5.10<sup>-5</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) par ajout de quantité croissante de C<sub>60</sub> (5.10<sup>-3</sup> M, CS<sub>2</sub>). Le spectre d'absorption du C<sub>60</sub> a été soustrait selon référence<sup>127</sup>; b) courbe de Benesi-Hildebrand : 1/ΔA=f(1/[C<sub>60</sub>]) à 421 nm.

<sup>126</sup> E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 1847

<sup>127</sup> E. M. Pérez, L. Sanchez, G. Fernandez, N. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 7172

La diminution de la transition à 421 nm (**S3**), par ajout de fullerène à une solution de **S3** dans le dichlorométhane, s'accompagne de l'accroissement d'une nouvelle bande à 575 nm, attribuée au complexe **S3**-C<sub>60</sub>. Le point isobestique à 475 nm indique la présence en solution de deux espèces en équilibre, le ligand libre **S3** et le complexe **S3**-C<sub>60</sub>. Le tracé de la courbe de Benesi-Hildebrand (Figure 64b) permet de confirmer la stoechiométrie 1/1 du complexe et d'accéder à la constante de complexation (log K = 3.15), comparable à celle obtenue à partir de la pince décrite (log K = 3.48).<sup>127</sup>

Sur la base de ces résultats obtenus avec le fullerène C<sub>60</sub>, une étude visant à associer ces mêmes édifices auto-assemblés électrodonneurs à des nanotubes de carbone simple paroi (SWNT), est en cours (collaboration Céline Bergeret, doctorante, Pr Jack Cousseau, CIMMA). Ce projet s'appuie sur les analogies entre ces deux classes de matériaux soulignées dans une revue récente.<sup>128</sup> La préparation de SWNT fonctionnalisés de façon covalente par des dérivés du TTF vient d'être réalisée.<sup>129</sup> Notre objectif est d'atteindre des systèmes associés sans liaison covalente. En particulier, le projet porte sur la fonctionnalisation de nanotubes (NT) porteurs de fonctions acide carboxylique, que l'on souhaite, après génération des carboxylates correspondant,<sup>130</sup> opposer à nos complexes cationiques en coin (**S1**, **S2**, **S3**) ou en carré (**S7**), afin d'accéder à des assemblages NT-TTF (schéma 77).

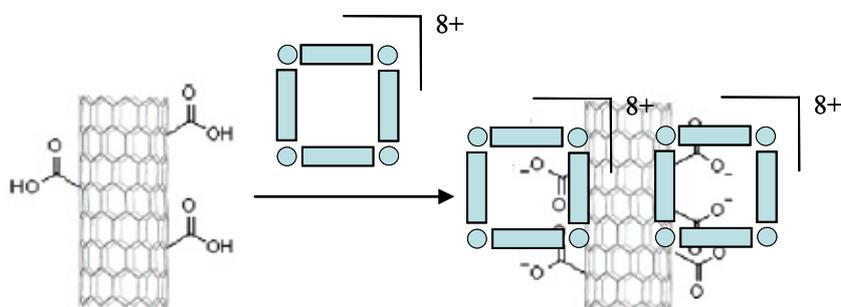


schéma 77

<sup>128</sup> D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, V. Sgobba, C. Ehli, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 471

<sup>129</sup> M. Á. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4478

<sup>130</sup> S. H. Hwang, C. N. Moorefield, L. Dai, G. R. Newkome, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 4019

d. Etudes pour la préparation de récepteurs tridimensionnels rédox-actifs

Deux voies ont été testées à partir du ligand **C1**

i. Vers un cuboctaèdre

Le ligand **C1** comporte deux groupements coordinants en position  $\alpha$  et  $\alpha'$  de la partie pyrrole, dont les axes sont séparés d'un angle de  $136^\circ$  (Cf. structure RX Partie 1 Chap. 2 §IV3). De tels ligands sont donc susceptibles de conduire à des auto-assemblages différents des systèmes bidimensionnels obtenus avec des ligands ditopiques linéaires.

Récemment des structures auto-assemblées construites autour de plateformes dipyridyles similaires, mais dépourvues d'activité rédox, ont été décrites<sup>94</sup> (Figure 65).

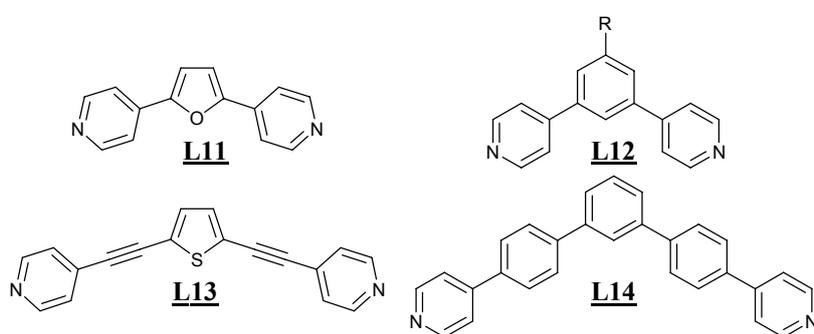


Figure 65

L'association du ligand **L11** à un sel de Pd(II) conduit de manière remarquable à un réseau auto-assemblé sphérique de 7 nm de diamètre associant trente-six composants, soit douze sites métalliques et vingt quatre ligands dipyridyles (schéma 78).<sup>94</sup>

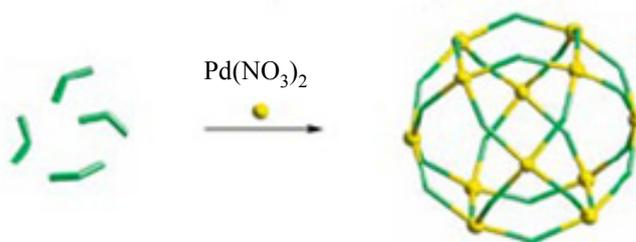


schéma 78

Dans ce contexte, nous avons testé de manière préliminaire la réaction dans le DMSO- $d_6$  du ligand **C1** en présence de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  (stoechiométrie 2/1). Le mélange est porté à  $70^\circ\text{C}$  pendant seize heures. Le spectre RMN- $^1\text{H}$  obtenu s'avère mal résolu (comme c'est souvent le cas pour des systèmes de grande taille pour lesquels les mouvements sont lents à l'échelle de la RMN) mais laisse néanmoins apparaître clairement un déblindage significatif des protons  $\text{H}_\alpha$  et  $\text{H}_\beta$  vers des valeurs cohérentes pour une entité pyridyle coordonné au métal ( $\text{H}_\alpha=8.71$  ppm et  $\text{H}_\beta=7.67$  ppm). Par ailleurs, les signaux du ligand **C1** libre ( $\text{H}_\alpha=8.65$  ppm et  $\text{H}_\beta=7.54$

ppm) ont disparu, sa coordination au métal est en conséquence totale alors qu'il est introduit en proportion 2/1 par rapport à  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Ces résultats préliminaires sont à compléter, en particulier en menant une étude RMN- $^1\text{H}$  en température pour améliorer la résolution du spectre, en réalisant des expériences RMN-DOSY et en caractérisant l'assemblage par SM-FTICR.

## ii. Auto-assemblage en présence d'un "gabarit"

Compte tenu du caractère électro-donneur de nos systèmes, nous nous sommes intéressés au potentiel offert par l'utilisation de l'effet "gabarit" (template) dans la construction de systèmes auto-assemblés.

A ce titre, on peut rappeler les résultats décrits par Fujita et ses collaborateurs dans la construction d'une cage auto-assemblée **X42**<sup>131</sup> capable d'intercaler divers systèmes polyaromatiques. Cet assemblage n'est possible que par l'assistance d'un effet "template" généré par un dérivé triphénylène. Ainsi, un mélange initial de  $\text{enPt}(\text{NO}_3)_2$ , de 2,4,6-tris-(4-pyridyl)-1,3,5-triazine et de pyrazine dans les proportions (6/2/3) conduit à un mélange de plusieurs complexes en l'absence de "template". L'addition de triméthoxytriphénylène à ce mélange, a pour effet d'aboutir à un produit unique **X42** (schéma 79).

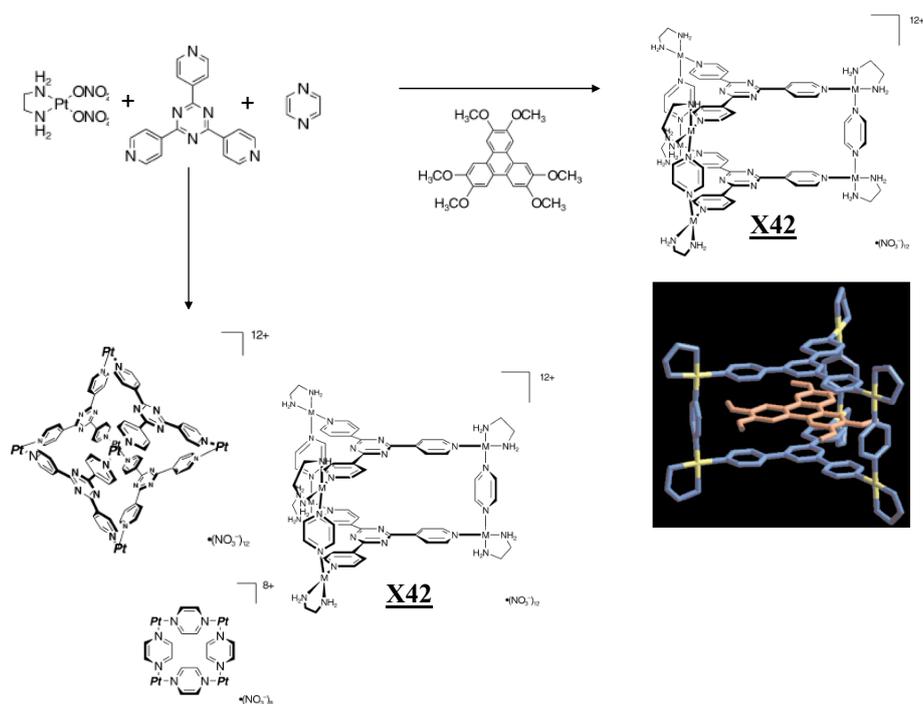
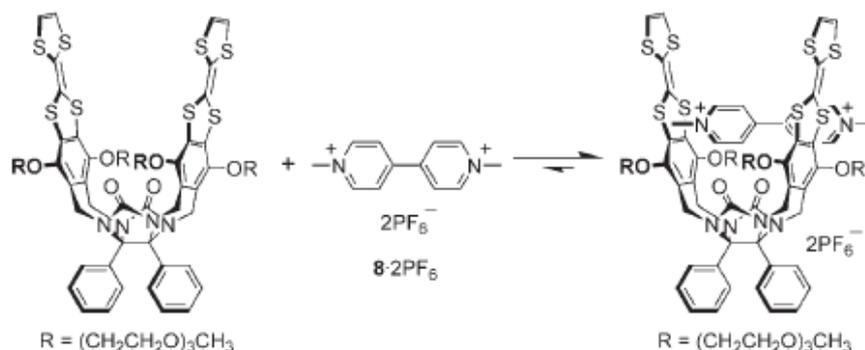


schéma 79 selon ref<sup>131</sup>

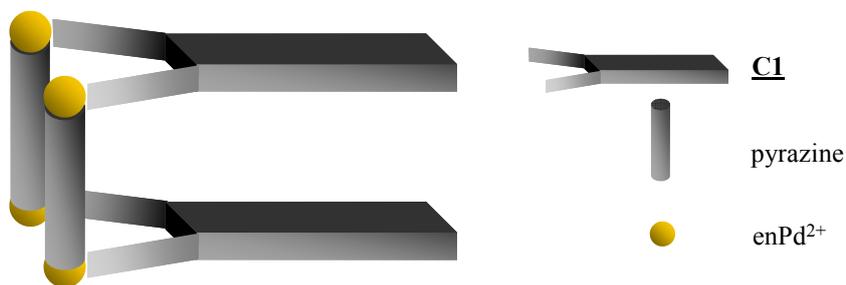
<sup>131</sup> K. Kumazawa, K. Biradha, T. Kusukawa, T. Okano, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3909

Par ailleurs, un seul exemple de pince rigide incorporant le TTF est à notre connaissance connu.<sup>132</sup> Sa structure est basée sur le motif glycoluril, et positionne face à face deux unités TTF. Ce système possède donc une affinité pour des espèces appauvries en électrons, comme le démontre la complexation de sels de bipyridinium. (schéma 80).



**schéma 80**

Sur la base des deux observations précédentes, nous avons expérimenté de manière préliminaire la réaction d'un mélange de **C1**, *en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et pyrazine (stoechiométrie 1/2/1), en solution dans le DMSO-d<sub>6</sub>, avec pour objectif la synthèse par auto-assemblage d'une pince dont les mâchoires soient constituées de parois enrichies en électrons (Figure 66).

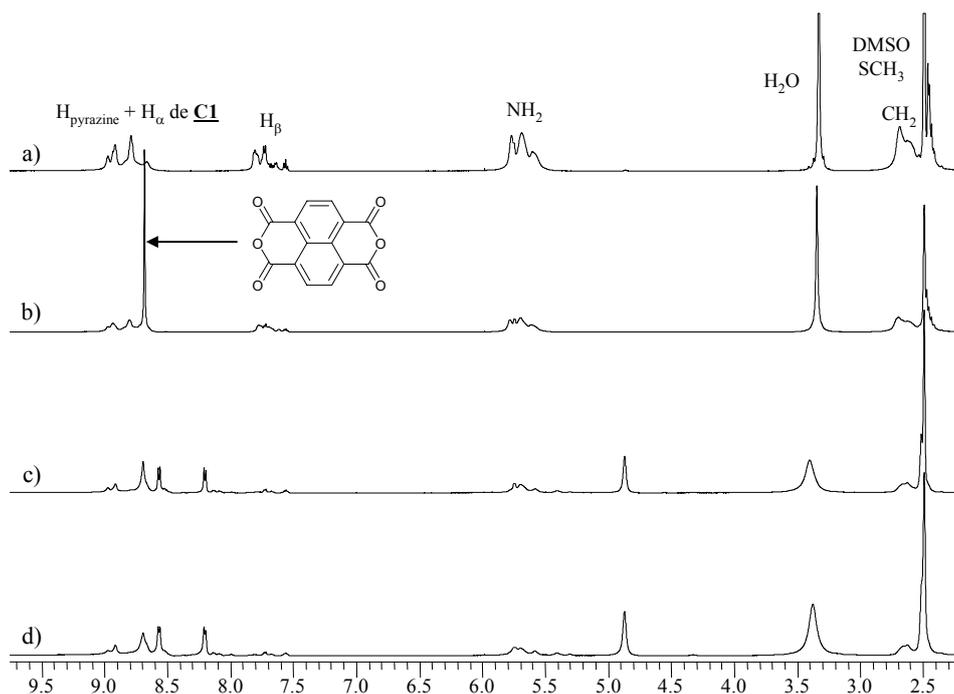


**Figure 66** structure imaginée issu du mélange de **C1**, pyrazine et *en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

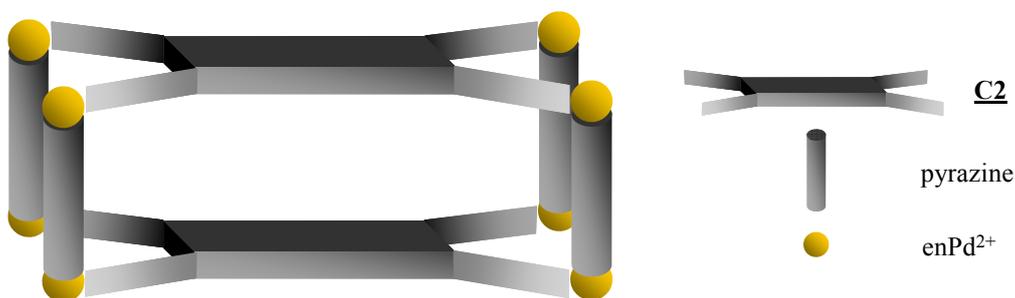
Le spectre RMN-<sup>1</sup>H du mélange initial se révèle complexe suite à la formation des espèces intermédiaires. Un excès de naphthalène 1,4,5,8-dianhydride dicarboxylique (NDC) est alors introduit. Ce dérivé polyaromatique a été choisi pour son caractère électrodéficient susceptible de favoriser les interactions par transfert de charge avec des donneurs- $\pi$ , sa taille étant par ailleurs compatible avec la structure sandwich recherchée. Il présente en outre un spectre RMN-<sup>1</sup>H simple ( $\delta=8.70$  ppm, s), facilement identifiable dans un mélange. Après quelques heures, le spectre se modifie avec entre autres la disparition progressive du signal correspondant au NDC au profit d'un nouveau singulet à 4.8 ppm. Le spectre n'évolue plus

<sup>132</sup> a) P. T. Chiang, P. N. Cheng, C. F. Lin, Y. H. Liu, C. C. Lai, S. M. Peng, S. H. Chiu, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 865 ; b) K. W. Cheng, C. C. Lai, P. T. Chianga, S. H. Chiu, *Chem. Commun.*, **2006**, 2854

après quarante huit heures (Figure 67). Un tel blindage du signal est cohérent pour une espèce intercalée entre deux parois aromatiques.<sup>133</sup> La complexité du spectre ne permet pas d'aller plus loin dans son interprétation. Néanmoins, cet essai préliminaire s'avère encourageant et demande à être développé sur des quantités plus importantes, afin de pouvoir mener à bien l'isolement du produit de la réaction et d'en effectuer la caractérisation de manière plus poussée, notamment par des analyses NOE. L'intention est également d'engager des études sur le dérivé tétrapyrindyle **C2**, dans l'objectif d'atteindre cette fois un parallélépipède (Figure 68).



**Figure 67** spectre RMN-<sup>1</sup>H dans DMSO-d<sub>6</sub> a) du mélange **C1**/*en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/pyrazine (1/2/1) ; b) mélange+NDC ; c) mélange+NDC, t=2h ; d) mélange+NDC, t=48h



**Figure 68**

<sup>133</sup> a) M. Lobert, H. Bandmann, U. Burkert, U. P. Büchele, V. Podsadlowski, F. G. Klärner, Chem. Eur. J., 2006, 1629 ; b) T. Haino, T. Fujii, Y. Fukazawa, J. Org. Chem., 2006, 71, 2572

### iii. Vers des rectangles moléculaires

Les rectangles moléculaires constituent une classe unique de métallacycles, par le défi de synthèse qu'ils représentent, mais surtout par la géométrie de leur cavité, a priori plus favorable pour les propriétés de complexation à l'égard d'un substrat donné.<sup>134</sup> La synthèse du complexe **X43**, dont la structure préfigure une pince, a été décrite.<sup>135</sup> Une extension des travaux présentés dans ce travail pourrait mettre en œuvre l'auto-assemblage entre ce complexe de Pt(II) et le ligand **A1** (schéma 81).

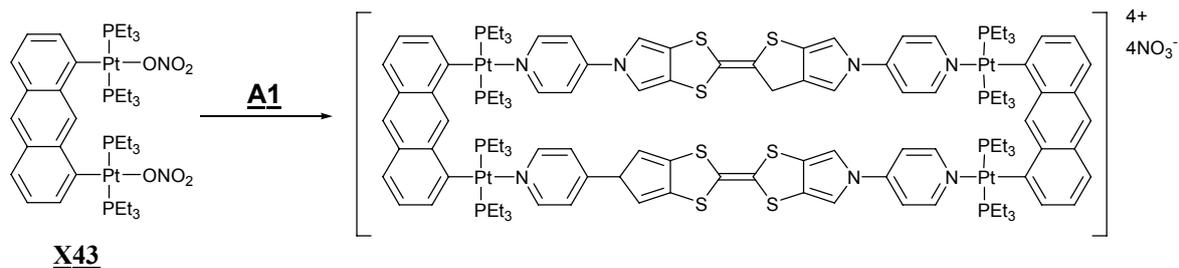


schéma 81

<sup>134</sup> P. Thanasekaran, R. T. Liao, Y. H. Liu, T. Rajendran, S. Rajagopal, K. L. Lu, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1085

<sup>135</sup> a) C. J. Kuehl, S. D. Huang, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 9634 ; b) M. J. E. Resendiz, Juan C. Noveron, H. Disteldorf, S. Fischer, P. J. Stang, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 651



# Partie 2

*Constuction de récepteurs*

*électrocommutables*

*TTF-imine-pyridine*



# **Chapitre 1**

**Récepteurs moléculaires électroactifs  
commutables**



# Chapitre 1 Récepteurs moléculaires commutables électroactifs

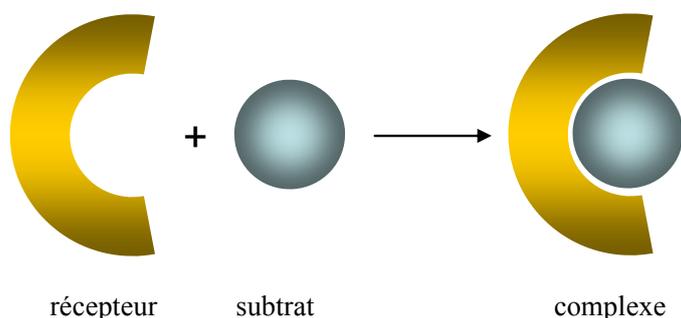
## I. Récepteurs moléculaires : généralités

Les récepteurs moléculaires sont définis comme des structures élaborées à l'aide de liaisons covalentes et capables de fixer sélectivement des substrats ioniques et/ou moléculaires au moyen de diverses interactions intermoléculaires.

Pour obtenir une reconnaissance élevée, une bonne complémentarité entre le récepteur (R) et le substrat (S) est nécessaire. La stabilisation du complexe, résultant de l'association R-S, peut se faire à l'aide d'interactions de différentes natures comme les liaisons hydrogènes, les interactions ioniques, dipôle – ions, dipôle – dipôle,  $\pi$  - cation,  $\pi$  -  $\pi$ , hydrophobes et de Van der Waals.

Ces interactions peuvent évidemment coexister au sein d'un même complexe.

Depuis la découverte par Pedersen<sup>136</sup>, des éthers couronnes et leur aptitude à complexer sélectivement certains cations, un grand nombre de récepteurs ont été synthétisés et intensément étudiés<sup>137</sup> (schéma 82).



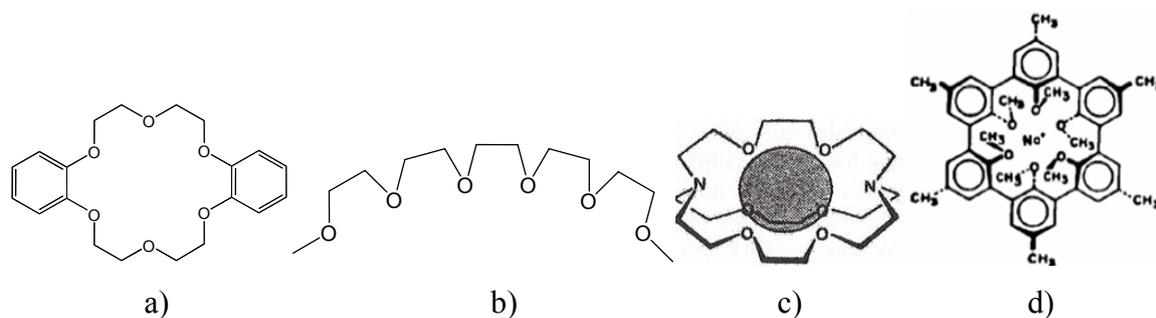
**schéma 82**

A titre d'exemples, on peut citer les éthers couronnes, les podants, les cryptants ou les sphérants (Figure 69).<sup>137</sup>

---

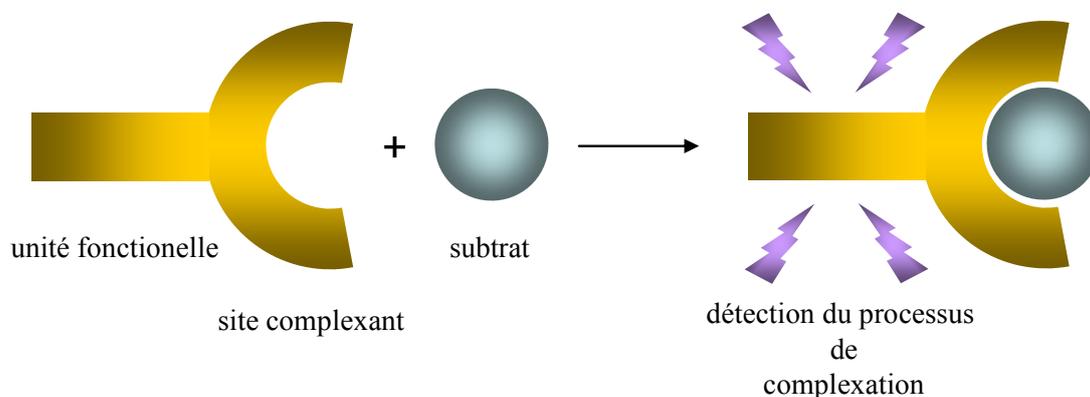
<sup>136</sup> C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1021

<sup>137</sup> J. M. Lehn, *La chimie supramoléculaire*, DeBoeck Université, **1997**



**Figure 69** exemples a) d'un éther couronne ; b) d'un podant ; c) d'un cryptant ; d) d'un sphérant

Ces différentes unités peuvent être en outre associées à des motifs fonctionnels qui permettent alors soit de détecter la coordination d'un ion invité, soit encore d'en moduler la constante de complexation. L'unité fonctionnelle correspond généralement à un système photo- ou électroactif qui engendre un signal associé au processus de reconnaissance (schéma 83).



**schéma 83**

Depuis quelques années maintenant, le laboratoire d'Angers développe une thématique portant sur l'élaboration de récepteurs moléculaires électroactifs<sup>138</sup> et c'est dans ce contexte que nous présentons ci-après la préparation de ligands associant le TTF à une unité coordinante pyridyle.

<sup>138</sup> a) G. Trippé, F. Le Derf, J. Lyskawa, M. Mazari, J. Roncali, A. Gorgues, E. Levillain, M. Sallé, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6497 ; b) J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 12194 ; c) B. T. Zhao, M. J. Blesa, N. Mercier, F. Le Derf, M. Sallé, *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 1164 ; d) M. J. Blesa, B. T. Zhao, M. Allain, F. Le Derf, M. Sallé *Chem Eur J*, **2006**, *12*, 1906 ; e) J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2322 ; f) G. Trippé, F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, D. Guilet, P. Richomme, A. Gorgues, J. Becher, M. Sallé, *CR Chimie*, **2003**, *6*, 573 ; g) J. Lyskawa, M. Oçafrain, G. Trippé, F. Le Derf, M. Sallé, P. Viel, S. Palacin, *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 4419 ; h) G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, M. Sallé, F. Le Derf, M. J. Blesa, M. Allain *J. Org. Chem.*, **2006**, *71*, 9096 ; i) B.T Zhao, M.J. Blesa, F. Le Derf, D. Canevet, C. Benhaoua, M. Mazari, M. Allain, M. Sallé, *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 10768

## II. Récepteurs moléculaires électroactifs

### 1. Principe

Prenons l'exemple d'un récepteur moléculaire, composé d'un site complexant associé à une sonde électrochimique et présentant un processus rédox monoélectronique réversible à un potentiel  $E_{ox}^1$ . L'insertion d'un substrat invité (cas d'un cation) dans la cavité réceptrice, a pour effet de rendre plus difficile l'oxydation de l'unité électroactive ( $E_{ox}^{1'} > E_{ox}^1$ ) du fait des répulsions électrostatiques engendrées par la présence du cation. Ce phénomène se traduit par une modification du voltammogramme, associée à la détection du cation.

Pour qu'un tel système fonctionne, une bonne complémentarité R-S n'est pas suffisante. En effet, ces récepteurs doivent non seulement associer une sous unité rédox et un site complexant, mais doivent aussi autoriser une communication efficace entre ces deux entités afin que le processus de reconnaissance soit efficacement relayé jusqu'à l'unité électroactive.

Parmi les nombreux exemples décrits dans la littérature, le cas du dérivé **X44**<sup>139</sup>, associant un azaoxamacrocycle (unité complexante) au ferrocène (entité électroactive), constitue une excellente illustration de ce principe.

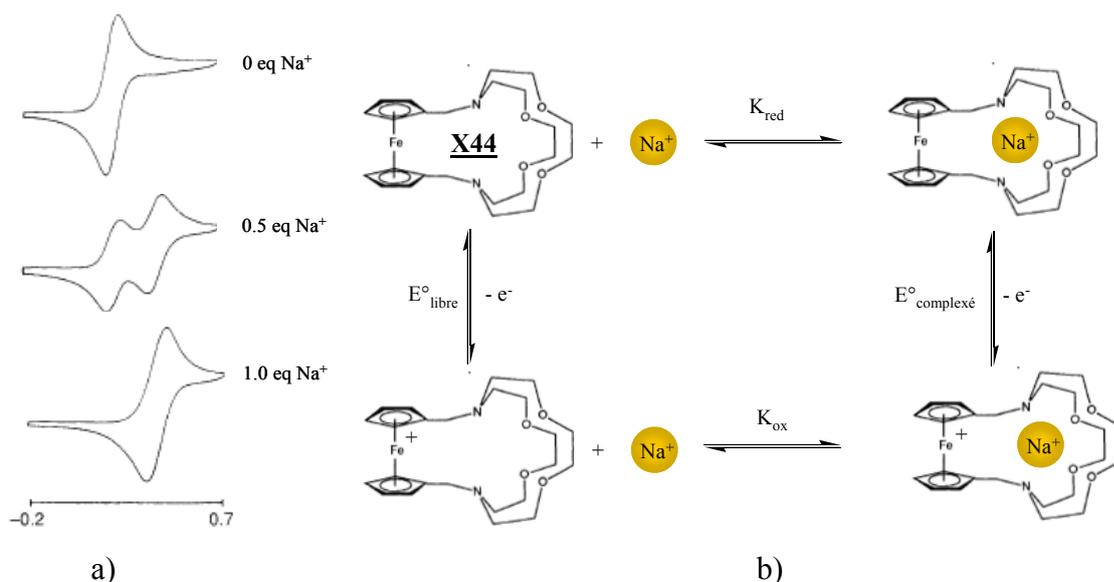
Compte tenu de son électroactivité bien établie (oxydation rapide et réversible à un électron), le ferrocène constitue un prototype largement étudié pour la construction de systèmes rédox actifs ionophores.

Ainsi, la reconnaissance du cation sodium par le récepteur **X44** peut être observée par voltammétrie cyclique (Figure 70a).

L'addition d'un demi-équivalent de perchlorate de sodium sur **X44**, provoque l'apparition d'un second couple rédox à un potentiel d'oxydation plus élevé. Ce déplacement positif du potentiel d'oxydation, rend compte de l'oxydation plus difficile du ferrocène, une fois que  $Na^+$  est complexé. Cette variation de potentiel est imputée à l'interaction électrostatique générée dans l'espace entre le cation métallique et le site électroactif. Cette nouvelle vague, correspondant au complexe, se développe au détriment de celle du ligand libre, qui a totalement disparue pour un équivalent en cation. Ce processus de reconnaissance s'appuie sur le schéma carré présenté figure 70b.

---

<sup>139</sup> a) J. C. Medina, T. T. Goodnow, M.T. Rojas, J. L. Atwood, B. C. Lynn, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10583 ; b) J. C. Medina, T. T. Goodnow, S. Bott, J. L. Atwood, A. E. Kaifer, G. W. Gokel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, *5*, 290



**Figure 70** a) voltammogramme de **X44** en présence de quantités croissantes de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}$  M), ECS ; b) schéma carré de la complexation de  $\text{Na}^+$  par le récepteur électroactif **X44**

Les constantes d'équilibres  $K_{\text{red}}$  et  $K_{\text{ox}}$  correspondent aux processus de complexation du macrocycle respectivement à l'état neutre et oxydé. Dans l'exemple décrit,  $K_{\text{red}}$  est donc supérieur à  $K_{\text{ox}}$ . Les potentiels  $E^\circ_{\text{libre}}$  et  $E^\circ_{\text{complexé}}$  sont associés respectivement à l'oxydation du macrocycle libre et complexé. Ces quatre grandeurs peuvent être reliées par l'équation suivante :

$$E^\circ_{\text{complexé}} - E^\circ_{\text{libre}} = \frac{0.06}{n} \log \left( \frac{K_{\text{red}}}{K_{\text{ox}}} \right)$$

### Équation 1

La variation de ces potentiels formels, accessibles par voltammétrie cyclique, permet alors de calculer le rapport de complexation  $K_{\text{red}}/K_{\text{ox}}$ .

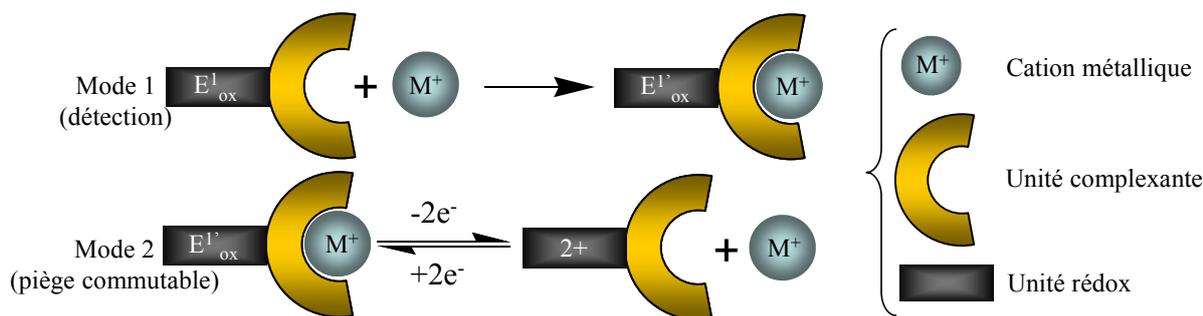
## 2. Récepteurs moléculaires incorporant l'unité tétrathiafulvalène

Les macrocycles complexant à base de ferrocène constituent des systèmes massivement étudiés pour la reconnaissance électrochimique d'espèces cationiques.

Plus récemment, l'unité TTF est apparue comme une alternative prometteuse, en particulier grâce à ses deux états d'oxydation successives (trois états rédox : neutre, cation-radical, dication).

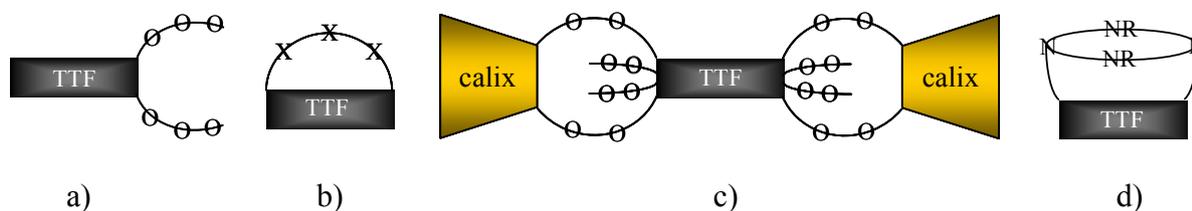
Le système peut ainsi fonctionner soit en mode détection ( $E_{\text{ox}}^1 \rightarrow E_{\text{ox}}^{1+}$ ), soit en mode de piège commutable. En effet, l'existence d'une espèce doublement chargée ( $\text{TTF}^{2+}$ ) augmente les

interactions électrostatiques répulsives avec le cation métallique piégé, ce qui permet éventuellement d'en provoquer l'expulsion (schéma 84)



**schéma 84** fonctionnement d'un récepteur électrochimiquement contrôlé. Mode 1 : complexation d'un cation métallique, modification de la signature électrochimique de la sonde rédox. Mode 2 : expulsion du cation métallique

La chimie de synthèse développée autour de la plateforme TTF a permis de préparer au laboratoire des récepteurs électroactifs dont l'unité complexante peut varier, tant par sa géométrie (podant, éther couronne, cryptant, calixarène), par sa taille (nombre de fragment oxaéthylène), que par la nature des hétéroatomes (O, N ou S) impliqués dans la coordination du cation. Ces variations structurales s'accompagnent alors d'affinités différentes à l'égard de divers cations. Ainsi au travers de ces systèmes, une large gamme de complexants sélectifs a pu être obtenue (alcalin, alcalino-terreux, métaux de transition) (Figure 71).



**Figure 71** exemples de récepteurs électroactifs à base de TTF a) podants<sup>138b, c</sup> ; b) éthers couronnes, X=O, NR ou S<sup>138a</sup> ; c) Bibranchial lariat éthers (BiBLE)<sup>138d</sup> ; d) cryptants<sup>138f</sup>

Enfin, des récepteurs construits autour de la plateforme calix[4]arène peuvent être également conçus pour la reconnaissance d'anions, comme c'est le cas de **X45**, porteur de fonctions amides secondaires, qui s'avère une sonde efficace pour la reconnaissance de  $H_2PO_4^-$  (Figure 72).<sup>138c, i</sup>

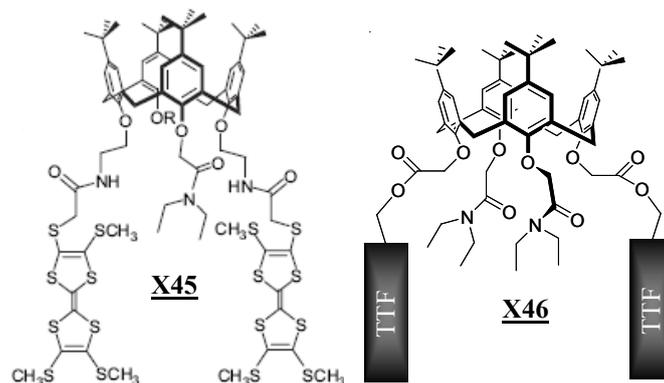


Figure 72

A ce stade, il semble intéressant de noter un prolongement prometteur de ces systèmes, qui repose sur un contrôle conformationnel de l'édifice par compétition entre propriétés rédox et complexantes.

Ainsi en début de thèse, je me suis vu confier<sup>140</sup> l'étude physico-chimique du dérivé calixarène **X46**, précédemment synthétisé par J. Lyskawa.<sup>141</sup>

Il est utile de rappeler en préambule que tout récemment des dimères de TTF oxydés (dimère à valence mixte  $(\text{TTF}_2)^{+\bullet}$  ou dimère- $\pi$   $(\text{TTF}^{+\bullet})_2$ ) ont pu être caractérisés à température ambiante. Ceci a été rendu possible par l'utilisation de structures cages hôtes que sont le polyèdre de Fujita **X47**,<sup>142</sup> et la cavité cucurbit[8]uril (Schéma 4).<sup>143</sup>

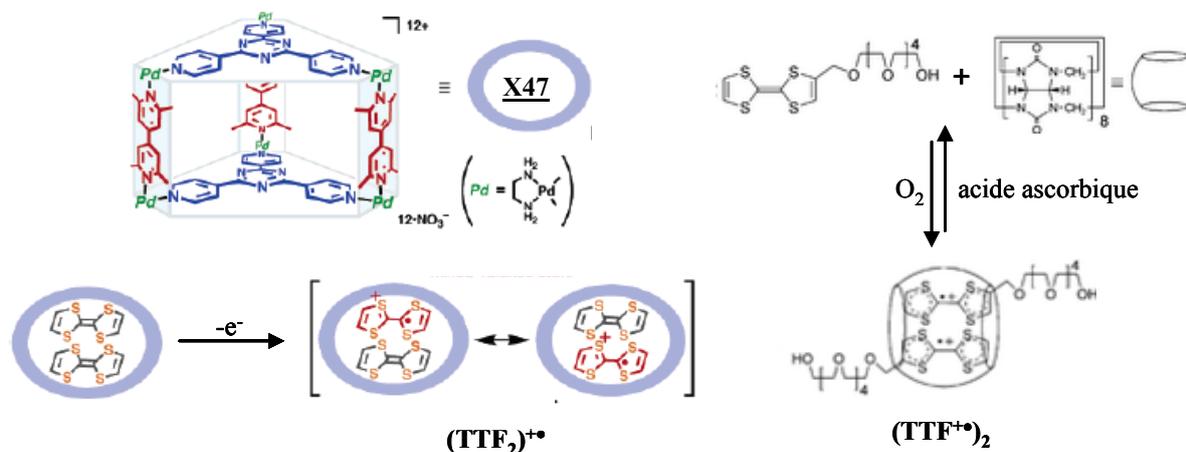


schéma 85 mise en évidence de dimères de TTF oxydés au sein de structures cages<sup>143,144</sup>

La voltammétrie cyclique du dérivé **X46** présente deux système rédox réversibles, caractéristiques de l'unité TTF. Néanmoins le premier apparaît nettement élargi par rapport au

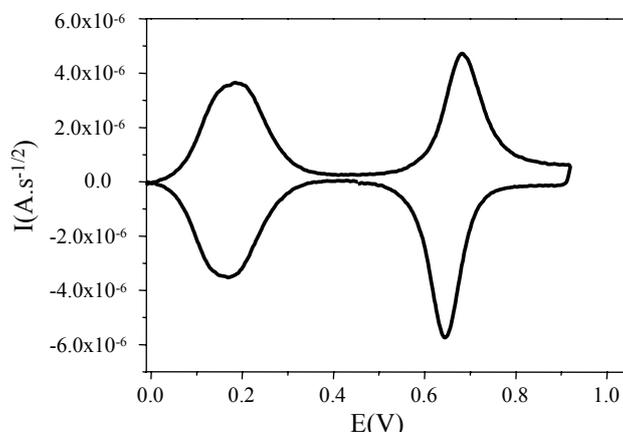
<sup>140</sup> J. Lyskawa, M. Sallé, J. Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Commun.*, **2006**, 2233

<sup>141</sup> J. Lyskawa, Thèse de l'université d'Angers, 22 Septembre 2004

<sup>142</sup> M. Yoshizawa, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13456

<sup>143</sup> A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon, K. Kim, *chem. Commun.*, **2004**, 806

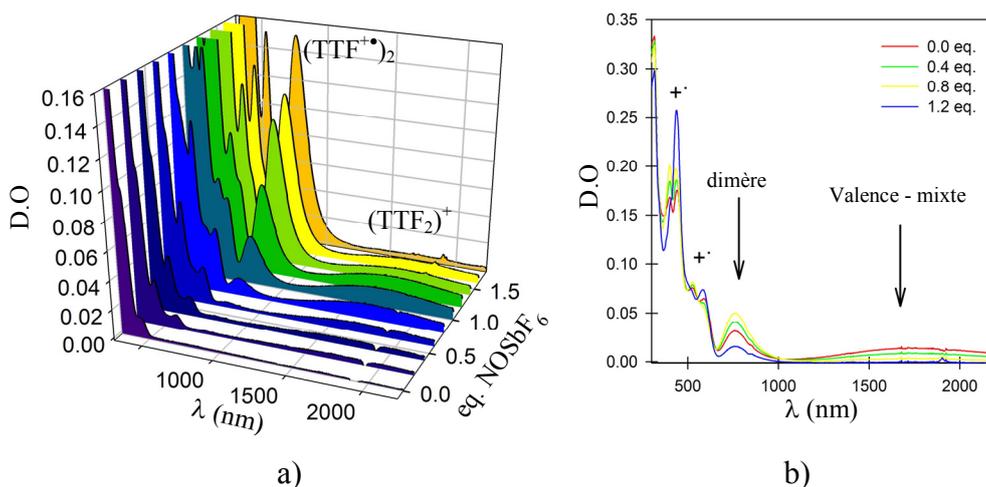
second, traduisant l'existence d'interactions entre les deux plans TTF lors du premier processus d'oxydation (Figure 73). Un tel comportement est classique pour les dérivés à TTF multiples, et est associé à la génération de dimères de TTF oxydés.



**Figure 73** voltammogramme déconvolué de **X46** ( $5.10^{-4}M$ ), dans  $CH_3CN/CH_2Cl_2$ ,  $NBu_4PF_6$  ( $10^{-1}M$ ),  $v=100mV.s^{-1}$ , vs AgCl/Ag

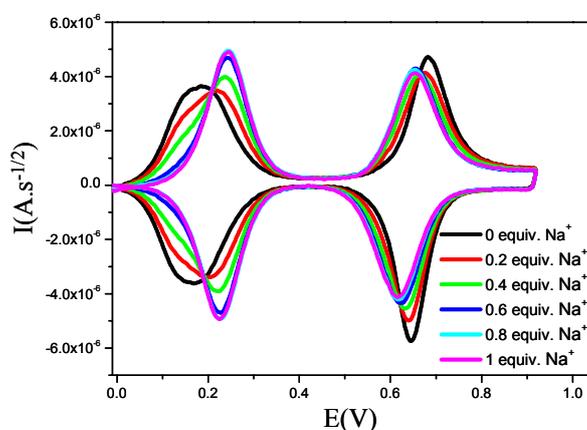
Cette situation ne perdure pas au second processus d'oxydation qui lui, présente une vague plus fine, correspondant aux deux unités  $TTF^{2+}$  maintenant indépendantes à cause des répulsions électrostatiques entre les deux dications.

L'évolution du spectre d'absorption en fonction du degré d'oxydation de **X46** a pu être suivie. L'assemblage à base de calixarène autorise un positionnement éventuellement plan à plan des deux unités TTF. C'est ainsi que lors de l'ajout d'un oxydant ( $NOSbF_6$ ), on peut observer et caractériser la formation progressive du dimère  $(TTF_2)^{+\bullet}$  dans le proche Infra-Rouge ( $\lambda \approx 1750$  nm), avec comme attendu une valeur maximum de l'absorption pour un équivalent de  $NOSbF_6$  introduit. Pour un excès d'oxydant, cette bande diminue alors au profit de celle à 756 nm, caractéristique de  $(TTF^{+\bullet})_2$ . Ainsi ces deux espèces dimériques sont tour à tour observées à température ambiante (figure 74a). Un point majeur de ce système réside dans la disparition de ces espèces dimériques du TTF oxydé par complexation de cation sodium dans le site récepteur du calixarène. De fait, si l'on traite une solution contenant un mélange équimolaire de **X46** et de  $NOSbF_6$  (proportion pour un maximum en  $(TTF_2)^{+\bullet}$ ), par une solution de perchlorate de sodium, les bandes associées aux espèces dimériques de TTF oxydé disparaissent, donnant alors place à deux unités  $TTF^{+\bullet}$  indépendantes ( $\lambda=435$  et 525 nm) (figure 74b)). Ce changement de conformation est attribué à la complexation de  $Na^+$  dans la cavité calixarène-(carbonyle)<sub>4</sub>, où il est octacoordiné par les quatre atomes d'oxygène phénoliques et les quatre carbonyles (CO).



**Figure 74** a) spectre UV-visible de **X46** en présence d'ajouts croissants de  $\text{NOSbF}_6$  ; b) spectre d'absorption d'un mélange équimolaire **X46**/ $\text{NOSbF}_6$ , en présence de quantités croissantes de  $\text{NaClO}_4$

Ce résultat est enfin conforté par l'étude du dosage de **X46** par  $\text{NaClO}_4$  en voltammétrie cyclique, au cours de laquelle le premier système rédox est non seulement progressivement déplacé vers des potentiels supérieurs (entité rédox plus difficile à oxyder si  $\text{Na}^+$  à proximité), mais aussi s'affine considérablement, traduisant la disparition de toute interaction à travers l'espace entre les deux unités TTF (Figure 75).



**Figure 75** voltammogramme déconvolué de **X46** ( $5.10^{-4}\text{M}$ ) en présence de quantités croissantes de  $\text{NaClO}_4$ , dans  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ( $10^{-1}\text{M}$ ),  $v=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , vs  $\text{AgCl}/\text{Ag}$ , Pt

Au bilan, un tel système permet non seulement de caractériser aisément et séquentiellement des espèces dimériques oxydées du TTF, mais aussi de maîtriser la conformation de l'assemblage, en combinant la complexation d'un cation alcalin et le degré d'oxydation du système. Ce principe est schématisé ci-dessous.

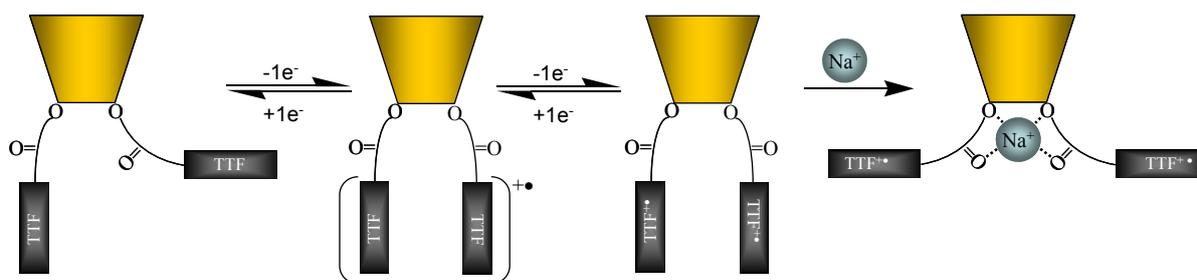


schéma 86

### 3. Récepteurs moléculaires cibles

#### a. Présentation

Ces dernières années, divers systèmes associant le donneur TTF à diverse unités acceptrices A, par le biais d'une liaison covalente  $\pi$ - ou  $\sigma$ - ont été synthétisés, en particulier pour leur potentialité dans des domaines tels que l'électronique moléculaire, l'optique non linéaire ou le photovoltaïque. De tels composés (TTF- $\pi$ -A ou TTF- $\sigma$ -A) présentent généralement un faible écart HOMO-LUMO, caractéristique importante pour la préparation de matériaux performants.<sup>144</sup> Permettre la modulation de cet écart HOMO-LUMO par le biais d'un stimulus extérieur constitue à ce jour un défi.

L'introduction d'un motif pyridine en tant que groupement accepteur (A) dans un système TTF-A apparaît dès lors prometteuse, grâce aux propriétés complexantes de ce motif à l'égard de divers cations métalliques, permettant en effet de moduler l'effet électronique généré par l'unité A.

Plusieurs dérivés TTF-pyridine ont déjà été décrits,<sup>145</sup> dans divers buts, et en particulier afin d'exploiter à l'état solide, les propriétés de coordination du groupement pyridyle. Les

<sup>144</sup> a) J. Baffreau, F. Dumur, P. Hudhomme, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1307 ; b) G. Ho, J. R. Heath, M. Kondratenko, D.F. Perepichka, K. Arseneault, M. Pézolet, M. R. Bryce, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2914 ; c) E. Tsiperman, J. Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4015 ; d) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891 ; e) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, C. Pearson, M. C. Petty, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4635 ; f) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, R. D. Farley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4656 ; g) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1431

<sup>145</sup> a) S. Bouguessa, A. K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J.-M. Fabre, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9275 ; b) S. X. Liu, S. Dolder, E. B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 657 ; c) S. X. Liu, S. Dolder, M. Pilkington, S. Decurtins, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3160 ; d) C. Jia, D. Zhang, Y. Xu, W. Xu, H. Hu, D. Zhu, *Synth. Met.* **2003**, *132*, 249 ; e) J. Becher, A. Hazell, C. J. McKenzie, C. Vestergaard, *Polyhedron* **2000**, *19*, 665 ; f) T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3697 ; g) R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 737 ; h) A. J. Moore, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, V. Khodorkovsky, L. Shapiro, A. Shames, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 73 ; i) A. Ota, L. Ouahab, S. Golhen, O. Cador, Y. Yoshida, G. Saito, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1135 ; j) S. X. Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4801 ; k) H. Xue, X.-J. Tang, L.

assemblages TTF-pyridine proposés dans ce contexte sont donc programmés pour favoriser un couplage entre les électrons de conduction (électrons- $\pi$ ) (contribution des unités TTF partiellement oxydés) et les spins localisés sur les orbitales d de l'ion du métal de transition paramagnétique coordonné à la pyridine (Figure 76) .

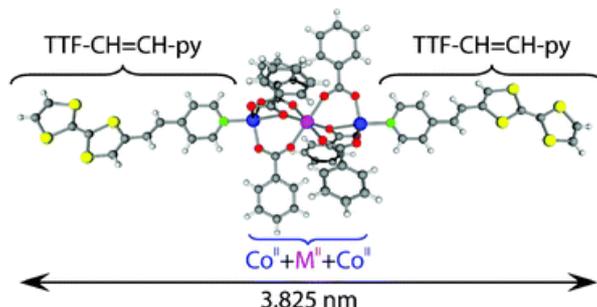


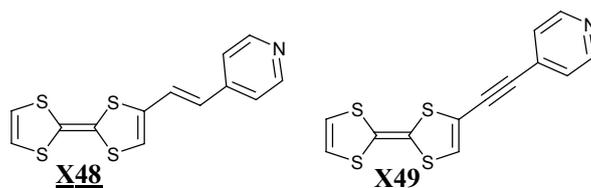
Figure 76 selon ref<sup>145n</sup>

Toutefois, très peu de ces systèmes TTF-pyridine ont été étudiés à des fins de détection en solution.<sup>146</sup>

Comme évoqué précédemment, le laboratoire s'intéresse depuis plusieurs années à la préparation de ligands commutables électroactifs. Les propriétés de détection de ces systèmes s'appuient sur l'établissement d'une interaction électrostatique à travers l'espace, entre le motif rédox TTF et le cation coordonné, ce qui impose sur le plan structural une proximité spatiale entre le site électroactif et la partie complexante. Comme observé avec d'autres systèmes redox-actifs, une perturbation des propriétés électroniques du système peut aussi être envisagée si les unités rédox et coordinante sont connectées au travers d'un système  $\pi$ -conjugué.<sup>147</sup> Bien sûr, dans ce cas la nature de la jonction est très importante. La comparaison entre accès synthétiques à des analogues éthyléniques et acétyléniques du TTF a déjà été étudiée.<sup>148</sup>

L. Z. Wu, C. H. Tung et coll. décrivent et comparent quant à eux l'efficacité du transfert de charge intramolécule entre des systèmes TTF-CH=CH-pyridine **X48**<sup>146b</sup> et TTF-C $\equiv$ C-pyridine **X49**<sup>146a, 149</sup> (Figure 77).

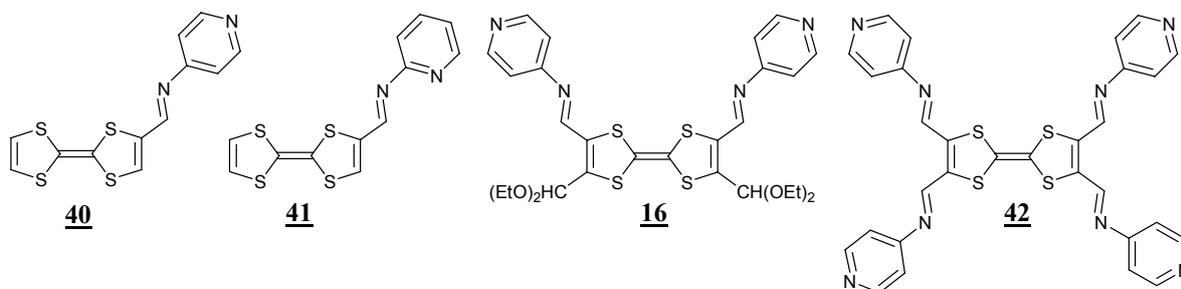
Z. Wu, L. P. Zhang, C. H. Tung, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9727 ; l) F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1791 ; m) T. Devic, P. Batail, N. Avarvari, *Chem. Commun.*, **2004**, 1538 ; n) K.S. Gavrilenko, Y. Le Gal, O. Cador, S. Golhen, L. Ouahab, *Chem. Commun.*, **2007**, 280  
<sup>146</sup> a) Y. P. Zhao, L. Z. Wu, G. Si, Y. Liu, H. Xue, L. P. Zhang, C. H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 3632 ; b) H. Xue, X. J. Tang, L. Z. Wu, L. P. Zhang, C. H. Tung, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 9727 ; c) X. Xiao, W. Xu, D. Zhang, H. Xu, H. Lu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 2557  
<sup>147</sup> P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1897  
<sup>148</sup> A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5151  
<sup>149</sup> R. Andreu, I. Malfant, P. G. Lacroix, P. Cassoux, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, *5*, 737



**Figure 77**

Par ailleurs, les imines sont généralement des composés plus faciles à préparer que les dérivés éthyléniques et acétyléniques. Diverses imines ont déjà été examinées et avantageusement employées en tant que jonction  $\pi$  dans différents systèmes conjugués, tels que les métallocènes,<sup>150</sup> les polymères conjugués,<sup>151</sup> ou encore les porphyrines.<sup>152</sup>

Aussi, dans le but de compléter ces études, nous proposons<sup>153</sup> d'évaluer l'efficacité d'une jonction imine engagée dans un transfert de charge intramoléculaire au sein d'un système conjugué de type TTF- $\pi$ -pyridine **40** (Figure 78).



**Figure 78**

Nous avons également étendu cette étude à des dérivés di- ou tétrapyrindyl **16** et **42**, ainsi qu'à l'analogue 2-pyridyl **41**. A noter que, parallèlement à notre travail, ce dernier composé (**41**) a tout récemment été décrit dans la recherche de systèmes hybrides pouvant à l'état solide coupler propriétés magnétiques et conductivité électrique par complexation d'un atome de cuivre (II) (Figure 79).<sup>154</sup>

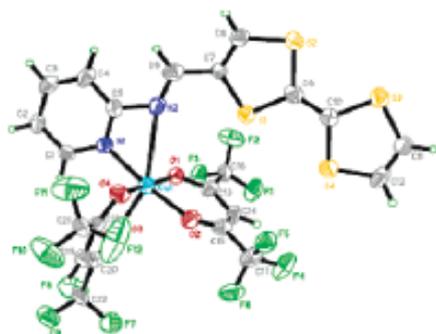
<sup>150</sup> a) A. Caballero, R. Garcia, A. Espinosa, A. Tàrraga, P. Molina, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 1161 ; b) A. Caballero, V. Lloveras, A. Espinosa, A. Tàrraga, M. D. Velasco, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1977 ; c) A. Caballero, A. Tàrraga, M. D. Velasco, A. Espinosa, P. Molina, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 3171 ; d) A. Caballero, R. Tormos, A. Espinosa, M. D. Velasco, A. Tàrraga, M. A. Miranda, P. Molina, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 4599 ; e) I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, J. J. Novoa, K. Wurst, J. F. Letard, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 603

<sup>151</sup> a) Y. Yao, Q.-T. Zhang, J. M. Tour, *Macromol.*, **1998**, 31, 8600 ; b) Q.-T. Zhang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9624

<sup>152</sup> T. E. O. Screen, I. M. Blake, L. H. rees, W. Clegg, S. J. Borwick, H. L. Anderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **2002**, 320

<sup>153</sup> J. Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, sous presse

<sup>154</sup> M. Chahma, N. Hassan, A. Alberola, H. Stoeckli-Evans, M. Pilkington, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 3807



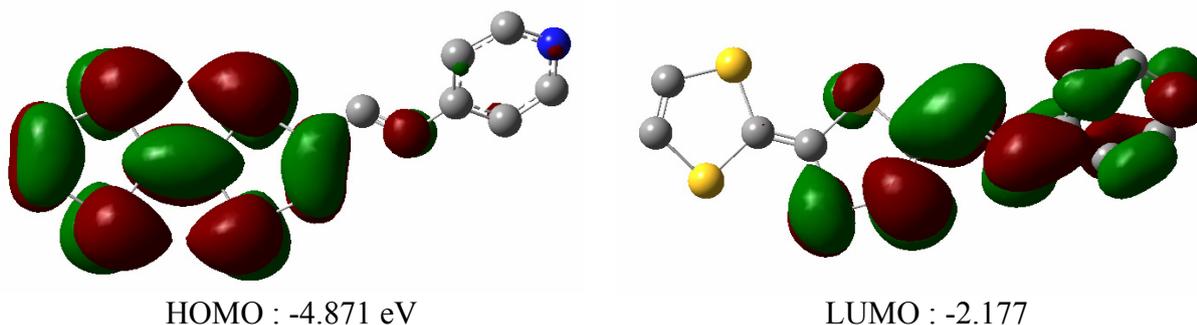
**Figure 79** structure RX du complexe **41**-Cu(II)<sup>154</sup>

### b. Orbitales frontières

Afin de vérifier l'effet d'une connexion imine sur la géométrie et la conjugaison électronique dans un système TTF-imine-pyridine, nous avons entrepris des calculs théoriques d'optimisation géométrique sur les modèles les plus simples **40** et **41**.

Le logiciel Gaussian<sup>®</sup> (version 2003)<sup>97</sup> a permis d'étudier la structure électronique des géométries optimisées en utilisant une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle hybride Becke3LYP (B3LYP),<sup>98</sup> et des bases atomiques 6-31G(d, p) sur tous les atomes. Les orbitales frontières du récepteur **40** (Tableau 20), montrent comme attendu que la densité électronique de la HOMO est principalement localisée sur la partie TTF, alors que la LUMO est essentiellement distribuée sur l'ensemble pyridine-imine-dithiole.

**Tableau 20** orbitales frontières de **40** calculées par DFT/B3LYP(6-31G(d, p))



Ces résultats s'avèrent très similaires à ceux que nous avons calculés pour les analogues éthylénique (**X48**), acétylénique (**X49**) et 2-pyridyle (**41**) par DFT/B3LYP(6-31G(d,p)) (Tableau 21).

Tableau 21

	HOMO	LUMO	$\Delta E$ (eV)
<b>X48</b>	-4.708	-2.014	2.694
<b>X49</b>	-4.817	-1.905	2.912
<b>40</b>	-4.871	-2.177	2.694
<b>41</b>	-4.653	-2.041	2.612

Dans le cas de **41**, ces mêmes calculs ont été réalisés sur les deux conformations majoritaires par rotation autour de la liaison N-Pyr avec les doublets non-liant des deux atomes d'azote en position *syn* ou *anti* (Figure 80). Cette dernière apparaît légèrement favorisée ( $\Delta E=4.4\text{kcal.mol}^{-1}$ ).

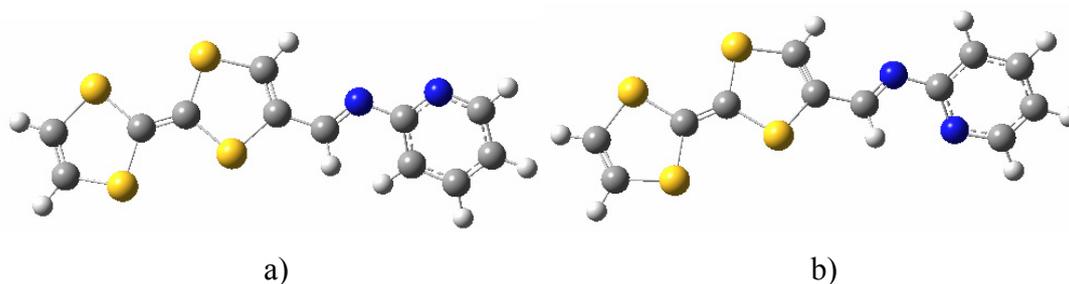


Figure 80 conformations de **41** a) *syn* ; b) *anti*

L'angle dièdre formé entre l'unité pyridine et la moitié 1,3-dithiole est légèrement supérieur dans le récepteur **40** comparé à **X48** (respectivement  $39^\circ$  vs  $33^\circ$ ), ce qui est compatible avec la distorsion plus importante créée par la jonction imine. Cette tendance a par ailleurs déjà été observée lors de la comparaison entre les benzalanilines-*E* et les stilbènes-*E*.<sup>155</sup> Toutefois cette différence ne semble pas altérer significativement les niveaux d'énergie HOMO et LUMO de **40**, qui apparaissent tous deux un peu plus bas que pour **X48** (Tableau 21), en accord avec le caractère plus électro-accepteur d'une jonction imine (-CH=N- par rapport à -CH=CH-).

On peut en outre remarquer que les différences entre les niveaux HOMO et LUMO ( $\Delta E$ ) sont très semblables quelque soit la jonction- $\pi$ , ce qui illustre l'efficacité du pont imine en terme de conjugaison.

<sup>155</sup> a) R. Akaba, K. Tokumaru, T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1980**, 53, 1993 ; b) M. Traetteberg, I. Hilmo, R. J. Abraham, S. Ljunggren, *J. Mol. Struct.*, **1978**, 48, 395 ; c) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta*, **1970**, 53, 1747



# Chapitre 2

Assemblages TTF-imine-pyridine



## Chapitre 2 Assemblages TTF-imine-pyridine

### I. Rétrosynthèse des récepteurs cibles

Le projet réside dans la synthèse d'assemblages TTF-imine. Une voie standard (a, schéma 87) s'appuie bien entendu sur la condensation de TTF-aldéhyde(s) avec l'amine adéquate en présence d'un agent desséchant (Schéma 87).

Contrairement à des observations faites récemment pour la synthèse de telles imines en série TTF, engageant le motif 2-pyridyle<sup>154</sup> ou calixarène,<sup>156</sup> les rendements se sont avérés médiocres et les temps de réaction élevés lors de nos tentatives d'introduction du motif 4-pyridyle. Nous avons dès lors développé une stratégie mettant en œuvre une réaction d'aza-wittig (b).

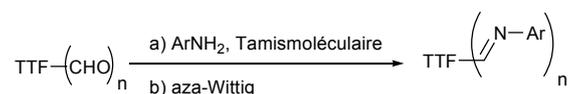


schéma 87

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons déjà décrit la synthèse de **16**. Pour rappel, ce dernier est préparé par réaction d'aza-Wittig entre le TTF dialdéhyde diacétal **14**<sup>69</sup> et l'imino-phosphorane **18** (schéma 88).

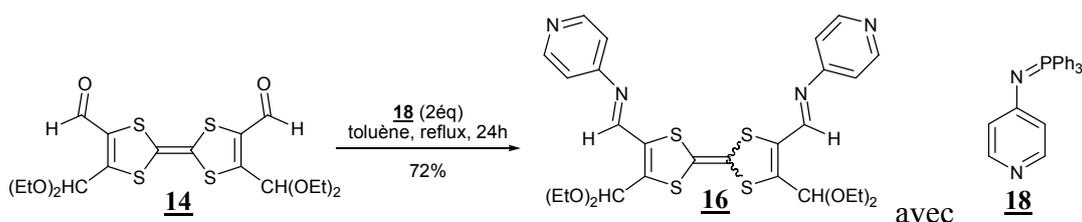


schéma 88

De fait, la réaction d'aza-Wittig semble être une méthode de choix qui permet d'introduire facilement la partie imine-pyridine. La même stratégie de synthèse est en conséquence envisagée pour la préparation des récepteurs **40-42** (schéma 89).

<sup>156</sup> J. B. Regnouf-de-Vains, M. Sallé, R. Lamartine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**, 2461

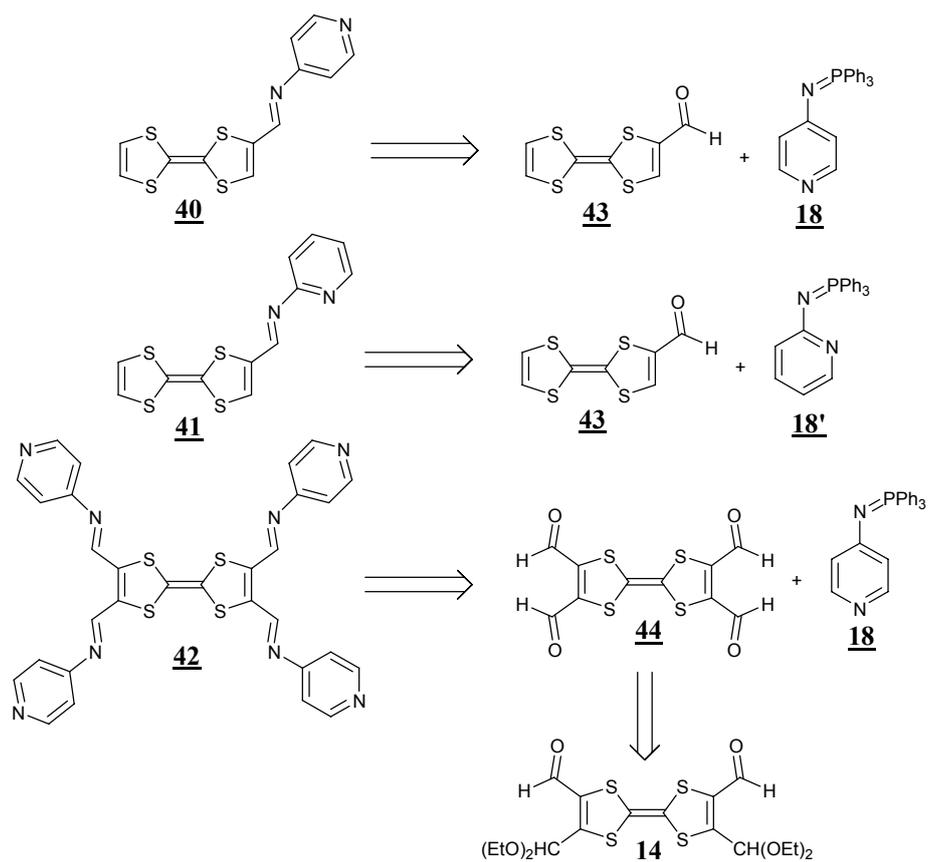


schéma 89 rétrosynthèses des récepteurs **40-42**

## II. Synthèse des précurseurs

### 1. Synthèse du formyl-TTF **43**

Suivant la méthodologie développée par Garin et al<sup>157</sup>, le composé **43**, précurseur de **40** et **41**, est préparé par formylation du tétrathiafulvalène commercial (schéma 90), avec un rendement de 57%.

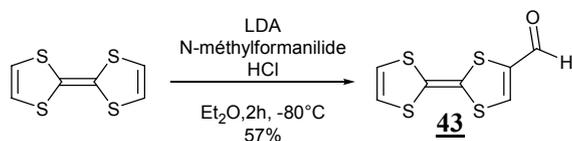


schéma 90

<sup>157</sup> J. Garin, J. Orduna, S. Uriel, A. J. Moore, M. R. Bryce, S. Wegener, D.S. Yufit, J. A. K. Howard, *Synthesis*, **1993**, 489-493

## 2. Synthèse du tétraformyl-TTF **39**

Le composé **44** est obtenu par formolyse<sup>68</sup> du TTF dialdéhyde diacétal **14** (schéma 91). La synthèse de **14** est par ailleurs présentée Partie 1, Chapitre 2.

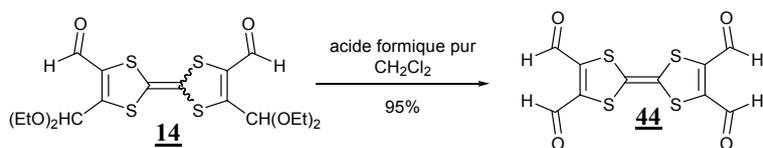


schéma 91

## 3. Synthèse de l'imino-phosphorane **18'**

Nous avons dans le cas du composé **18'** suivi le protocole décrit (contrairement à l'isomère en -4, **18** dont la synthèse est décrite Partie 1 Chap. 2 §II3) par réaction entre la 2-aminopyridine et un léger excès de dibromure de triphénylphosphine ( $\text{Ph}_3\text{PBr}_2$ ), dans le toluène à reflux, en présence de triéthylamine (schéma 92).<sup>158</sup>

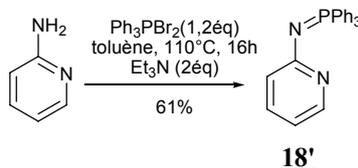


schéma 92

## III. Synthèse des assemblages électroactifs **40**, **41** et **42**

Les molécules **40** et **42** sont préparées par réaction d'aza-Wittig entre l'imino-phosphorane **18** et respectivement le formylTTF (**43**) ou le tétraformylTTF (**44**) (schéma 93). Ces deux ligands sont obtenus avec des rendements proches de 70%.

<sup>158</sup> X. Lu, J. L. Petersen, K. K. Wang, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 7797

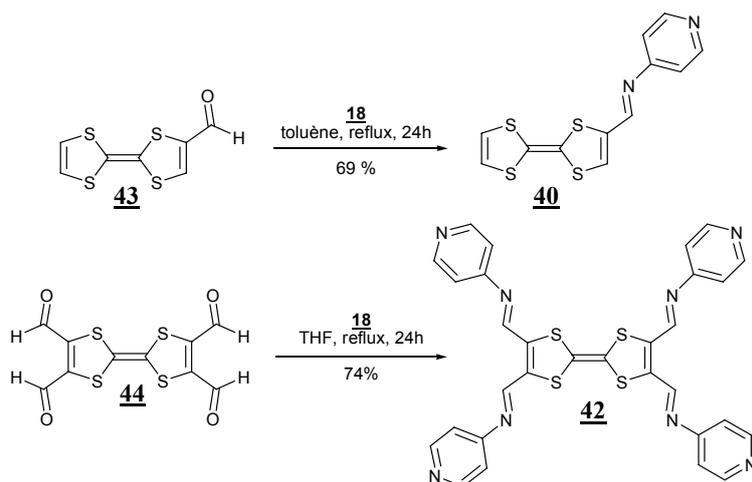


schéma 93

Contrairement au composé **40**, qui s'avère soluble dans la majorité des solvants organiques, le dérivé **42** ne se solubilise que faiblement à chaud dans le DMF et le DMSO, ce qui a permis sa caractérisation spectroscopique, sans toutefois permettre l'étude de ses propriétés complexantes.

La réaction d'aza-wittig entre l'ylure **18'** et le formylTTF **43**, procure quant à elle le récepteur **41** avec un rendement de 85% (schéma 94).

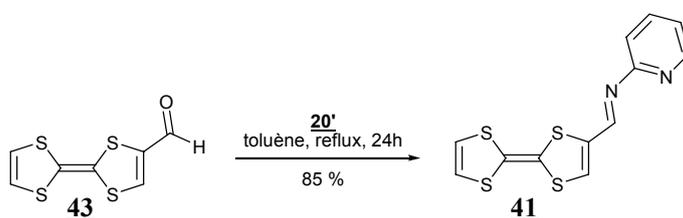
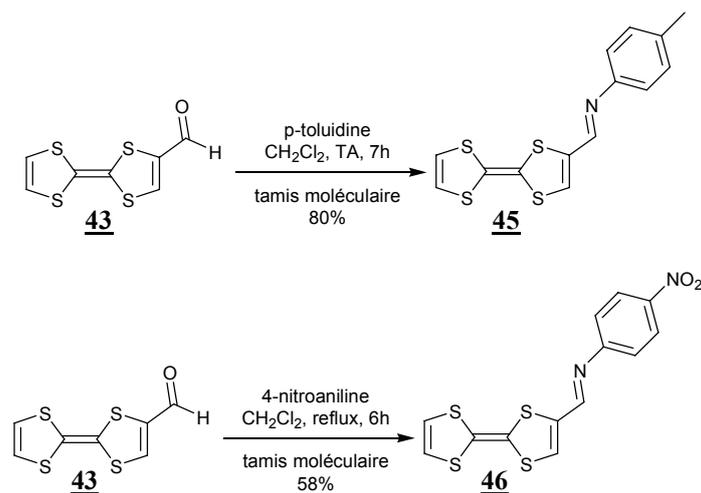


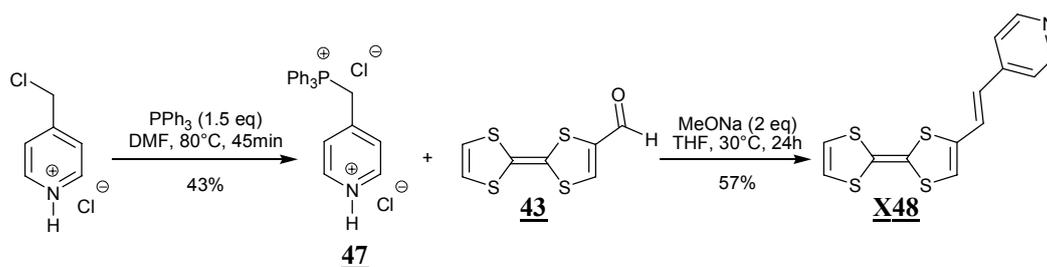
schéma 94

Les dérivés **45** et **46** ont aussi été synthétisés comme composés modèles. Ils sont quant à eux obtenus selon la voie standard (a) par condensation du formylTTF **43** avec l'amine aromatique adéquate en présence de tamis moléculaire (4Å) (schéma 95).



#### schéma 95

Enfin, pour les besoins de l'étude, le composé **X48**, déjà décrit dans la littérature, a été synthétisé.<sup>146b</sup> Il est obtenu, avec 57 % de rendement, par réaction de Wittig entre l'ylure **47**<sup>159</sup> et le formylTTF, dans le THF (schéma 96).



#### schéma 96

### IV. Propriétés de reconnaissances des récepteurs TTF-imine-pyridine

Cette partie s'attache à évaluer les propriétés de complexation des composés **40**, **41**, et **16** à l'égard de différents cations métalliques. Cette étude est réalisée par analyses RMN et UV-Visible.

Nos récepteurs incorporant une entité électroactive TTF, la voltammétrie cyclique constitue également une méthode adaptée permettant d'apprécier leur capacité à complexer un cation.

#### 1. Spectroscopie d'absorption

Tous les dérivés TTF-imine-pyridine (**16**, **40**, **41**, **45** et **46**) présentent le même profil de spectre d'absorption, à savoir une bande intense ( $\epsilon \sim 2.10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) vers les hautes

<sup>159</sup> B. R. Baker, M. H. Doll, *J. Med. Chem.*, **1971**, *14*, 793

énergies ( $\lambda < 350$  nm) et une autre plus faible dans la région 380-650 nm (Tableau 22 ; Figure 81).

Tableau 22

	<b><u>16</u></b>	<b><u>40</u></b>	<b><u>41</u></b>	<b><u>45</u></b>	<b><u>46</u></b>	<b><u>X48</u></b>
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	510	484	490	453	512	444

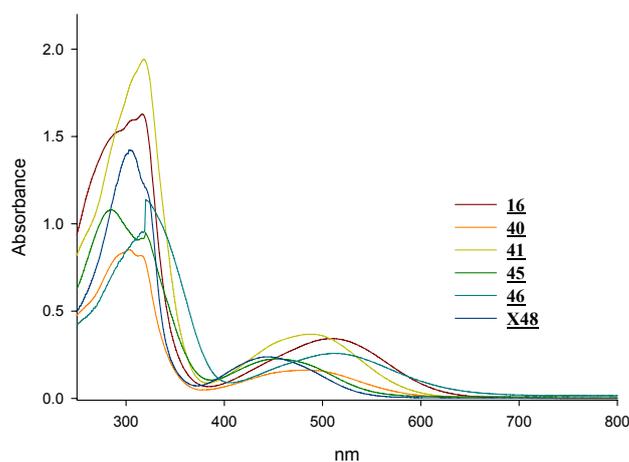


Figure 81 spectres d'absorption des dérivés TTF-imine dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $C=5 \cdot 10^{-5}\text{M}$

La bande de plus haute énergie ( $\lambda < 350$  nm) est attribuée au coeur TTF, tandis que celle centrée sur 450-510 nm est affectée au transfert de charge intramoléculaire (ITC) de la HOMO du donneur- $\pi$  (TTF) vers la LUMO de l'accepteur- $\pi$  (pyridine).

Comme attendu nous observons également une variation de la bande ITC en fonction du substituant porté par la partie A (Tableau 22), cette dernière passant de 453 nm pour le dérivé tolyl **45**, à 512 nm pour le composé nitro électron-attracteur **46**. En accord avec le caractère attracteur modéré du groupement pyridyle, les bandes ITC des composés **16**, **40** et **41** présentent des valeurs intermédiaires (respectivement 510, 484 et 490 nm). On peut également noter que le système TTF-imine-pyridine **40** présente un décalage vers le rouge de plus de 40 nm comparé à son analogue éthylénique **X48** (444 nm).

Ces diverses observations rendent bien compte d'une part de l'efficacité, comparable à celle d'un lien éthylénique ou acétylénique, de la communication électronique au travers de la  $-\text{CH}=\text{N}-$  (imine) au sein d'un système D- $\pi$ -A, et d'autre part de son caractère électroaccepteur. De plus, le spectre UV-Visible du TTF **46** pris à titre d'exemple a été effectué dans des solvants de polarités différentes (Tableau 23). Cette étude montre un solvatochromisme négatif (déplacement hypsochrome avec la polarité du solvant), en accord avec l'existence d'un transfert de charge intramoléculaire.

**Tableau 23**

Solvant	toluène	DMF	MeOH	CH <sub>3</sub> CN
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	522	508	502	499

### 2. Voltammétrie cyclique

Chacun des systèmes TTF-imine-pyridine préparé montre les deux systèmes réversibles d'oxydation à un électron habituellement rencontrés pour des dérivés TTF, correspondant aux formations successives des espèces TTF<sup>+•</sup> et TTF<sup>2+</sup> (Tableau 24).

**Tableau 24** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1/1),  $v=70$  ou  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> ou NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ( $10^{-1}$  M), vs AgCl/Ag, Pt

	$E_{\text{ox}}^1$ (mV)	$E_{\text{ox}}^2$ (mV)
<b>16</b>	580	980
<b>40</b>	470	860
<b>41</b>	450	850
<b>45</b>	430	850
<b>46</b>	470	880
<b>X48</b>	370	780

Des différences sont observées pour les valeurs de potentiel d'oxydation  $E_{\text{ox}}^1$  entre les composés **40**, **41**, **45** et **46**, en accord avec les effets électroniques apportés par les substituants situés sur la partie aromatique. Le dérivé tolyle **45** apparaît donc plus facilement oxydable que les composés substitués par des groupements électro-attracteurs *p*-nitrophényle **46** et pyridyle **40**, **41**. Cette observation confirme la bonne conjugaison au travers de la liaison -CH=N-. Enfin, comme cela a déjà été montré à l'aide des calculs théoriques précédents (Cf. Partie 2, Chap. 1), l'électrochimie en solution confirme le très bon caractère donneur- $\pi$  des ligands **40** et **41** (faible potentiel  $E_{\text{ox}}^1$ ) mais aussi que cette aptitude est légèrement altérée par rapport à l'analogue éthylénique **X48**, compte tenu de la contribution de l'atome d'azote de la fonction imine.

### 3. Propriétés de complexation des systèmes TTF-imine-pyridine

Il est bien établi que le groupement pyridyle possède d'excellentes propriétés de coordination à l'égard de divers cations métalliques. Des études de complexation peuvent également contribuer à évaluer l'efficacité d'une connexion imine au sein d'un système conjugué D- $\pi$ -A. En particulier, la coordination d'un cation par la partie pyridine devrait, s'il y a existence d'un transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre les unités TTF(D) et pyridyle (A), être

accompagnée de variations notables dans les comportements optiques et électrochimiques de ces composés.

Par conséquent, nous avons étudiés les effets induits sur le dérivé **40** par la complexation de divers cations métalliques ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) (Figure 82).

Comme on peut le constater, l'ajout de perchlorate de plomb à une solution du ligand **40**, provoque un spectaculaire changement de coloration, passant de orange (TTF **40**) à bleu-violet (**40**+ $\text{Pb}^{2+}$ ), tandis que l'introduction de métaux alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) ou alcalino-terreux ( $\text{Ba}^{2+}$ ) n'entraîne aucune variation de couleur. Une légère modification de la coloration de la solution de **40** est aussi observée par l'addition de métaux de transition ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ).

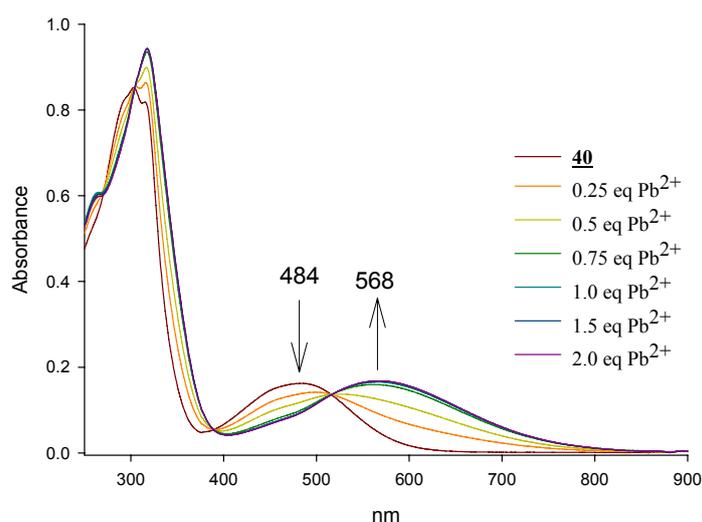


**Figure 82** effet de l'introduction d'une solution de cation métallique sur **40**

L'affinité pyridine-plomb étant bien établie, une conséquence immédiate de ce comportement réside dans la possibilité d'utiliser le composé **40** pour la détection colorimétrique de plomb (II) en solution. L'effet de coordination le plus significatif étant visualisé avec le plomb, les études des propriétés complexantes des récepteurs **40**, **41** et **16** ont été réalisées avec ce cation.

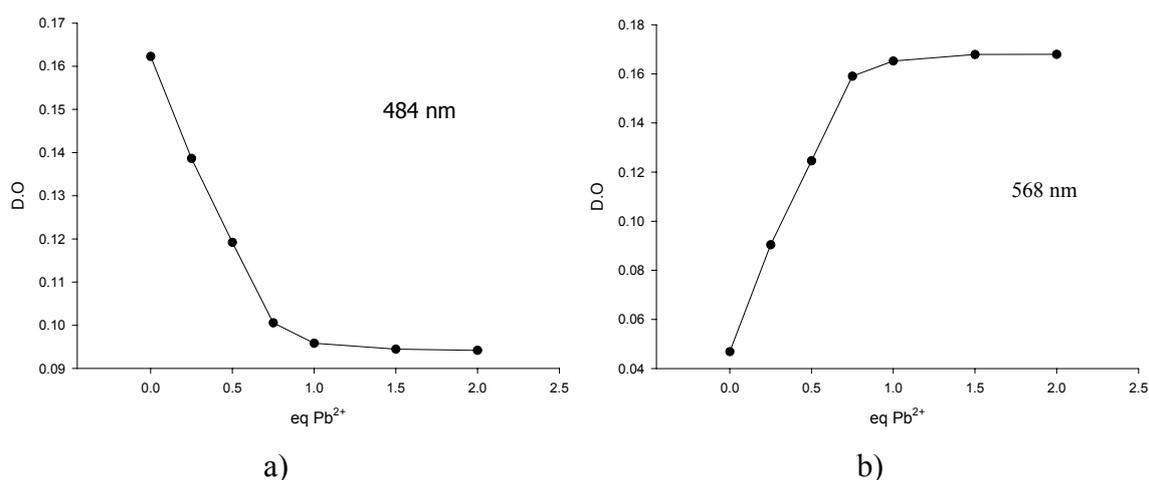
#### a. Etude par spectroscopie UV-Visible

Comme le montre la figure 83, l'ajout de plomb modifie significativement le spectre d'absorption de notre récepteur **40**.



**Figure 83** spectre UV-Visible de **40** ( $5.10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 1/1) +  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

En particulier, on observe l'apparition d'une nouvelle bande à 568 nm qui se développe au détriment de la bande ICT initiale à 484 nm. D'autre part, la présence de plusieurs points isobestiques (305, 389 et 516 nm) indique la coexistence en solution de seulement deux formes : libres et complexée. On note également qu'il n'y a plus de changement du spectre d'absorption (paliers) à partir d'un équivalent de  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  ajouté (Figure 84), confirmant la stoechiométrie 1/1 pour le complexe formé.



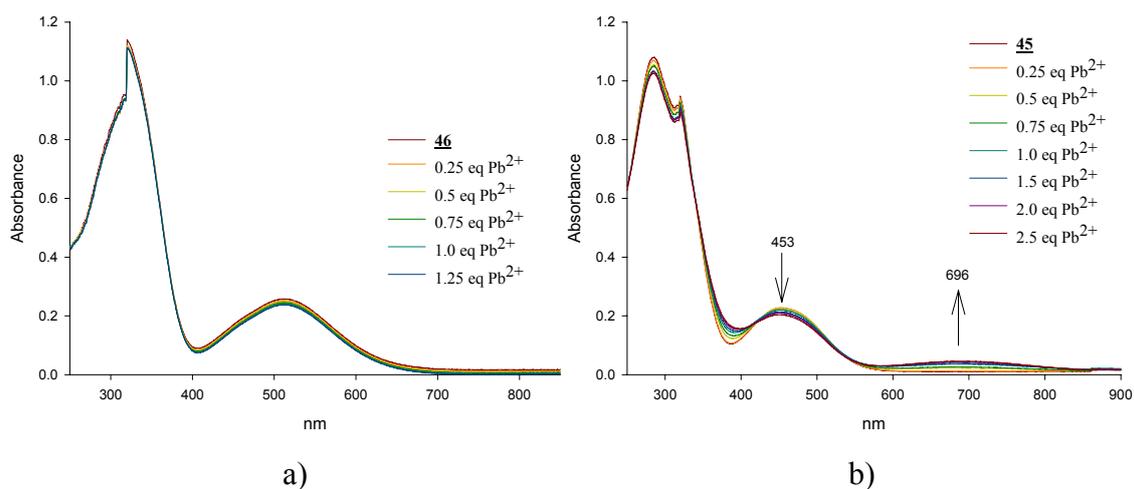
**Figure 84** variation de l'absorbance de **40** par ajout de  $\text{Pb}^{2+}$  à a)  $\lambda_{\text{max}} = 484$  nm ; b)  $\lambda_{\text{max}} = 568$  nm

On peut également souligner que **X48** dosé par  $\text{Pb}^{2+}$  présente le même comportement que le ligand **40** analysé, dans les mêmes conditions expérimentales (Cf. annexe)

A ce stade, il est intéressant de noter que le récepteur **40** possède deux atomes d'azote pouvant potentiellement s'engager dans la complexation du plomb.

Une analyse de contrôle a donc été menée sur le composé **46**, par addition progressive de perchlorate de plomb (II). Aucune modification du spectre d'absorption n'est observée (Figure 85a), indiquant que la coordination a lieu exclusivement sur l'atome d'azote du groupement pyridyle.

Le contrôle a également été réalisé sur le dérivé **45**. L'ajout de  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  conduit dans ce cas à une oxydation partielle du ligand en cation radical (696 nm), ce composé étant effectivement le meilleur donneur- $\pi$  de la série grâce à l'effet électronique généré par le groupement tolyle ( $E_{\text{ox}}^1 = 430$  mV contre 470 mV pour **40** et **46**) (Figure 85b). L'oxydation du motif TTF dans le cas du dosage de **45** par  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  a également été mise en évidence par un suivi RMN- $^1\text{H}$ , l'ensemble des signaux liés au motif TTF disparaissant dès l'ajout de 0.25 eq de sel métallique.<sup>160</sup>



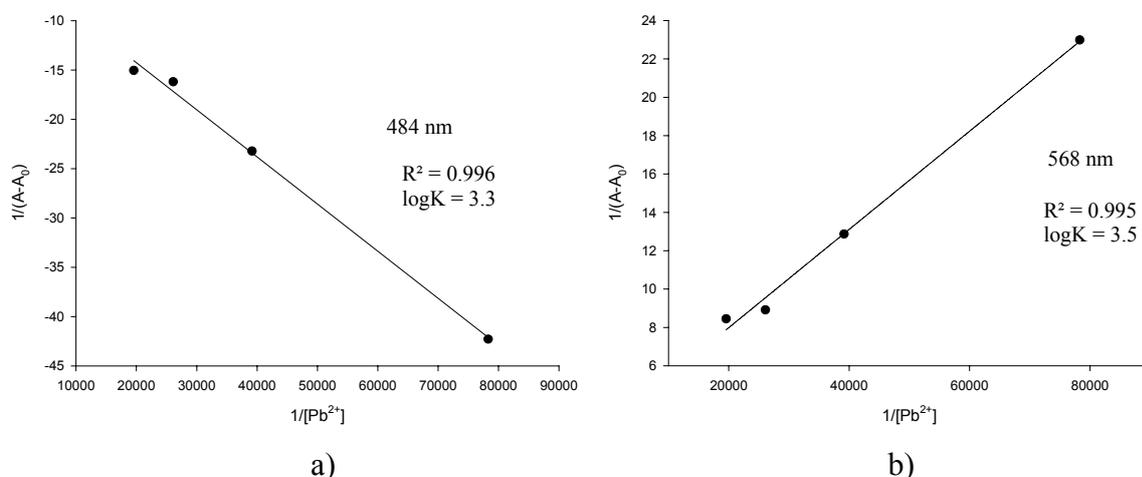
**Figure 85** a) spectre UV-Visible de **46** ( $5 \cdot 10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 1/1) +  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  b) spectre UV-Visible de **45** ( $5 \cdot 10^{-5}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , 1/1) +  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

Enfin, la constante de complexation du composé **40**- $\text{Pb}^{2+}$  dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ , a pu être évaluée à  $\log K = 3.3-3.5$  par l'équation de Benesi-Hildebrand<sup>161</sup> à  $\lambda_{\text{max}} = 484$  et 568

<sup>160</sup> M. Giffard, P. Alonso, J. Garin, A. Gorgues, T. P. Nguyen, P. Richomme, A. Robert, J. Roncali, S. Uriel, *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 298

<sup>161</sup> a) H. Tsukube, H. Furuta, A. Odani, Y. Tanaka, Y. Kudo, Y. Inoue, Y. Liu, H. Sakamoto, K. Kimura, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **1995**, *10*, 425 ; b) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 2703

nm. L'obtention de droites confirme, par ailleurs, la stoechiométrie 1/1 du complexe (Figure 86).

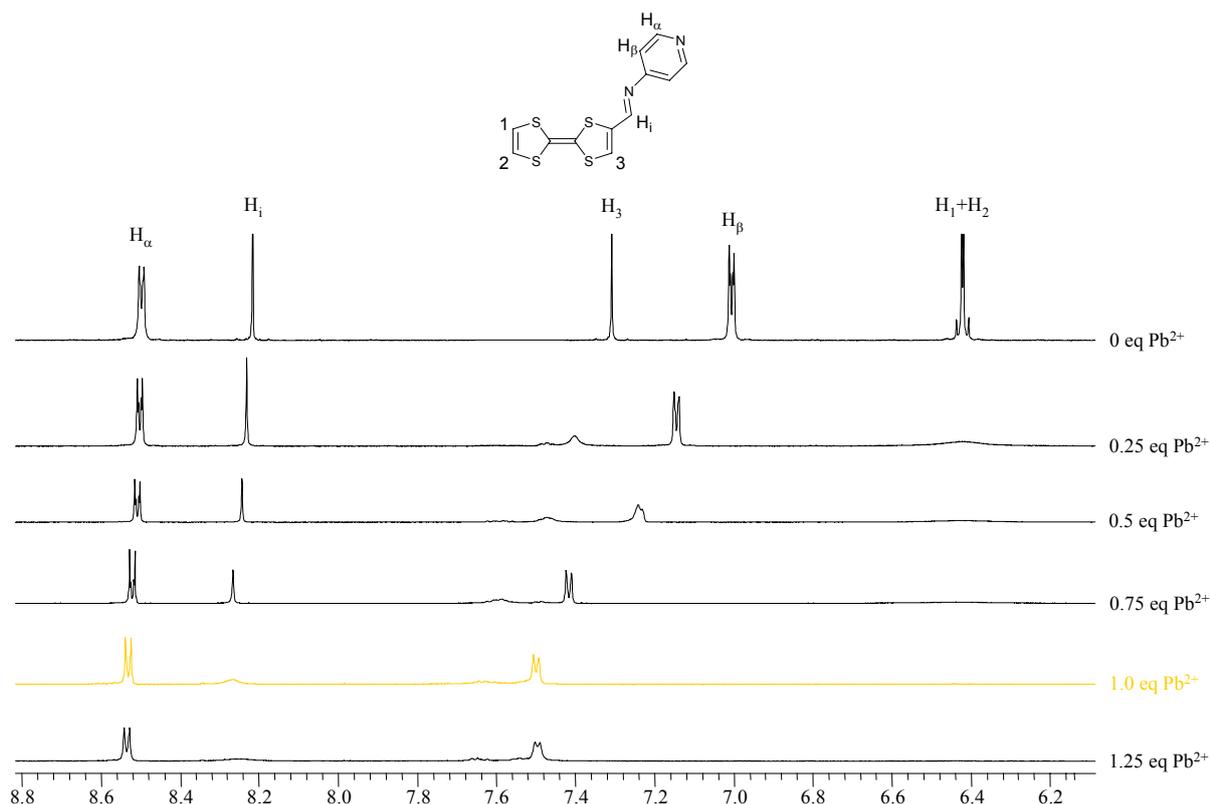


**Figure 86** courbes de Benesi-Hildebrand  $1/\Delta A=f(1/[Pb^{2+}])$ , à a)  $\lambda_{max} = 484 \text{ nm}$  ; b)  $\lambda_{max} = 568 \text{ nm}$

La complexation du plomb par la partie pyridine est donc accompagnée par un déplacement bathochromique spectaculaire de +84 nm pour la bande de transfert de charge intramoléculaire (ICT), ce qui illustre l'accroissement du caractère électro-attracteur du motif pyridine après complexation d'un cation métallique. Les mêmes observations sont faites pour les dérivés **16** et **41** pour lesquels une nouvelle bande apparaît respectivement à + 67 nm et + 103 nm. Ces deux composés possèdent la même constante d'association à l'égard de  $Pb^{2+}$  ( $\log K=3.5$ ) que celle du dérivé **40** (méthode de Benesi-Hildebrand). Les stoechiométries sont alors 1/1 dans le cas de **41** et deux cations pour un ligand dans le cas du composé **16** (Cf. annexe).

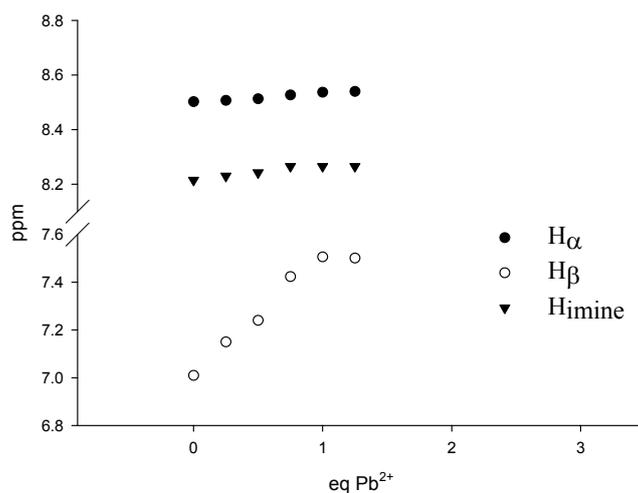
#### b. Etude par spectroscopie RMN-<sup>1</sup>H

L'étude de la complexation de **40** par  $Pb^{2+}$  a été réalisée sur la base des variations des déplacements chimiques des protons. Plusieurs spectres RMN-<sup>1</sup>H du récepteur **40** sont enregistrés, en faisant varier la quantité de  $Pb(ClO_4)_2$  introduite (Figure 87).



**Figure 87** spectres RMN- $^1\text{H}$  de **40** ( $9.5 \cdot 10^{-3}$  M) ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ ) +  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$

A la vue de la figure 87, on remarque plusieurs changements dans le spectre RMN- $^1\text{H}$  du composé **40** suite à l'addition d'une solution de perchlorate de plomb. En particulier le proton  $\text{H}_\beta$  de la partie pyridyle subit un déplacement important vers les champs faibles et les protons  $\text{H}_{1-3}$  du cœur TTF disparaissent progressivement. A ce stade reste à confirmer la localisation du métal lié à **40**, puisqu'en principe deux atomes d'azote coordinants coexistent et que ceux si ne peuvent contribuer à la complexation du cation de manière coopérative. Comme pour les études par spectroscopie UV-Visible, aucun changement supplémentaire du spectre RMN- $^1\text{H}$  n'est observé pour des ajouts supérieurs à un équivalent en plomb. Ainsi, l'étude de l'évolution des déplacements chimiques de **40** en fonction de la quantité de  $\text{Pb}^{2+}$  additionné, se traduit par l'apparition d'un palier pour un équivalent de plomb (Figure 88), confirmant la stoechiométrie 1/1 du complexe **40**- $\text{Pb}^{2+}$  formé.

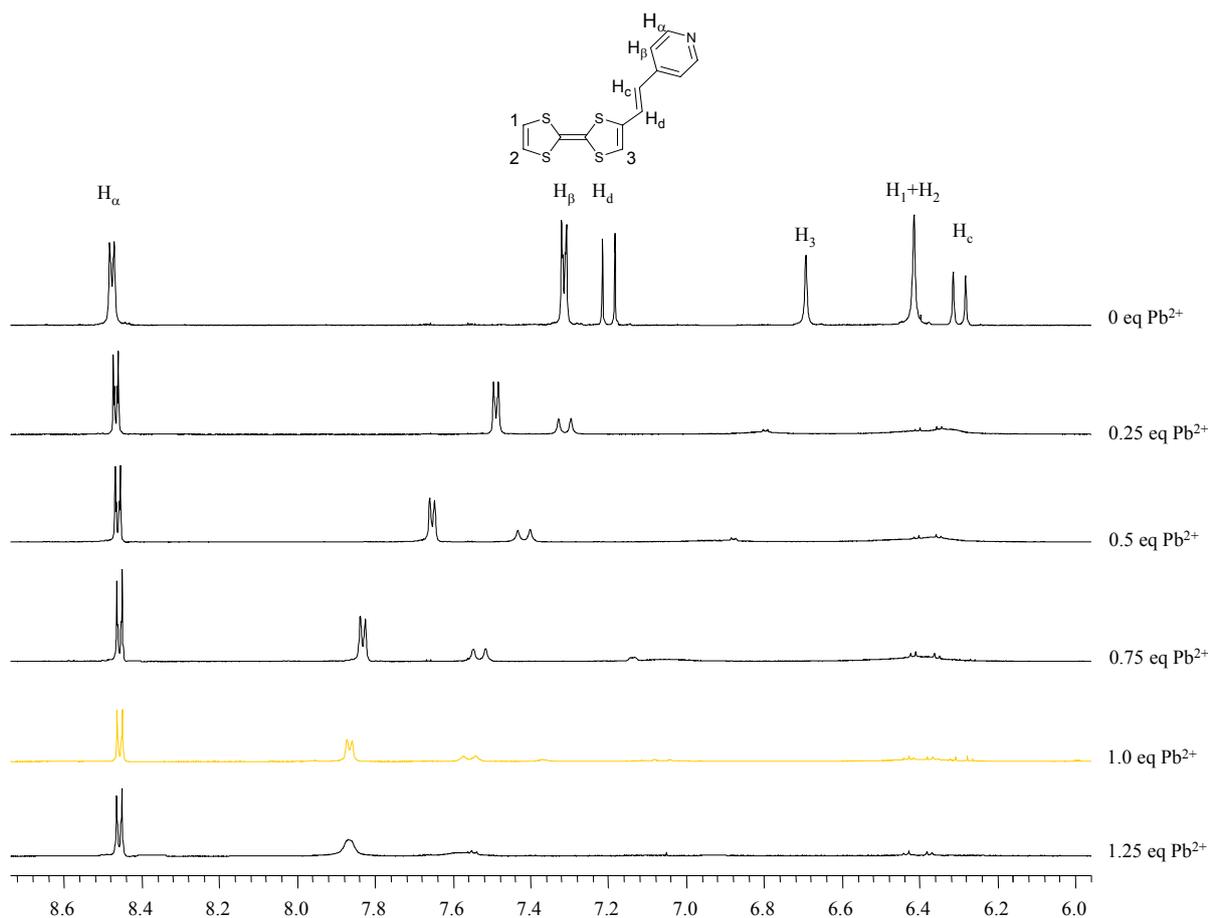


**Figure 88** évolution des déplacements chimiques des protons H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> et H<sub>i</sub> de **40** par ajout progressif de Pb<sup>2+</sup>

Ces données RMN ont permis de déterminer la constante de complexation à l'aide du logiciel EQNMR.<sup>162</sup> Le calcul effectué sur le proton subissant la plus grande variation de déplacement chimique (proton H<sub>β</sub>), donne une constante de complexation telle que log K = 5.8.

L'étude a également été menée sur le dérivé **X48**, que nous avons synthétisé afin de réaliser une étude comparative. Le dosage de ce ligand en présence de Pb<sup>2+</sup> a ainsi été effectué dans un mélange CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>CN. Le comportement observé est tout à fait identique à celui de **40** (Figure 89), confirmant à nouveau la complexation au niveau de l'azote de la pyridine, ainsi qu'une stoechiométrie 1/1 du complexe **X48**-Pb<sup>2+</sup>.

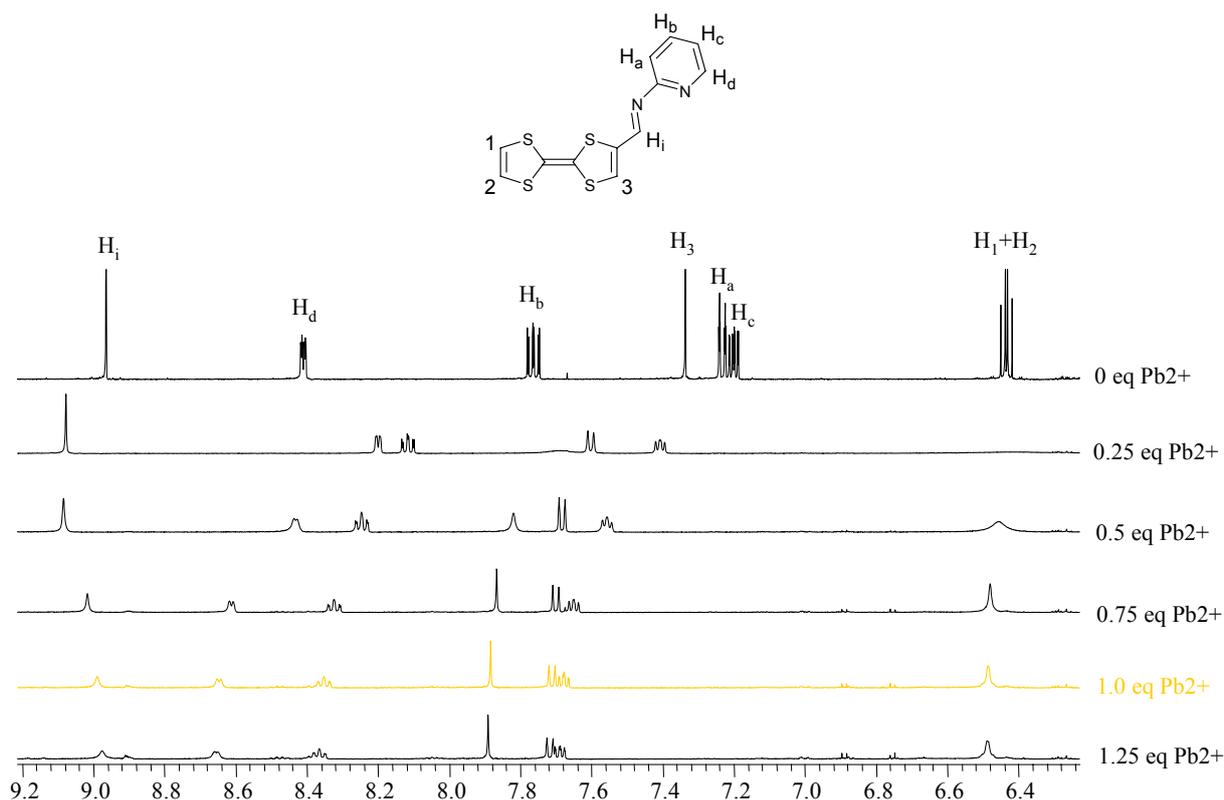
<sup>162</sup> M. J. Hynes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 311



**Figure 89** RMN-<sup>1</sup>H de **X48** ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  M, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>CN) + Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Dans le cas du composé **16**, l'évolution qualitative du spectre RMN-<sup>1</sup>H en présence d'une quantité croissante de Pb<sup>2+</sup> est tout à fait similaire. Dans ce cas, le spectre n'évolue plus après ajout de deux équivalents de Pb(II), confirmant la stoechiométrie 2/1 du complexe formé. Les calculs réalisées à l'aide du logiciel EQNMR sur la base de cette stoechiométrie donnent une constante d'association  $\log K=3.2$  (Cf. annexe).

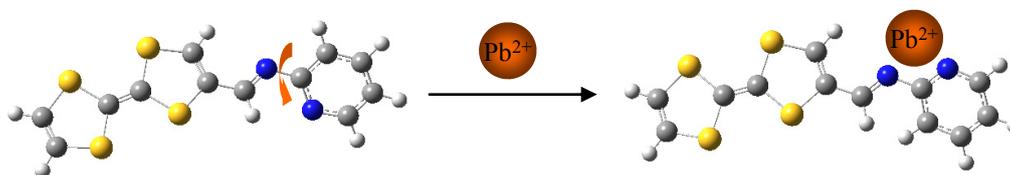
La figure 90 représente l'évolution du spectre RMN-<sup>1</sup>H de **41**, isomère 2-pyridyle de **40** en fonction de quantités croissantes ajoutées en plomb. L'allure globale quant à l'évolution du spectre, apparaît cette fois différente de celle observée pour les dérivés 4-pyridyles (**16**, **41** et **X48**). On constate néanmoins que le spectre, là encore, n'évolue plus au-delà d'un équivalent de Pb(II) ajouté, indiquant une stoechiométrie 1/1 pour le complexe. On peut à ce stade noter les résultats récents observés à partir de ce même ligand en présence de Cu(II),<sup>154</sup> pour lequel les auteurs indiquent une coordination coopérative du métal à l'aide des deux atomes d'azote, avec toutefois des distances =N-Cu(II) sensiblement différentes dans le cristal (N<sub>pyr</sub>-Cu=2.690 Å ; N<sub>imine</sub>-Cu(II)=1.994 Å) (Cf. Partie 2 Chap. 1).



**Figure 90** spectres RMN- $^1\text{H}$  de **41** ( $1.2 \cdot 10^{-2}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ , 1/1) +  $\text{Pb}^{2+}$  ( $7.5 \cdot 10^{-1}$  M,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )

Aussi dans notre cas, ce comportement différent observé en RMN- $^1\text{H}$  pour un dérivé 2-pyridyle, fait vraisemblablement suite à des réarrangements conformationnels s'opérant lors de la coordination du métal. Ces derniers viennent alors s'ajouter aux effets électroniques dus à cette même complexation.

On peut en particulier envisager que l'on tende dans ce cas d'un système conformationnellement libre vers un système bloqué (plus de rotation N-pyr) avec une assistance possible de la fonction imine dans le processus de coordination (Schéma 97).



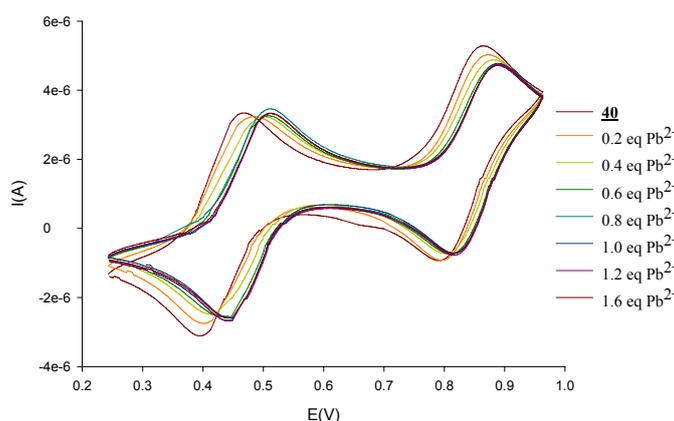
**schéma 97**

Par ailleurs, on peut souligner que les travaux portant sur la comparaison des propriétés complexantes de systèmes TTF- $\text{C}\equiv\text{C}$ -pyridyle(N(2)) et TTF- $\text{C}\equiv\text{C}$ -pyridyle(N(4)) à l'égard du plomb en solution dans l'acétonitrile,<sup>146b</sup> montrent que la complexation dans le cas du dérivé 2-pyridyle est sensiblement plus faible. Les constantes de complexation  $\log K$  (acétonitrile) des complexes correspondants sont respectivement de 3.8 et 1.7. Pour rappel, la constante d'association  $\log K$  du complexe **41**- $\text{Pb}^{2+}$  (Benesi-Hildebrand) est de 3.5 dans un mélange

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN). Cette valeur, sensiblement plus élevée que celle de son analogue acétylénique TTF-C≡C-pyridyle(N(2)), conforte notre hypothèse d'une contribution coopérative des deux atomes d'azotes du dérivé **41** au processus de coordination.

### c. Etude par voltammétrie cyclique

Le traitement d'une solution électrolytique dans l'acétonitrile du composé **40** par du perchlorate de plomb, provoque des changements significatifs au niveau des potentiels d'oxydation du TTF (Figure 91).



**Figure 91** voltammogramme de **40** ( $7.5 \cdot 10^{-4}$  M) en présence de  $Pb^{2+}$  ( $2 \cdot 10^{-2}$  M), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1/1),  $v=70$  mV.s<sup>-1</sup>, NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> ( $10^{-1}$  M), vs AgCl/Ag, Pt

Les modifications observées se traduisent par un déplacement positif des deux potentiels d'oxydation. Ces valeurs n'évoluent plus à partir d'un équivalent de métal introduit. Les mêmes comportements électrochimiques sont observés pour les composés **16** et **41** (Tableau 26 et Cf. annexe pour les voltammogrammes).

**Tableau 25** valeurs des potentiels d'oxydations des ligands **16**, **40**, **41** et des complexes de  $Pb^{2+}$  correspondants, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (1/1),  $v=70$  ou  $100$  mV.s<sup>-1</sup>, NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> ou NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ( $10^{-1}$ M), vs AgCl/Ag, Pt.

	<b>16</b>	<b>16</b> -Pb <sup>2+</sup>	$\Delta E_{ox}$ (mV)	<b>40</b>	<b>40</b> -Pb <sup>2+</sup>	$\Delta E_{ox}$ (mV)	<b>41</b>	<b>41</b> -Pb <sup>2+</sup>	$\Delta E_{ox}$ (mV)
$E_{ox}^1$ (mV)	583	685	102	465	513	48	452	513	61
$E_{ox}^2$ (mV)	984	1124	140	863	891	28	853	873	20

Au bilan, la partie électroactive TTF devient plus difficile à oxyder lorsque  $\text{Pb}^{2+}$  est complexé à la moitié pyridine. De telles variations de potentiels d'oxydation peuvent s'expliquer par l'accroissement du caractère électro-accepteur du groupement pyridyle suite à la coordination à un cation métallique, ce qui a pour effet d'altérer le pouvoir  $\pi$ -donneur de l'entité TTF.

Il est alors intéressant de noter que les comportements électrochimiques de ces divers systèmes TTF-imine-pyridine se distinguent de ceux habituellement observés pour des récepteurs à base de TTF.<sup>138</sup> En effet, ces derniers associent le motif rédox TTF à un site complexant, et ces deux sous unités sont proches spatialement. Dans ce cas, la présence du cation à proximité immédiate du site rédox modifie  $E_{\text{ox}}^1$ , mais en outre l'oxydation en  $\text{TTF}^{2+}$  à une expulsion du métal hors de la cavité, comme l'atteste la valeur inchangée de  $E_{\text{ox}}^2$  en présence du cation métallique.

La situation est bien sûr différente pour les systèmes TTF-imine-pyridine, pour lesquels les interactions électrostatiques à travers l'espace entre site rédox et métal coordonné ne sont pas envisageables. Ainsi, les variations de potentiel s'appuient sur un mécanisme d'interaction au travers du système  $\pi$ -conjugué comme par exemple déjà décrit dans le cas de ligands commutables à base de ferrocène.<sup>147, 163</sup> La coordination du cation métallique modifie le potentiel rédox du système par un mécanisme mésomère entraînant une transmission de l'effet électrostatique à travers le système d'électrons- $\pi$ .

Cette observation est donc compatible avec l'augmentation de  $E_{\text{ox}}^1$  que nous visualisons pour les ligands TTF-imine-pyridine, et permet également de considérer que  $\text{Pb(II)}$  reste complexé au groupement pyridyle, bien que le TTF soit dans son état dicationique  $\text{TTF}^{2+}$ . Cette observation confirme par ailleurs les résultats obtenus en Partie 1 qui montraient la stabilité des complexes carré et coin de  $\text{Pd(II)}$  ou de  $\text{Pt(II)}$  à l'état dichargé des unités électroactives.

Enfin, comme attendu les voltampérogrammes des systèmes modèles dépourvus de groupement pyridyle (**45** et **46**) ne subissent aucun changement par addition de perchlorate de plomb (II) (Cf. annexe).

---

<sup>163</sup> a) P. D. Beer, C. Blackburn, J. F. McAleer, H. Sikanyika, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 378 ; b) P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 185-186, 3

## V. Conclusion

Au bilan nous avons développé la synthèse de nouveaux récepteurs moléculaires TTF-imine-pyridine par réaction d'aza-Wittig.

Les différentes études entreprises (RMN, voltammétrie cyclique, UV-Visible, calculs théoriques) ont permis de mettre en évidence l'efficacité de la connexion imine dans le transfert de charge intramoléculaire au sein d'un système D- $\pi$ -A. De ce point de vue, nous avons observé un comportement similaire des assemblages TTF-imine-pyridine comparés aux analogues TTF-CH=CH-pyridine et TTF-C $\equiv$ C-pyridine.

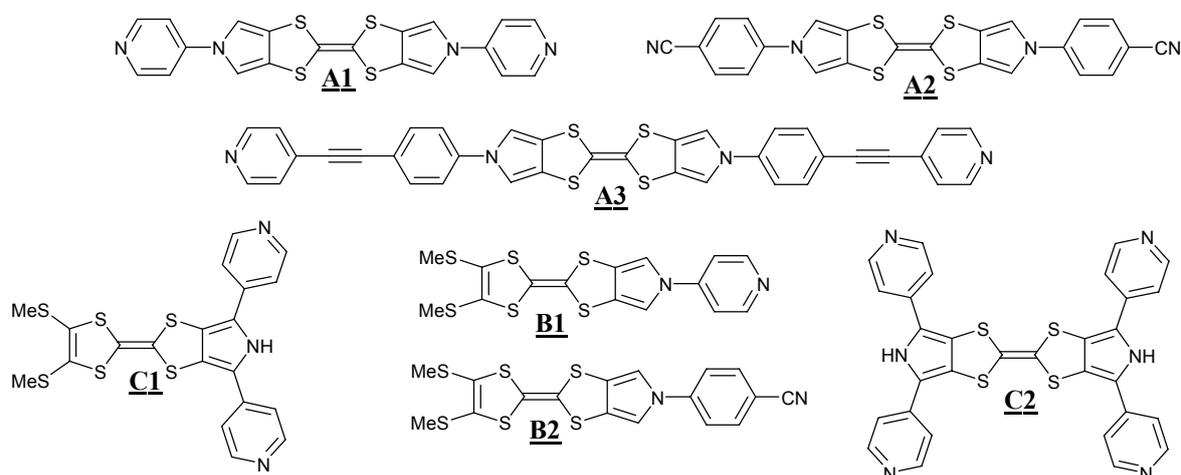
Les récepteurs TTF-CH=N-pyridine synthétisés (**16**, **40**, et **41**) présentent par ailleurs de bonnes propriétés complexantes à l'égard de Pb<sup>2+</sup> (log K  $\approx$  3.4).

La possibilité de faire varier le transfert de charge intramoléculaire par coordination de Pb(II) a été mise en évidence, ce phénomène s'accompagnant à la fois d'un remarquable changement de couleur (orange  $\rightarrow$  bleu violet), mais également du déplacement des deux potentiels rédox d'oxydation de l'unité TTF. Ainsi, ces récepteurs se distinguent des précédents ligands électrocommutables à base de TTF, par leur aptitude à générer une double détection de Pb<sup>2+</sup>, électrochimique ( $\Delta E_{ox}$ ) mais aussi colorimétrique.

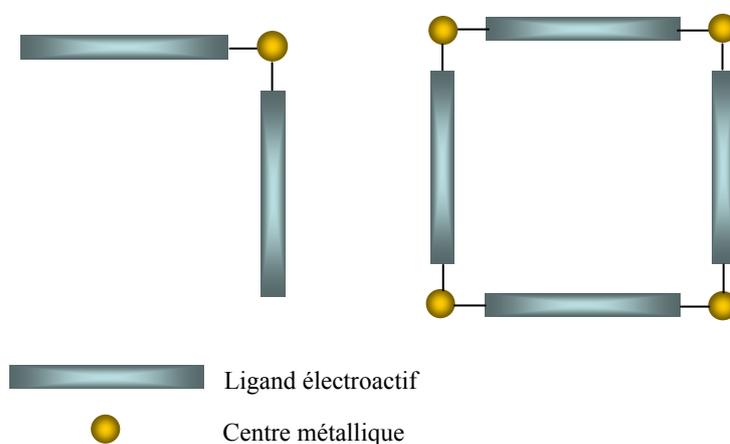
# Conclusion générale

L'objectif du présent travail résidait d'une part dans la synthèse de structures auto-assemblées électroactives et d'autre part dans la conception et l'étude de nouveaux récepteurs moléculaires.

Le cheminement synthétique vers un large panel de ligands associant la base (pyrrolo)tétrathiafulvalène à une, deux ou quatre unité(s) coordinante(s) a été détaillé. Sept ligands répondant au cahier des charges fixé ont été synthétisés, en particulier grâce à la mise en œuvre de nouvelles stratégies de synthèse autour du motif (pyrrolo)tétrathiafulvalène. Les caractéristiques géométriques de ces systèmes ont pu être évaluées par diffraction de rayons-X sur les thiones intermédiaires.



La préparation de plusieurs édifices supramoléculaires a été présentée par association de ces ligands avec divers centres métalliques (Pt, Pd, Re). Leurs synthèses ont été menées en utilisant une stratégie d'auto-assemblage assistée par les métaux.

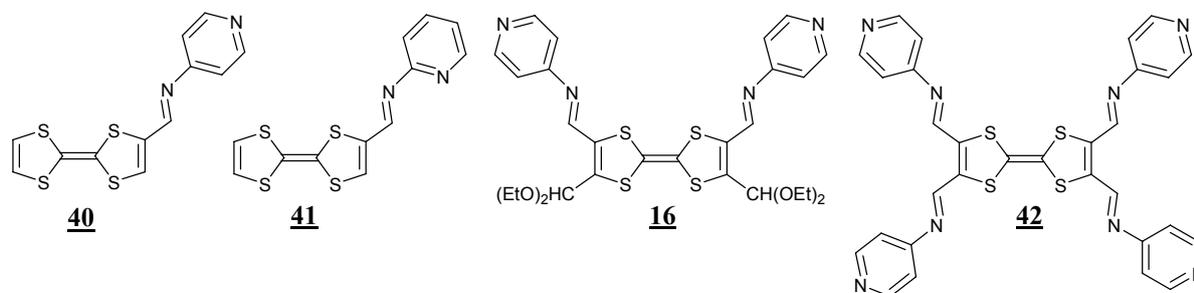


Les architectures obtenues ont été caractérisées en employant un large panel de méthodes d'analyses physico-chimiques complémentaires :

- RMN multinoyaux et RMN DOSY
- UV-visible, IR
- Spectrométrie de masse (ESI-FTICR, ESI-piège à ions)
- Voltammétrie cyclique

Le fort potentiel des briques élémentaires (ligands) et des complexes métalliques correspondants, est illustré par des études préliminaires au travers de divers exemples d'application.

Dans une seconde partie, la synthèse de nouveaux récepteurs moléculaires électroactifs mettant en œuvre une jonction imine entre sites coordinant (pyridyle) et électroactif (tétrathiafulvalène), est décrite.



La performance du relai imine dans le système conjugué s'avère comparable à celles de jonctions éthyléniques ou acétyléniques, comme le démontre la modulation du transfert de charge intramoléculaire au sein de ces systèmes D- $\pi$ -A, en fonction de l'état libre ou complexé du groupement pyridyle.

Cette efficacité se traduit par une double signature originale du processus de complexation de Pb(II) : à la reconnaissance électrochimique habituellement rencontrée pour les récepteurs à base de TTF (variation des potentiels rédox), vient s'ajouter une signature colorimétrique visible à l'œil nu (changement de couleur de la solution).

# Partie expérimentale

## Appareillages :

**Les spectres RMN** ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 ( $^1\text{H}$  : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$  : 125,7 MHz,  $^{31}\text{P}$  : 202.4 MHz,  $^{19}\text{F}$  : 470.6 MHz). Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pour le proton et le carbone, à  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pour le phosphore et à  $\text{CFCl}_3$  pour le fluor. Les constantes de couplages J sont données en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes :

- s : singulet ; s.e : singulet étalé
- t : triplet
- q : quadruplet
- qu : quintuplet
- m : massif ; m.e : massif étalé

Les spectres RMN- $^1\text{H}$  sont décrits selon :  $\delta$  (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage, attribution).

**Les points de fusion** (F) ont été mesurés sur un appareil BUCHI 510 melting point. Les températures sont données en degré Celsius ( $^\circ\text{C}$ ).

**Les spectres InfraRouge** (IR) ont été enregistrés sur un spectromètre FT-IR FTS 155 Bio-RAD. Les produits solides sont dispersés dans KBr. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

**Les analyses élémentaires** ont été effectuées par le service d'Analyses du CNRS à Vernaison ou par le service de microanalyse de l'ICSN-CNRS à Gif sur Yvette.

Les spectres UltraViolet (UV) ont été enregistrés sur les spectrophotomètres Perkin Elmer Lambda 19 et 950. Les positions des bandes sont exprimées en nm.

Le gel de silice 60A de granulométrie 35-70  $\mu\text{m}$  (SDS) est utilisé pour les **chromatographies sur colonne**.

Les solvants de synthèses sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels suivant :

- Sodium/benzophénone pour le THF et  $\text{Et}_2\text{O}$
- Sodium pour le toluène
- $\text{P}_2\text{O}_5$  pour  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- $\text{CaH}_2$  pour  $\text{CH}_3\text{CN}$

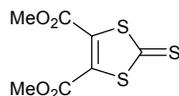
Les autres solvants ( $\text{DMF}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) sont dégazés avant utilisation.

**Les études de voltammétrie cyclique** ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PAR modèle 273 ou 273A. Le composé à analyser (concentration  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  M) est dissous dans un solvant (qualité HPLC) contenant l'électrolyte support ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ou  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ,  $10^{-1}\text{M}$ ). La cellule d'électrochimie, un vase de Métrohm, est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine, un fil de platine servant d'électrode auxiliaire et d'une électrode de référence en argent. Le potentiel exact est déterminé par rapport à  $\text{AgCl/Ag}$  grâce au ferrocène. La voltammétrie en couche mince est effectuée sous boîte à gants dans une cellule modifiée "maison", la couche mince étant créée à l'interface d'un électrode de platine (disque) et d'une demi-sphère de verre polie.

**Les spectres de masse :**

- de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser  $\text{N}_2$  à 337 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Ils ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol en solution dans un solvant, en mode positif (Angers, SCAS)
- Les spectres de masses haute résolution ont été effectués au CRMPO de l'université de Rennes
- de type FT-ICR ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Carlos Alfonso (équipe spectrométrie de masse du laboratoire "Synthèse, Structure et Fonction de Molécules Bioactives" UMR-CNRS 7613 de l'Université Pierre et Marie Curie de Paris VI) sur un appareil QqFT-ICR (ApexQe/Brucker) équipé d'une source électrospray (ESI) orthogonale Apollo II. La vitesse d'introduction des solutions contenant les échantillons est de  $5 \mu\text{L}/\text{min}$ .
- de type DSQ ont été enregistrés sur un appareil DSQ-Trace (Thermo electron Corporation) en  $\text{EI}^+$  (Angers, CIMMA).
- de type piège à ions ont été effectués sur un spectromètre Bruker Esquire 3000 *plus* équipé d'une source électrospray. La vitesse d'introduction des solutions d'échantillons est de  $3-7 \mu\text{L}/\text{min}$  (Angers, SCAS)

## Protocoles expérimentaux :

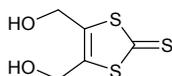


### **1 : 4,5-Bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione**

On mélange dans 70 mL de toluène sec l'éthylène trithiocarbonate (15.64 g, 115 mmol) et le diméthylacétylène dicarboxylate et on porte la solution à reflux pendant 6 heures, sous azote. Le solvant est éliminé au rotavapor et 100 mL d'éther diisopropylique sont ajoutés afin de faire précipiter le produit souhaité. Le précipité jaune est récupéré par filtration et lavé avec 50 mL d'éther diisopropylique. Rendement 68% (19.8 g, 79 mmol)

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 3.91 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

F : 83°C

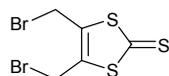


### **2 : 4,5-Bis(hydroxyméthyl)-1,3-dithiole-2-thione**

La 4,5-bis(méthoxycarbonyl)-1,3-dithiole-2-thione **1** (7 g, 28 mmol) et 4.87 g de bromure de lithium (56 mmol) sont solubilisés dans 90 mL d'un mélange THF/Éthanol (2/1, v/v). Ce mélange est refroidi à -10°C et NaBH<sub>4</sub> (2.12 g, 56 mmol) est ajouté en petites portions (maintenir la température inférieure à 0°C). Agitation du milieu pendant 1 heure entre -5°C et 0°C, puis durant 12 heures à température ambiante. La réaction est stoppée par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique 4N (amener à pH acide). On extrait par cinq fois 50 mL d'acétate d'éthyle (décoloration totale de la phase aqueuse). Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium et concentrées au rotavapor. Le dialcool est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle/éther de pétrole 8/2 v/v puis acétate d'éthyle). Solide jaune (4.62 g, 23.8 mmol). Rendement 85%.

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 4.91 (s.e, 2H, OH), 4.61(s, 4H, CH<sub>2</sub>-OH)

F : 79°C

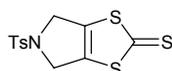


### **3 : 4,5-Bis(bromométhyl)-1,3-dithiole-2-thione**

La 4,5-bis(hydroxyméthyl)-1,3-dithiole-2-thione **2** (1.72 g, 8.9 mmol) est solubilisée dans 40 mL de THF sec et la solution est amenée à 0°C à l'aide d'un bain de glace salé avant d'ajouter PBr<sub>3</sub> (4.79 g, 1.66 mL, 17.8 mmol). Le mélange est agité pendant 30 min à 0°C puis à température ambiante durant 12 heures. Après évaporation du solvant, on additionne à l'huile jaune résiduelle 100 mL de tétrachlorure de carbone et le mélange est placé au congélateur pendant 2 heures pour faire précipiter la thione dibromé. Le produit est obtenu par filtration. Solide jaune (2.68 g, 8.1 mmol). Rendement 91%.

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 4.81 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Br)

F : 127 °C



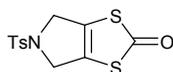
#### **4 : 4,6-Dihydro-*N*-tosyl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione**

2.13 g de *p*-toluènesulfonamide de sodium (11 mmol) sont dissous dans 180 mL de DMF sec et la solution est chauffée à 80°C. Une solution de la 4,5-Bis(bromométhyl)-1,3-dithiole-2-thione **3** (3.53 g, 11 mmol) solubilisée dans 55 mL de DMF sec, est additionnée. Agitation à 80°C pendant 1 heure. On ajoute, ensuite un second équivalent de *p*-toluènesulfonamide de sodium (2.13 g, 11 mmol) et le mélange réactionnel est agité à 80°C, une heure supplémentaire. Le solvant est évaporé au rotavapor. Le résidu brun est ensuite dissous dans 500 mL de dichlorométhane puis lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée. Le produit est chromatographié sur gel de silice (éluant dichlorométhane). Solide jaune ocre (2.21 g, 6.71 mmol). Rendement 61%.

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.72 (d, 2H, J=8.34 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.45 (d, 2H, J=8.34 Hz, H<sub>aro</sub>), 4.46 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 218.7 (C=S), 144.4 (C<sub>aro</sub>), 136.4 (S-C=C-S), 133.1, 130.3, 127.6 (C<sub>aro</sub>), 53.3 (CH<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>)

F : 234°C



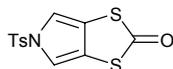
#### **5 : 4,6-Dihydro-*N*-tosyl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one**

Sur une suspension contenant la 4,6-Dihydro-5-tosyl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione **4** (1.2 g, 3.65 mmol), dans un mélange chloroforme/acide acétique (60 mL/6 mL), est additionné 2.32 g d'acétate mercurique (7.29 mmol). Le mélange est agité à température ambiante pendant 4 heures (Le milieu passe du jaune au blanc). Après filtration sur hyflosupercel et lavage au dichlorométhane, le filtrat est lavé plusieurs fois par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée jusqu'à pH neutre. Les phases organiques sont réunies sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé. Solide blanc cassé (1.13g, 3.61 mmol). Rendement 99%.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.74 (d, 2H, J=8.34 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.36 (d, 2H, J=8.34 Hz, H<sub>aro</sub>), 4.48 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>) : 193.9 (C=O), 144.6, 133.5, 130.2, 127.6 (C<sub>aro</sub>), 123.3 (S-C=C-S), 53.7 (CH<sub>2</sub>), 21.5 (CH<sub>3</sub>)

F : 174°C



#### **6 : *N*-tosyl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one**

Voie A (Odense) :

A une suspension de 4,6-Dihydro-5-tosyl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one **5** (1.1 g, 3.51 mmol), dans 40 mL de chlorobenzène, est ajoutée, en une fois, la 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) (1.75 g, 7.7 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 2 heures. Après concentration du milieu au rotavap, le produit est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane). Solide blanc (1.04 g, 3.33 mmol). Rendement 95%.

Voie B (Angers) :

La thione **13a** (1.15 g, 3.52 mmol) est dissous dans 250 mL de dichlorométhane et 20 mL d'acide acétique sont ajoutés. Après addition d'acétate mercurique (2.24 g, 7.03 mmol), le milieu réactionnel est agité pendant 10-15 min. Quand le milieu est passé du jaune au blanc la

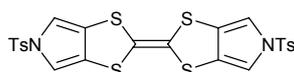
réaction est stoppée. On filtre sur hyflosupercel afin d'éliminer les sels de mercure puis le filtrat est lavé à l'aide d'une solution d'hydrogénocarbonate saturée jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, le solvant évaporé et le résidu est chromatographié sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 3/2 v/v). Solide blanc. Rendement 98% (1.07 g)

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.78 (d, 2H, J=8.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.34 (d, 2H, J=8.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.22 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 2.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 193.9 (C=O), 146.07, 135.19, 130.40, 127.23 (C<sub>aro</sub>), 119.5 (=C-C=), 112.9 (C<sub>pyrrole</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>)

IR (KBr) : 1716 cm<sup>-1</sup>

F = 179-180°C



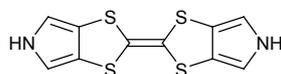
### **7 : Bis-(N-tosylpyrrolo[3,4-d])TTF**

La one **6** (822.4 mg, 2.64 mmol) est mise en suspension dans 50 mL de triéthylphosphite fraîchement distillée et le milieu réactionnel est porté à 120°C. Au bout de quelques minutes la one se solubilise et un précipité jaune apparaît. Après agitation à 120°C pendant 5 h, on laisse refroidir puis sont ajoutés 50 mL de méthanol. Le solide jaune est alors filtré et rincé par 4 fois 25 mL de méthanol. Rendement 80 % (621 mg, 1.05 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.81 (d, 4H, J=8.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.45 (d, 4H, J=8.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.38 (s, 4H, H<sub>pyrrole</sub>), 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

IR (KBr) : 1379, 1173 cm<sup>-1</sup>

F > 250°C



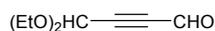
### **8 : Bis-(pyrrolo[3,4-d])TTF**

Le composé **7** (619.5 mg, 1.05 mmol) est dissous dans 90 mL d'un mélange THF/MeOH (1/1 v/v) et un large excès de méthanolate de sodium est additionné en une fois (1.78 g, 33 mmol). Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 30 min. Le solvant est évaporé et 150 mL d'eau sont ajoutés ce qui permet de faire précipiter le produit souhaité. Après filtration, rinçage à l'eau et séchage du précipité jaune sous courant d'azote, le TTF est obtenu sous forme d'un solide jaune vif s'oxydant facilement à l'air. Rendement 100 % (293 mg, 1.04 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 11.08 (m, 2H, NH), 6.78 (d, 4H, J=2.1 Hz, H<sub>pyrrole</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 119.5 (C=C<sub>centraux</sub>), 117.3 (=C-C=), 110.6 (C-N)

IR (KBr) : 3127, 3118 cm<sup>-1</sup>



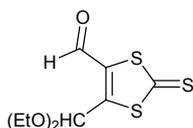
### **9 : monoacétal diéthylique de l'acétylènedicarbaldéhyde (ADCA)**

Une solution de 23 g (0.1 mol) de diacétal tétraéthylique de l'ADCA dans 180 mL de chloroforme et 90 mL d'acide formique pur commercial est laissée pendant 10-12 h dans un bain thermostaté à 10°C, à l'obscurité et sous azote. Après 3 lavages à l'eau et séchage sur

sulfate de sodium, le composé peut être purifié par distillation, et conservé sous azote au congélateur. Obtention d'un liquide incolore. Rendement 80 % (12.5 g)

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 9.29 (s, 1H, H<sub>aldéhyde</sub>), 5.49 (s, 1H, H<sub>acétal</sub>), 3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 1.16 (t, 6H, J=7.15 Hz, CH<sub>3</sub>)

E<sub>4</sub> = 73-74°C.



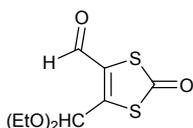
### **10 : 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiole-2-thione**

Une solution de 10.6 g (68 mmol) de monoacétal diéthylique de l'ADCA **9** et 9 g (66 mmol) d'éthylènethiio-carbonate dans 50 mL de toluène fraîchement distillé est portée à reflux sous azote pendant 18 h. Après concentration au rotavap, le produit est chromatographié sur gel de silice (toluène). Obtention d'un liquide jaune qui cristallise au congélateur. Rendement 70 % (11.7 g, 46 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 9.86 (s, 1H, CHO), 5.87 (s, 1H, H<sub>acétal</sub>), 3.72 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 209.8 (C=S), 179.4 (CHO), 158.8, 141.5 (C=C), 96.5 (CH), 62.2 (CH<sub>2</sub>), 14.9 (CH<sub>3</sub>)

F = 43°C



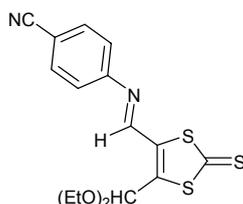
### **10' : 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiole-2-one**

Le composé **10** (2 g, 7.58 mmol) est mis en solution dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (130 mL) / acide acétique (20 mL). L'acétate mercurique (6.8 g, 21.3 mmol) est alors additionné en une fois sous vive agitation. En 20 min la réaction est terminée (passage de la couleur jaune au blanc) et le milieu réactionnel est filtré sur hyfflosupercel. Le filtrat est ensuite lavé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée jusqu'à atteindre pH=7. La phase organique est finalement séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis concentrée au rotavap. Huile crème (1.8 g, 7.26 mmol). Rendement 96 %.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 10.00 (s, 1H, CHO), 5.88 (s, 1H, H<sub>acétal</sub>), 3.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 187.8 (C=O), 180.82 (CHO), 151.14, 133.6 (C=C), 96.8 (CH), 62.2 (CH<sub>2</sub>), 14.9 (CH<sub>3</sub>)

F : 33°C



### **11c** : 4-(diéthoxyméthyl)-5-((cyanophén-4-ylimino)méthyl)-1,3-dithiol-2-thione

La 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiole-2-thione **10** (2.70 g, 10.2 mmol) est solubilisée dans 200 mL de toluène sec. Après addition d'un excès de 4-aminobenzonitrile (3.62 g, 30.7 mmol), le milieu réactionnel est porté à reflux sous agitation, pendant 3 h, en présence de tamis moléculaire (4Å) (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 8/2 v/v). Le tamis moléculaire est éliminé par filtration et le filtrat est concentré au rotavap. L'imine **11c** est purifiée par colonne sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 8/2 v/v + 1% triéthylamine). Solide jaune. Rendement 95% (3.52 g, 9.69 mmol).

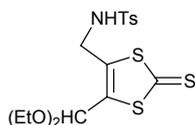
RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.76 (s, 1H, H<sub>imine</sub>), 7.84 (d, 2H, J=8.74Hz, H<sub>aro</sub>), 7.40 (d, 2H, J=8.74Hz, H<sub>aro</sub>), 6.14 (s, 1H, H<sub>acétal</sub>), 3.75 (m, 4H, J=7.15Hz, CH<sub>2</sub>), 1.22 (t, 6H, J=7.15Hz, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 212.22 (C=S), 153.62, 152.81 (S-C=), 151.67 (C<sub>imine</sub>), 139.51, 133.47, 122.11 (C<sub>aro</sub>), 118.22 (CN), 110.23 (C<sub>aro</sub>), 96.44 (C<sub>acétal</sub>), 61.90 (CH<sub>2</sub>), 14.40 (CH<sub>3</sub>)

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : MALDI-TOF : MH<sup>+</sup> : 365.05

IR (KBr) : 2224, 1576, 1067 cm<sup>-1</sup>

F : 156 °C



### **12a** : 4-(diéthoxyméthyl)-5-((p-tosylamino)méthyl)-1,3-dithiol-2-thione

La 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiole-2-thione **10** (4.2 g, 15.9 mmol) et la *p*-toluènesulfonamide (13.7 g, 80 mmol) sont dissous dans 150 mL de toluène sec en présence de tamis moléculaire (4Å). Le milieu réactionnel est porté à reflux, sous azote, pendant 4 h (jusqu'à consommation totale de **10**, suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 6/4 v/v et 1% de triéthylamine). Le tamis moléculaire est éliminé par filtration et le toluène est évaporé au rotavap donnant l'imine intermédiaire **11a** qui est directement engagée pour la réduction. L'huile brune obtenue est donc dissoute dans 300 mL de méthanol sec et on ajoute un excès de NaBH<sub>4</sub> (643 mg, 17 mmol) à température ambiante. Après 15 min sous agitation le solvant est éliminé *in vacuo*. Le résidu est solubilisé dans 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau. La phase organique est séchée par MgSO<sub>4</sub> et le solvant évaporé. L'huile obtenue est ensuite chromatographiée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1% Triéthylamine) pour donner l'amine **12a** (Huile ocre jaune). Rendement 75% (par rapport à **10**, 4.99 g, 11.9 mmol)

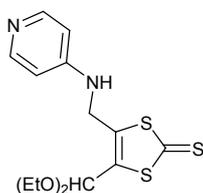
RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 7.74 (d, 2H, J=7.9 Hz, ArH), 7.41 (d, 2H, J=7.9 Hz, ArH), 7.21 (m, 1H, NH), 5.64 (s, 1H, CH<sub>acétal</sub>), 4.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.63 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>), 1.17 (t, 6H, J=7.1 Hz, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 212.3 (C=S), 143.6, 141.0, 140.7, 137.7 (C<sub>aro</sub>), 129.7, 126.9 (CH<sub>2</sub>-C=C-C<sub>acétal</sub>), 96.3 (C<sub>acétal</sub>), 61.6 (OCH<sub>2</sub>), 39.8 (CH<sub>2</sub>-N), 20.5 (Ph-CH<sub>3</sub>), 14.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) 419.03535 ; M<sup>+</sup> (tr.) 419.0345

Anal. : calc. : C : 45.80 ; N : 3.34 ; O : 15.25

tr. : C : 45.58 ; N : 3.26 ; O : 15.49



### **12b : 4-(diéthoxyméthyl)-5-((amino-4-pyridyl)méthyl)-1,3-dithiol-2-thione**

Le composé **10** (542 mg, 1.53 mmol) et l'iminophosphorane **18** (404 mg, 1.53 mmol) sont dissous dans 150 mL de toluène sec, sous azote. Le milieu réactionnel est porté à reflux, toujours sous azote, pendant 12 heures (jusqu'à consommation totale de **10**, suivi CCM AcOEt/1% de triéthylamine). Le toluène est évaporé au rotavap et le résidu est chromatographié sur gel de silice (AcOEt/1% de triéthylamine). Après évaporation on récupère une huile brune contenant l'imine intermédiaire **11b** et l'oxyde de triphénylphosphine. Ce mélange est solubilisé dans 300 mL de méthanol sec et on ajoute un excès de NaBH<sub>4</sub> (75 mg, 2 mmol) à température ambiante. Après 15 min sous agitation le solvant est éliminé *in vacuo*. Le résidu est repris par 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau. La phase organique est séchée par MgSO<sub>4</sub> puis concentrée au rotavap. L'huile obtenue est alors chromatographiée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Méthanol 9/1 v/v + 1% Triéthylamine) pour donner l'amine **12b** (solide jaune). Rendement 70% (par rapport à **10**, 366.3 mg, 1.07 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.15 (dd, 4H, J=1.59Hz, J=4.77Hz, H<sub>α</sub>), 6.65 (dd, 4H, J=1.59Hz, J=4.77Hz, H<sub>β</sub>), 6.50 (t, 1H, J=5.96Hz, NH), 5.84 (s, 1H, CH<sub>acétal</sub>), 4.56 (d, 2H, J=5.96Hz, CH<sub>2</sub>-NH), 3.72 (m, 4H, J=7.15Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23 (t, 6H, J=7.15Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

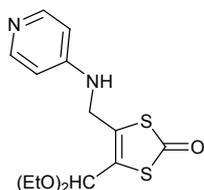
RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 213.18 (C=S), 153.70 (C<sub>pyr</sub>-NH), 150.73 (C<sub>pyr</sub>-N<sub>pyr</sub>), 144.95, 140.26 (CH<sub>2</sub>-C=C-C<sub>acétal</sub>), 108.58 (C<sub>pyr</sub>), 97.33 (C<sub>acétal</sub>), 62.63 (CH<sub>2</sub>), 41.49 (CH<sub>2</sub>-N), 15.31 (CH<sub>3</sub>)

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : MALDI TOF : M<sup>+</sup> : 342.0

IR (KBr) : 1606, 1533, 1505, 1324, 1044 cm<sup>-1</sup>

F = 155°C

RX : monocristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du produit solubilisé dans le minimum de dichlorométhane

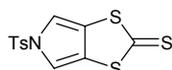


### **12b' : 4-(diéthoxyméthyl)-5-((amino-4-pyridyl)méthyl)-1,3-dithiol-2-one**

La 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiole-2-one **10'** (1.8 g, 7.26 mmol) et l'iminophosphorane **18** (2.65 g, 7.5 mmol) sont dissous dans 150 mL de toluène sec, sous azote. Le milieu réactionnel est porté à reflux, sous azote, pendant 5 h. Le solvant est évaporé au rotavap et le résidu est chromatographié sur gel de silice (AcOEt/1% de triéthylamine). Après évaporation on récupère une huile brune contenant l'intermédiaire imine **11b'** et l'oxyde de triphénylphosphine. Ce mélange est solubilisé dans 250 mL de méthanol sec et on ajoute un excès de NaBH<sub>4</sub> (302.56 mg, 8 mmol) à température ambiante. Après 15 min sous agitation le solvant est éliminé *in vacuo*. Le résidu est repris dans 300 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé à l'eau. La phase organique est séchée par MgSO<sub>4</sub> et le solvant évaporé. L'huile obtenue est ensuite chromatographiée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Méthanol 9/1 v/v + 1% Triéthylamine) pour donner l'amine **12b'** (huile crème) instable à la lumière. Rendement 66 % (par rapport à **10'**), 1.55 g, 4.79 mmol.

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.14 (dd, 4H, J=1.19Hz, J=4.77Hz, H<sub>α</sub>), 6.65 (dd, 4H, J=1.19Hz, J=4.77Hz, H<sub>β</sub>), 6.67 (m, 1H, NH), 5.83 (s, 1H, CH<sub>acétal</sub>), 4.53 (d, 2H, J=5.96Hz, CH<sub>2</sub>-NH), 3.70 (m, 4H, J=7.15Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.22 (t, 6H, J=7.15Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 191.23 (C=O), 153.99 (C<sub>pyr</sub>-NH), 150.45 (C<sub>pyr</sub>-N<sub>pyr</sub>), 133.99, 130.04 (CH<sub>2</sub>-C=C-C<sub>acétal</sub>), 108.57 (C<sub>pyr</sub>), 97.49 (C<sub>acétal</sub>), 62.58 (CH<sub>2</sub>), 41.71 (CH<sub>2</sub>-N), 15.32 (CH<sub>3</sub>)



**13a** : *N*-tosyl-5*H*-[1,3]dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione

L'amine **12a** (4.99 g, 11.9 mmol) est dissous sous azote dans 400 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 20g de résine Amberlyst A15<sup>®</sup> sèche sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité pendant 5 min (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). La résine est éliminée par filtration et rincée par 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le filtrat est concentré *in vacuo* et chromatographié sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 6/4 v/v). Après évaporation la 5-tosyl-5*H*-[1,3]dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione **13a** est obtenue sous la forme d'un solide jaune vif. Rendement 99% (3.85 g, 11.8 mmol).

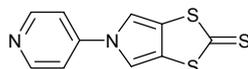
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 7.89 (d, 2H, J=8.35Hz, ArH), 7.64 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.48 (d, 2H, J=8.3 Hz, ArH), 2.39 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 221.4 (C=S), 146.9, 134.5, 131.1, 128.3 (C<sub>aro</sub>), 127.5 (C<sub>pyrrole</sub>), 112.8 (=C(S)-(S)C=), 21.6 (CH<sub>3</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) 326.95162 ; M<sup>+</sup> (tr.) 326.9512

IR (KBr) : 1590, 1372, 1191, 1070 cm<sup>-1</sup>

F = 218-219°C



**13b** : *N*-(4-pyridyl)-5*H*-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione

L'amine **12b** (270 mg, 0.79 mmol) est dissous dans 250 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, et 20 g de résine Amberlyst A15<sup>®</sup> sèche sont additionnés. On agite ensuite vivement le milieu réactionnel sous azote et à température ambiante (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/méthanol 9/1 v/v). La réaction est terminée lorsque la tâche correspondant à l'amine disparaît totalement en CCM. Ajout de 30 mL de triéthylamine ce qui permet de désorber le composé cyclisé **13b** (Le pH doit être basique). La résine est alors éliminée par filtration et abondamment rincée au dichlorométhane. Le filtrat est ensuite concentré au rotavapor puis on ajoute alors 30 mL de méthanol froid au résidu brun obtenu précédemment par évaporation du solvant. La thione est alors récupérée par filtration sur fritté N°4 et lavé par 20 mL de méthanol froid. Solide couleur or. Rendement 79% (156 mg, 0.63 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 8.65 (dd, 2H, J=1.59Hz, J=4.77Hz, H<sub>α</sub>), 7.92 (s, 1H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.68 (dd, 2H, J=1.59Hz, J=4.77Hz, H<sub>β</sub>)

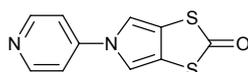
RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 219.79 (C=S), 151.47 (C<sub>pyr</sub>-N<sub>pyr</sub>), 144.95 (C<sub>pyr</sub>), 125.67 (C<sub>pyrrole</sub>), 113.26 (C<sub>pyr</sub>), 111.06 (S-C=)

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 249.96931 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 249.9687

IR (KBr) : 1594, 1503, 1313, 1063 cm<sup>-1</sup>

F = 254°C

RX : cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution dans du dichlorométhane



**13b'** : *N*-(4-pyridyl)-5*H*-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one

L'amine **12b'** (1.3 g, 4.01 mmol) est dissous dans 130 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, et 55 g de résine Amberlyst A15<sup>®</sup> sèche sont additionnés. Le milieu réactionnel est ensuite vivement agité à température ambiante (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/méthanol 9/1 v/v). La réaction est terminée lorsque la tâche correspondant à l'amine disparaît totalement en CCM. Ajout de 60 mL de

triéthylamine, ce qui permet de désorber la one cyclisée N°. La résine est éliminée par filtration et abondamment rincée au dichlorométhane. Le filtrat est ensuite lavé plusieurs fois par de l'eau. La phase organique est séchée par MgSO<sub>4</sub> puis concentrée au rotavapor. Après purification par chromatographie sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/méthanol 9/1 v/v) la *N*-pyridyl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one **13b'** est obtenue sous forme d'un solide blanc crème. Rendement 40 % (374 mg, 1.6 mmol).

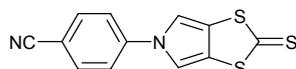
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.64 (d, 2H, J=6.35 Hz, H<sub>α</sub>), 7.99 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.66 (d, 2H, J=6.35 Hz, H<sub>β</sub>).

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 195.32 (C=O), 151.40 (C<sub>pyr-N<sub>pyr</sub></sub>), 144.83 (C<sub>pyr</sub>), 115.56 (C<sub>pyrrole</sub>), 112.84, 112.72 (C<sub>pyr</sub>), (S-C=)

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (DSQ) : M<sup>+</sup> : 233.8

IR (KBr) : 1720, 1638, 1594, 1514, 1392, 1309 cm<sup>-1</sup>

F = 198-199°C



### **13c** : 5-(*p*-cyanophényl)-5H-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione

L'imine **11c** (880 mg, 2.41 mmol) est solubilisée dans 150 mL d'un mélange THF/méthanol (1/1 v/v) et 100 mg de NaBH<sub>4</sub> sont additionnés (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 8/2 v/v). Au bout de 20 min sous agitation à température ambiante la réduction est finie. Le méthanol est évaporé et le résidu dissous dans 250 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée par 3 fois 300 mL d'eau, puis séchée par MgSO<sub>4</sub>. Après élimination du sulfate de magnésium par filtration, on ajoute ensuite 45 g d'Amberlyst A15<sup>®</sup> au filtrat et on agite pendant 20 min (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 6/4 v/v). La résine Amberlyst<sup>®</sup> est alors éliminée par filtration sur coton, abondamment lavée par 250 mL de dichlorométhane. Après concentration du filtrat au rotavap le produit **13c** est chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 6/4 v/v, dépôt solide). Solide jaune vif (415 mg, 1.52 mmol). Rendement 63%.

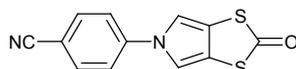
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.00 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.82 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.83 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 219.64 (C=S), 142.18, 134.31, 125.44 (C<sub>aro</sub>), 120.15 (C<sub>pyrrole</sub>), 118.38 (CN), 111.61 (S-C=), 108.88 (C<sub>aro</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 273.9693 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 273.9688

IR (KBr) : 2225, 1605, 1517, 1314, 1058 cm<sup>-1</sup>

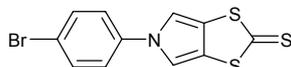
F : 290 °C (decomposition)



### **13c'** : 5-(*p*-cyanophényl)-5H-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-one

On dissout la 5-*p*-cyanophényl-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione **13c** (690 mg, 2.52 mmol) dans un mélange dichlorométhane(300 mL)/acide acétique glacial (12 mL). On ajoute en une fois Hg(OAc)<sub>2</sub> (1.61 g, 5.04 mmol) (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 7/3 v/v). En 20 min la réaction est terminée et le milieu réactionnel est filtré sur hyflosupercel. Le filtrat est ensuite lavé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée jusqu'à atteindre pH=7. La phase organique est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé. Obtention d'un solide blanc (350 mg, 1.36 mmol) après purification sur colonne de gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Rendement 54%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7.76 (d, 2H, J=9.14 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.49 (d, 2H, J=9.14 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.22 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>)  
 RMN-<sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 194.86 (C=O), 142.58, 134.04 (C<sub>aro</sub>), 120.26 (C<sub>pyrrole</sub>), 118.03 (C<sub>aro</sub>), 116.79 (CN), 111.99 (S-C=), 109.88 (C<sub>aro</sub>)  
 C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (DSQ) : M<sup>+</sup> : 257.9  
 IR (KBr) : 2225, 1701, 1636, 1604, 1517, 1389, 1311 cm<sup>-1</sup>  
 F : 243-244°C

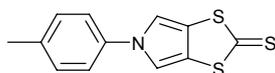


**13d : 5-(*p*-bromophényl)-5H-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione**

A une solution de thione **10** (800 mg, 3.03 mmol) dans 100 mL de toluène est ajouté un excès de 4-bromoaniline (626 mg, 3.64 mmol) et 2 g de tamis moléculaire (4Å). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 h (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). Après évaporation du toluène, le résidu est repris par 100 mL de méthanol (HPLC) et 114 mg de NaBH<sub>4</sub> sont additionnés (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). Au bout d'une heure sous agitation à température ambiante la réduction est finie. Après évaporation du méthanol le résidu est dissous dans 200 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée par 3 fois 300 mL d'eau, puis séchée par MgSO<sub>4</sub>. On élimine le sulfate de magnésium par filtration sur coton. On ajoute ensuite 30 g d'Amberlyst A15<sup>®</sup> au filtrat et on agite pendant 20 min (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). La résine Amberlyst<sup>®</sup> est alors éliminée par filtration sur coton, abondamment lavée par 250 mL de dichlorométhane. Après concentration du filtrat, le produit **13d** est chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). Solide jaune (370 mg, 1.13 mmol). Rendement 37%.

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.71 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.69 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.57 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>)  
 RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 219.92 (C=S), 138.86, 133.17, 124.85 (C<sub>aro</sub>), 122.50 (C<sub>pyrrole</sub>), 119.70 (C<sub>aro</sub>), 112.15 (S-C=)  
 C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>NBrS<sub>3</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 326.8846 M<sup>+</sup> (tr.) : 326.8835  
 IR (KBr) : 1494, 1037, 863, 821, 761  
 F : 244-245°C

RX : cristaux obtenus par évaporation lente d'une solution du produit dans du dichlorométhane.



**13e : 5-tolyl-5H-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione**

La 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiolo-2-thione **10** (100 mg, 0.38 mmol) est mise en solution dans 20 mL de dichlorométhane. Ajout d'un excès de *p*-toluidine (1.00 g, 9.33 mmol) et de 2 g de tamis moléculaire (4Å). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 j (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Après évaporation du solvant, le résidu est repris par un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL), éthanol (30 mL) et 300 mg de NaBH<sub>4</sub> sont additionnés (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Au bout de 4 h sous agitation à température ambiante la réduction est finie. Après évaporation du mélange de solvant le résidu est dissous dans 100 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée par 3 fois 100 mL d'eau, puis séchée par MgSO<sub>4</sub>. On élimine le sulfate de magnésium par filtration sur coton. On ajoute ensuite 1 g d'Amberlyst A15<sup>®</sup> au filtrat et on agite pendant 30 min (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). La résine Amberlyst<sup>®</sup> est alors éliminée par filtration sur coton, abondamment lavée par 150 mL de

dichlorométhane. Après concentration du filtrat, le produit **13e** est chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Solide jaune (65 mg, 0.25 mmol). Rendement 66%.

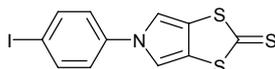
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.63 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.46 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.31 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 219.83 (C=S), 137.43, 136.82, 130.73, 124.20 (C<sub>aro</sub>), 120.49 (C<sub>pyrrole</sub>), 20.83 (CH<sub>3</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>3</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 262.9897 M<sup>+</sup> (tr.) : 262.9908

IR (KBr) : 1511, 1480, 1036 cm<sup>-1</sup>

F : 198°C



### **13f** : 5-(*p*-iodophényl)-5*H*-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione

La 4-formyl-5-(diéthoxyméthyl)-1,3-dithiolo-2-thione **10** (1.50 g, 5.68 mmol) est mise en solution dans 250 mL de toluène. Ajout d'un excès de 4-iodoaniline (1.1 g, 6 mmol) et de 4 g de tamis moléculaire (4Å). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 h (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). Après évaporation du toluène, le résidu est repris par 100 mL de méthanol (HPLC) et 215 mg de NaBH<sub>4</sub> sont additionnés (suivi CCM éluant toluène). Au bout de 15 min sous agitation à température ambiante la réduction est finie. Après évaporation du méthanol le résidu est dissous dans 250 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée par 3 fois 300 mL d'eau, puis séchée par MgSO<sub>4</sub>. On élimine le sulfate de magnésium par filtration sur coton. On ajoute ensuite 40 g d'Amberlyst A15<sup>®</sup> au filtrat et on agite pendant 20 min (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). La résine Amberlyst<sup>®</sup> est alors éliminée par filtration sur coton et abondamment lavée par 250 mL de dichlorométhane. Le solvant est alors évaporé. Le résidu est suspendu dans 25 mL d'acétonitrile. Le produit **13f** est enfin récupéré par filtration, lavé par 150 mL d'acétonitrile puis 20 mL d'éther diéthylique. Paillettes jaunes (736.6 mg, 1.96 mmol). Rendement 34%.

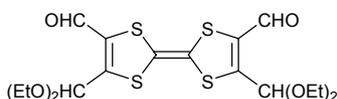
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.86 (d, 2H, J=8.33 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.69 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.43 (d, 2H, J=8.33 Hz, H<sub>aro</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 219.23 (C=S), 139.32, 138.99, 124.85 (C<sub>aro</sub>), 122.56 (C<sub>pyrrole</sub>), 112.02 (S-C=), 92.30 (C<sub>aro</sub>)

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>IN<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (DSQ) : M<sup>+</sup> 374.7

IR (KBr) : 1495, 1063, 756 cm<sup>-1</sup>

F : 249-250°C (decomp)



### **14** : 2,6(7)-diformyl-3,7(6)-bis(diéthoxy-méthyl)-TTF (E)-(Z)

A une solution de la dithiolo-thione **10** (2.0 g, 7.58 mmol) dans 5 mL de toluène fraîchement distillé, est additionné doucement, sous azote, le dicobaltoctacarbonyl (1.82 g, 5.32 mmol) (dégagement de CO). La température du mélange est portée à 40°C pendant 30 min, (formation de composés organométalliques intermédiaires contrôlés par CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), puis à 120°C pendant 1.5 heures. Le mélange réactionnel refroidi est alors filtré sur gel de silice et élué au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, afin d'écarter le résidu pyrophorique noir. Après évaporation du solvant le produit **14**, constitué des deux isomères (Z), (E), est recueilli sous forme de poudre pourpre (1.23 g, 2.65 mmol). Rendement 70%. Ces deux isomères peuvent éventuellement être

séparés par lavage sur fritté de la poudre obtenue à l'éther éthylique qui solubilise préférentiellement l'isomère (Z). Chacune des fractions obtenues peut alors être chromatographiée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentane 9/1 v/v) pour fournir une poudre mauve pour le premier composé élué (isomère (E)), et une poudre ocre pour l'isomère (Z).

Isomère (E)

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 10.05 (s, 2H, CHO), 5.83 (s, 2H, CH<sub>acétal</sub>), 3.75 (q, 8H, J=8Hz, CH<sub>2</sub>), 1.25 (t, 12H, J=7Hz, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 180.09 (CHO), 155.00 (=C-CHO), 135.40 (=C-CH), 108.66 (C=C<sub>centraux</sub>), 96.58 (CH<sub>acétal</sub>), 61,85 (CH<sub>2</sub>), 14.90 (CH<sub>3</sub>)

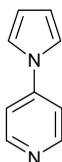
F = 172°C

Isomère (Z)

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : idem que l'isomère (E)

RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 179.96 (CHO), 155.50 (=C-CHO), 135.89 (=C-CH), 108.62 (C=C<sub>centraux</sub>), 96.63 (CH<sub>acétal</sub>), 61,92 (CH<sub>2</sub>), 14.98 (CH<sub>3</sub>)

F = 130-132°C



### **15 : 4-(pyrrol-1-yl)pyridine**

Méthode A :

L'amidure de potassium du pyrrole (1 g, 9.52 mmol) est dissous dans 40 mL de DMF distillé. A cette solution, est additionnée la 4-chloropyridine (1 g, 8.81 mmol) et le milieu réactionnel est agité à 80°C pendant 5 heures. Après évaporation du DMF, le résidu brun obtenu est repris au dichlorométhane et lavé à l'eau. La phase organique est ensuite séchée par MgSO<sub>4</sub> puis concentrée au rotavapor. Le produit est chromatographié sur gel de silice (éluant acétate d'éthyle). Solide beige. Rendement 75 % (951 mg, 6.61 mmol).

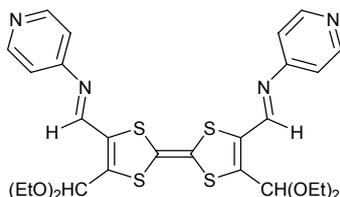
Méthode B :

Dans 20 mL d'acétonitrile distillée, sous azote, sont mélangés le pyrrole (134 mg, 2 mmol), la 4-iodopyridine (482 mg, 2.4 mmol), l'oxyde de cuivre (I) (Cu<sub>2</sub>O) (14.3 mg, 0.1 mmol), le carbonate de césium (1.3 g, 4 mmol) et le salicylaldoxime (55 mg, 0.4 mmol). Ce mélange est porté à reflux pendant 24 heures sous azote. Le solvant est alors évaporé et le résidu repris par 7 mL de dichlorométhane est chromatographié sur gel de silice (éluant acétate d'éthyle / dichlorométhane 8/2 v/v). Obtention d'un solide beige. Rendement 65 % (187 mg, 1.3 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.56 (d, 2H, J=6.36 Hz, H<sub>α</sub>), 7.56 (d, 2H, J=6.36 Hz, H<sub>β</sub>), 7.48 (dd, 2H, J=1.99 Hz et J=4.37 Hz, H<sub>pyrrole</sub>), 6.35 (dd, 2H, J=1.99 Hz et J=4.37 Hz, H<sub>pyrrole</sub>)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (DSQ) : MH<sup>+</sup> : 145.2

F : 76-78°C



### **16 : 2,6(7)-di(4-pyridylmethanimine)-3,7(6)-bis(diéthoxy-méthyl-TTF (E)-(Z)**

Le TTF dialdéhyde diacétal ((E)+(Z)) **14** (133 mg, 0.29 mmol) est dissous dans 45 mL de toluène distillé et l'iminophosphorane **18** (203 mg, 0.57 mmol) est ajouté en une fois. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 48 h (suivi CCM AcOEt). Après évaporation du solvant au rotavap, le solide résiduel est chromatographié sur gel de silice (AcOEt/1% de triéthylamine). Obtention d'un solide violet (mélange des deux isomères (E) et (Z)). Rendement 72% (130 mg, 0.21 mmol).

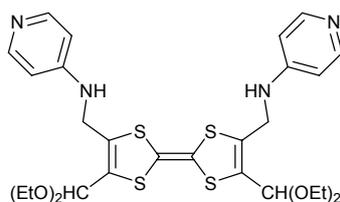
RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.68 (s, 2H, H<sub>imine</sub>), 8.55 (m, 4H, H<sub>α</sub>), 7.09 (m, 4H, H<sub>β</sub>), 5.99, 5.98 (s, 2H, H<sub>acétal</sub> (E) (Z)), 3.72 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.22 (t, 6H, J=6.75Hz, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 157.12 (C<sub>imine</sub>), 152.68, 152.64 (C<sub>pyr-Nimine</sub>), 151.03, 150.09 (C<sub>pyr-Npyr</sub>), 148.27, 148.09 (=C-C<sub>imine</sub>), 132.91, 132.74 (=C-C<sub>acétal</sub>), 115.64 (C<sub>pyr</sub>), 108.42 (C=C<sub>centraux</sub>), 96.73, 96.71 (C<sub>acétal</sub>), 61.77, 61.73 (CH<sub>2</sub>), 14.47 (CH<sub>3</sub>)

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) 616.13064 ; M<sup>+</sup> (tr.) 616.1316

IR (KBr) : 1633, 1586, 1526, 1496, 1483, 1437, 1350 cm<sup>-1</sup>

F = 248°C

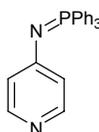


**17** : 2,6(7)-di(4-pyridylmethanamine)-3,7(6)-bis(diéthoxy-méthyl)-TTF (E)-(Z)

Le composé **16** (204 mg, 0.33 mmol) est dissous dans 50 mL d'un mélange THF/MeOH (1/1 v/v) et on ajoute en une fois sous azote un excès de NaBH<sub>4</sub> (50 mg, 1.32 mmol). Après 15 min d'agitation, le solvant est évaporé et le solide résiduel est repris au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée par MgSO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé. Obtention d'une huile jaune ocre (mélange des deux isomères (E) et (Z)). Rendement 99% (204 mg, 0.33 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.10 (m, 4H, H<sub>α</sub>), 6.60 (m, 4H, H<sub>β</sub>), 6.30 (m, 2H, NH), 5.60, 5.59 (s, 2H, H<sub>acétal</sub> (E) (Z)), 4.28 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N), 3.64 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 1.19 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)

C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> : MALDI-TOF : MH<sup>+</sup> : 621.2



**18** : imino(triphényl)phosphorane de la 4-aminopyridine

Voie A :

Un mélange contenant 4-aminopyridine (4.98 g, 52.9 mmol), le dibromure de triphénylphosphine (22.4 g, 52.9 mmol), 20 mL de triéthylamine et 400 mL de toluène est porté à reflux pendant 12 heures. Le sel de bromure de triéthylammonium est éliminé par

filtration et le filtrat est concentré. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant AcOEt + 1% de triéthylamine). Solide blanc (9.36 g, 26.5 mmol). Rendement 35-50%.

Voie B :

34.8 g de chlorure de 4-chloropyridinium (231.98 mmol) sont dissous dans 115 mL d'eau. Ajout d'une solution de soude à 6M jusqu'à pH neutre. 115 mL d'éthanol sont ensuite additionnés ainsi que 30 g de NaN<sub>3</sub> (461 mmol). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 12 heures. Après concentration au rotavap le résidu est extrait par trois fois 350 ml d'éther diéthylique. Les phases étherées réunies sont séchées par MgSO<sub>4</sub> et le solvant évaporé. Obtention d'un liquide orangé très volatil, contenant la 4-azidopyridine, que l'on dilue dans 100 mL d'éther de pétrole. Cette solution est doucement versée sur une solution de triphénylphosphine (61 g, 232.57 mmol) dans 800 mL d'éther de pétrole (dégagement d'azote et précipitation de l'imino-phosphorane). Au bout de 4 heures d'agitation, filtration sur fritté et lavage du précipité formé par 500 mL d'éther de pétrole chaud. Après séchage au dessiccateur, on obtient 71.55 g d'imino-phosphorane **18** (202.12 mmol) (solide blanc). Rendement 87%.

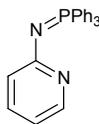
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 8.04 (d, 2H, J=5.16 Hz, H<sub>α</sub>), 7.74-7.69 (m, 6H, H<sub>aro</sub>), 7.58-7.54 (m, 3H, H<sub>aro</sub>), 7.49-7.45 (m, 6H, H<sub>aro</sub>), 6.57 (d, 2H, J=5.16 Hz, H<sub>β</sub>)

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : 7.55

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>P : MALDI TOF : MH<sup>+</sup> : 355.2

IR (KBr) : 1588, 1494, 1361, 1110, 719, 692 cm<sup>-1</sup>

F : 154-155°C



### **18** : imino(triphenyl)phosphorane de la 2-aminopyridine

Un mélange de 2-aminopyridine (1.50 g, 15.9 mmol), de dibromure de triphénylphosphine (8.44 g, 20.0 mmol), de 5.5 mL de triéthylamine, dans 150 mL de toluène, est chauffé à reflux pendant 16 heures. Le sel de bromure de triéthylammonium est éliminé par filtration et le filtrat est concentré. Le résidu est purifié par colonne de gel de silice (éluant AcOEt + 1% de triéthylamine). Solide blanc (3.46 g, 9.77 mmol). Rendement 61%.

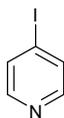
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.85-7.80 (m, 7H), 7.51-7.31 (m, 10H), 6.92 (m, 1H), 6.44 (m, 1H)

RMN <sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : 13.79

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>P : MALDI TOF : MH<sup>+</sup> : 355.3

IR (KBr) : 1584, 1462, 1349, 1110, 719, 693 cm<sup>-1</sup>

F = 140°C



### **4-iodopyridine**

Dans 60 mL d'acétonitrile sont mis en suspension NaI (8.0 g, 53.4 mmol) et le chlorure de 4-chloropyridinium (2.5 g, 16.7 mmol). Ce mélange est porté à reflux pendant 24 heures. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 250 mL d'éther diéthylique puis lavé par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée. La phase étherée est ensuite séchée sur

MgSO<sub>4</sub> et le solvant évaporé. Le produit est alors chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt + 1%Et<sub>3</sub>N). Obtention d'aiguilles blanches (781 mg, 3.89 mmol). Rendement 23%.

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.28 (dd, 2H, J=1.59 et 4.77 Hz, H<sub>α</sub>), 7.80 (dd, 2H, J=1.59 et 4.77 Hz, H<sub>β</sub>)

F : 100°C

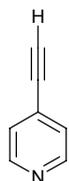


### **19 : 2-méthyl-4-(4-pyridyl)-3-butyn-2-ol**

Dans un schlenk sont pesés le chlorure de 4-bromopyridinium (5 g, 25.6 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (180 mg, 0.26 mmol) et CuI (29 mg, 0.15 mmol). Après trois purges (vide-azote), le 2-méthyl-3-butyn-2-ol (2.60 g, 31 mmol) et un mélange diéthylamine/THF (60 mL, 5/2 v/v) sont additionnés sous azote. Le milieu réactionnel est ensuite agité, à température ambiante pendant une nuit (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 1/1 v/v). Le solvant est évaporé et le résidu repris par 100 mL de dichlorométhane et lavé à l'eau (trois fois 100 mL). Les phases organiques sont réunies et séchées par MgSO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, le produit est chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 1/1 v/v). Obtention d'un solide jaune (2.8 g, 17.7 mmol). Rendement 69 %.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 8.56 (dd, 2H, J=1.59 Hz et 4.37 Hz, H<sub>α</sub>), 7.23 (dd, 2H, J=1.59 Hz et 4.37 Hz, H<sub>β</sub>), 3.56 (s.e, 1H, OH), 1.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

F : 112°C

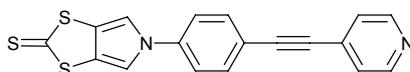


### **20 : 4-éthynylpyridine**

Une solution de **19** (2 g, 12.4 mmol) dans le toluène 70 mL est traitée avec de la soude (600 mg, 15.0 mmol). Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 4 heures (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 1/1 v/v). Après filtration, le filtrat est concentré au rotavapor (ne pas trop chauffer le bain d'eau, le produit final est très volatil) puis chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 1/1 v/v). Obtention d'un solide blanc (664 mg, 6.5 mmol). Rendement 52 %.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 8.59 (dd, 2H, J=1.59 Hz et 4.37 Hz, H<sub>α</sub>), 7.35 (dd, 2H, J=1.59 Hz et 4.37 Hz, H<sub>β</sub>), 3.29 (s, 1H, ≡CH)

F : 96°C



### **21 : N-(4-(4-pyridyléthynyl)phényl)-5H-1,3-dithiolo[4,5-c]pyrrole-2-thione**

Dans 10 mL de THF fraîchement distillée sont mélangés la thione **13f** (108 mg, 0.29 mmol), **20** (39 mg, 0.38 mmol), 24 mg d'iodure de cuivre (I) (0.13 mmol) et 69 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

(0.005 mmol). Le milieu réactionnel est dégazé pendant 30 min sous azote. 0.42 mL de triéthylamine est additionné et le mélange est alors chauffé dans un bain huile à 60°C pendant une nuit, sous azote. Le solvant est évaporé après une rapide filtration sur coton. Le résidu est repris au dichlorométhane puis chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 1/1 v/v). Les fractions contenant le produit **21** sont réunies et on évapore à sec. Le résidu brun obtenu est solubilisé dans le minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis le produit souhaité est obtenu par précipitation dans l'éther de pétrole. Après filtration et séchage on récupère un solide jaune (46 mg, 0.13 mmol). Rendement 45%.

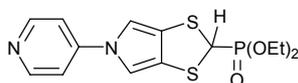
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.64 (d, 2H, J=4.33 Hz, H<sub>α</sub>), 7.79 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.76 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.74 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.54 (d, 2H, J=4.33 Hz, H<sub>β</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 219.55 (C=S), 150.01 (C<sub>pyr</sub>), 139.58 (C<sub>aro</sub>), 133.49 (C<sub>aro</sub>), 130.03 (C<sub>pyr</sub>), 125.37 (C<sub>aro</sub>), 124.83 (C<sub>pyrrole</sub>), 120.05 (C<sub>pyr</sub>), 119.31 (C<sub>aro</sub>), 111.61 (S-C=), 92.78, 87.50 (C≡C)

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 350.0006 M<sup>+</sup> (tr.) : 350.0006

IR (KBr) : 3131, 3024, 2221, 1591, 1518, 1480, 1310, 1054 cm<sup>-1</sup>

F : 235-238°C (decomp)



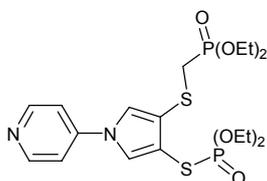
### **22** : diéthyl-(N-(4-pyridyl))-5H-[1,3]dithiolo[4,5-c]pyrrol-2-ylphosphonate

Le composé **13b** (122 mg, 0.49 mmol) est suspendu dans 1 mL de triéthylphosphite fraîchement distillée. Le milieu réactionnel est agité pendant 6h à 120°C. Après refroidissement à température ambiante le phosphonate **22** est isolé par chromatographie sur colonne éluant AcOEt/MeOH 8/2 v/v (Rf=0.4). Obtention d'une huile couleur crème. Rendement 15% (26 mg, 73 μmol).

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.53 (dd, 2H, J=4.77 Hz et 1.59 Hz, H<sub>α</sub>), 7.46 (dd, 2H, J=4.77 Hz et 1.59 Hz, H<sub>β</sub>), 7.36 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 5.55 (d, 1H, J=7.15 Hz, CH-P), 4.12 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (m, 6H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 152.18, 146.26 (C<sub>pyr</sub>), 127.57 (S-C=), 112.71 (C<sub>pyr</sub>), 111.61 (C<sub>pyrrole</sub>), 64.29 (d, CH<sub>2</sub>, J=6.9 Hz), 55.55 (d, CH, J=149.6 Hz), 16.70 (d, CH<sub>3</sub>, J=5.8 Hz)

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 356.0418 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 356.0391

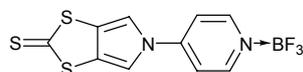


### **23** : S-4((diéthoxyphosphoryl)méthylthio)-N-(4-pyridyl)-1H-pyrrol-3-yl-O,O-diéthylphosphorothiate

Protocole identique au phosphonate **22** (Rf=0.3). Obtention d'une huile jaune (72 mg, 0.15 mmol). Rendement 30%.

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.63 (dd, 2H, J=1.59 et 4.77 Hz, H<sub>α</sub>), 7.83 (d, 1H, J=2.38 Hz, CH<sub>pyrrole</sub>=C-S-CH<sub>2</sub>), 7.80 (dd, 1H, J=2.38 Hz et J<sub>H-P</sub>=3.30 Hz, CH<sub>pyrrole</sub>=C-S-P), 7.63 (dd, 2H, J=1.59 et 4.77 Hz, H<sub>β</sub>), 4.24 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 4.10 (m, 4H, CH<sub>2</sub>O), 3.21 (d, 2H, J<sub>H-P</sub>=13.91 Hz, S-CH<sub>2</sub>-P), 1.31 (td, 6H, J=7.15 Hz et 0.80 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.26 (t, 6H, J=7.15 Hz, CH<sub>3</sub>)

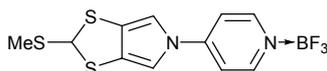
RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 152.4, 145.7 (C<sub>pyr</sub>), 125.8 (d, J=5.76 Hz, C<sub>pyrrole</sub>=C-S-P), 124.2 (C<sub>pyrrole</sub>=C-S-C), 121.8 (t, J=3.84 Hz et 7.68 Hz, =C-S-P), 113.9 (C<sub>pyr</sub>), 111.5 (d, J=7.68 Hz, =C-S-CH<sub>2</sub>), 64.7, 62.7 (OCH<sub>2</sub>), 30.7 (S-CH<sub>2</sub>-P), 16.7, 16.4 (CH<sub>3</sub>)  
 RMN-<sup>31</sup>P (acétone-d<sub>6</sub>) : 22.62 (S-P), 21.10 (CH<sub>2</sub>-P)  
 C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub> : MALDI-TOF : MH<sup>+</sup> : 495.13



**24** : *N'*-trifluoroborane-*N*-(4-pyridyl)-5*H*-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole-2-thione

A une solution de **13b** (120 mg, 0.48 mmol) dans 250 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est ajouté 70 mg de BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O (0.5 mmol) (en solution dans 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Après 30 min d'agitation, le précipité formé est récupéré par filtration puis lavé avec 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Solide jaune (147 mg, 0.46 mmol). Rendement 96%.

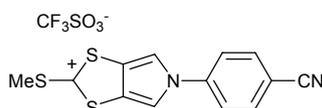
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.92 (d, 2H, J=5.96 Hz, H<sub>α</sub>), 8.16 (d, 2H, J=5.96 Hz, H<sub>β</sub>), 8.08 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>)  
 RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 219.9 (C=S), 149.6 (C<sub>pyr</sub>-N<sub>pyr</sub>), 145.12 (C<sub>pyr</sub>), 128.14 (C<sub>pyrrole</sub>), 114.56 (C<sub>pyr</sub>), 111.60 (S-C=)  
 RMN-<sup>19</sup>F (DMSO-d<sub>6</sub>) : -148.75



**26** : *N'*-trifluoroborane-*N*-(4-pyridyl)-5*H*-[4,5-*c*]pyrrolo-2-méthylsulfanyl-2-yl-1,3-dithiole

La 1,3dithiole-2-thione **24** (74 mg, 0.23 mmol) est solubilisée dans 15 mL d'acétonitrile et 40 μL de trifluorométhanesulfonate de méthyle (58 mg, 0.35 mmol) sont additionnés. Le milieu réactionnel est agité sous courant d'azote pendant 24 heures. Une solution de NaBH<sub>4</sub> dans l'isopropanol (50 mg dans 10 mL) est ensuite ajoutée en plusieurs fois et on agite pendant quatre heures supplémentaires. En fin de réaction est additionnée 1.5 mL de BF<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O. Après concentration au rotavapor, 50 mL d'éther diéthylique sont ajoutés faisant précipité le produit **26**. Ce dernier est isolé par filtration. Obtention d'un solide jaune (49 mg, 0.15 mmol). Rendement 65%

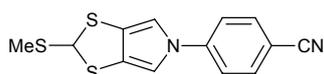
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.82 (d, 2H, J=7.15 Hz, H<sub>α</sub>), 8.04 (d, 2H, J=7.15 Hz, H<sub>β</sub>), 7.86 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 6.91 (s, 1H, CH-SMe), 2.22 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>)  
 RMN-<sup>19</sup>F (DMSO-d<sub>6</sub>) : -148.71



**27** : triflate de *N*-(*p*-cyanophényl)-5*H*-[4,5-*c*]pyrrolo-2-méthylsulanylium-1,3-dithiolylium

La dithiole thione **13c** (60 mg, 0.22 mmol) est solubilisée dans 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 1.3 mL de méthyltrifluorométhanesulfonate sont ajoutés. La solution est agitée sous azote pendant 3 h (apparition d'un précipité jaune). Quand tout le composé **13c** est consommé (suivi CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le milieu réactionnel est concentré et 40 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. Après 10 min au congélateur le précipité formé est récupéré par filtration sur frittée N°4. Obtention d'un solide jaune (90 mg, 0.21 mmol). Rendement 95%.

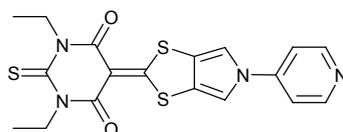
RMN <sup>1</sup>H (acétone-d6) : 8.33 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 8.04 (d, 2H, J=9.14 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.00 (d, 2H, J=9.14 Hz, H<sub>aro</sub>), 3.43 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>)  
 RMN <sup>13</sup>C (acétone-d6) : 142.30, 134.26 (C<sub>aro</sub>), 122.47 (C<sub>pyrrole</sub>), 117.53 (C<sub>aro</sub>), 115.26 (CN), 111.76 (S-C=), 22.43 (CH<sub>3</sub>)  
 RMN <sup>19</sup>F (acétone-d6) : -79,38  
 IR : 2220, 1514, 1275, 1252 cm<sup>-1</sup>  
 F : 188°C



**28 : N-(p-cyanophényl)-5H-[4,5-c]pyrrolo-2-méthylsulfanyl-2-yl-1,3-dithiole**

Le sel de dithiolylium 27 (83 mg, 0.19 mmol) est solubilisé dans 20 mL d'un mélange acétonitrile/isopropanol (1/1 ; v/v). La solution est abaissée à 0°C et 11 mg de NaBH<sub>4</sub> (0.30 mmol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min (suivi par CCM éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Solide beige (50 mg, 0.17 mmol). Rendement 78%.

RMN <sup>1</sup>H (acétone-d6) : 7.86 (d, 2H, J=8.98 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.72 (d, 2H, J=8.98 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.38 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 6.67 (s, 1H, S-CH-S), 2.27 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>)



**30 : 1,3-diéthyl-5-(N-(4-pyridyl)-5H-[1,3]dithiolo[4,5-c]pyrrol-2-ylidène-2-thioxo-dihydropyrimidine-4,6(1H,5H)-dione**

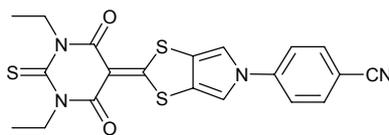
La 1,3-dithiole-2-thione 24 (80 mg, 0.25 mmol) est solubilisée dans 10 mL d'acétonitrile et 0.2 mL de trifluorométhanesulfonate de méthyle sont additionnés (formation de l'intermédiaire 25). Après une nuit d'agitation à température ambiante, on additionne goutte à goutte une solution fraîchement préparée contenant 51 mg d'acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique (0.25 mmol) et 0.2 mL de triéthylamine dans 10 mL d'acétonitrile.

Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant cinq heures supplémentaires à l'abri de la lumière et sous courant d'azote. Le précipité jaune qui se forme et est isolé par filtration puis lavé successivement par 20 mL de CH<sub>3</sub>CN, 20 mL d'eau, à nouveau 20 mL de CH<sub>3</sub>CN et 10 mL d'éther diéthylique. Obtention d'un solide jaune-orange (40 mg, 0.10 mmol). Rendement 40%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 8.67 (d, 2H, J=6.0 Hz, H<sub>α</sub>), 7.52 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.39 (d, 2H, J=6.0 Hz, H<sub>β</sub>), 4.59 (q, 4H, J=7.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.30 (t, 6H, J=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>)

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : MALDI-TOF : MH<sup>+</sup> : 417.1

IR (KBr) : 1633, 1590, 1501, 1104 cm<sup>-1</sup>



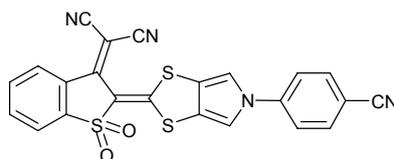
**31 : 1,3-diéthyl-5-(*N*-(*p*-cyanophényl)-5*H*-[1,3]dithiolo[4,5-*c*]pyrrol-2-ylidène)-2-thioxo-dihydropyrimidine-4,6(1*H*,5*H*)-dione**

Le sel de dithiolylium **27** (175 mg, 0.40 mmol) est dissous dans 10 mL de CH<sub>3</sub>CN et 81 mg d'acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique (0.40 mmol) sont ajoutés. Le milieu réactionnel protégé de la lumière, est chauffé à 40°C pendant vingt minutes et on additionne sous azote 0.3 mL de triéthylamine. Après trois heures d'agitation supplémentaire sous courant d'azote et à 40°C, le solide jaune précipitant est isolé par filtration et lavé successivement par 20 mL de CH<sub>3</sub>CN, 20 mL d'eau, à nouveau 20 mL de CH<sub>3</sub>CN et 10 mL d'éther diéthylique. Obtention d'un solide jaune (106 mg, 0.24 mmol). Rendement 60%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7.81 (d, 2H, J=8.7 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.58 (d, 2H, J=8.7 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.44 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 4.61 (q, 4H, J=7.0 Hz, CH<sub>2</sub>), 1.31 (t, 6H, J=7.0 Hz, CH<sub>3</sub>)

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : MALDI-TOF : MH<sup>+</sup> : 441.0

IR (KBr) : 2223, 1648, 1625, 1606, 1521, 1112 cm<sup>-1</sup>



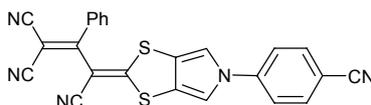
**32 : 3-(*N*-(*p*-cyanophényl)-5*H*-[1,3]dithiolo[4,5-*c*]pyrrol-2-ylidène)-3-(dicyanométhylène)-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophène-1,1-dioxyde**

Le sel de dithiolylium **27** (100 mg, 0.23 mmol) et 58 mg de 3-(dicyanométhylène)-2,3-dihydrobenzo[*b*]thiophène-1,1-dioxyde (0.25 mmol) sont dissous dans 10 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sous azote et à l'abri de la lumière sont additionnés 0.15 mL de triéthylamine puis la réaction est portée à reflux pendant quatre heures. Le produit **32** précipite. Après refroidissement à température ambiante, le milieu réactionnel est entreposé au congélateur pendant une heure. Le solide rose-rouge en suspension dans CH<sub>3</sub>CN est alors récupéré par filtration et lavé par CH<sub>3</sub>CN froid (10 mL) et Et<sub>2</sub>O (10 mL). Obtention d'un solide rose-rouge (48 mg, 0.10 mmol). Rendement 44%.

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 8.60 (d, 1H, J=8.2 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.22 (d, 1H, J=7.7 Hz, H<sub>aro</sub>), 8.06-8.03 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 8.01 (dd, 1H, J=8.2 et 7.1 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.95 (dd, 1H, J=7.1 et 7.7 Hz, H<sub>aro</sub>) 7.90 (d, 2H, J=9.2 Hz, H<sub>aro</sub>)

C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> : MALDI-TOF : M<sup>+</sup> : 470.1 ; M<sup>+</sup>-SO<sub>2</sub> : 406.0

IR (KBr) : 2218, 1607, 1519, 1299, 1163 cm<sup>-1</sup>



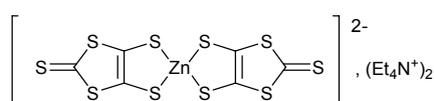
**33 : 3-(*N*-(*p*-cyanophényl)-5*H*-[1,3]dithiolo[4,5-*c*]pyrrol-2-ylidène)-2-phénylprop-1-ène-1,1,3-tricarbonitrile**

Le sel de dithiolylium **27** (150 mg, 0.34 mmol) et le 1,1,3-tricyano-2-phényl-1-propène (138 mg, 0.68 mmol) sont dissous dans 10 mL de CH<sub>3</sub>CN. Sous azote et à l'abri de la lumière sont additionnés 0.2 mL de triéthylamine puis la réaction est portée à reflux pendant seize heures. CH<sub>3</sub>CN est éliminé au rotavap et le résidu est repris par 30 mL d'éthanol absolu et mis pendant quatre heures au congélateur. Le produit **33** qui a alors précipité est isolé par filtration et lavé par 10 mL d'éthanol absolu froid. Obtention d'un solide rouge (81 mg, 0.19 mmol). Rendement 55%.

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 7.93 (d, 2H, J=8.8 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.82-7.73 (m, 6H, H<sub>aro</sub>), 7.68-7.63 (m, 3H (m, 3H, H<sub>aro</sub>+H<sub>pyrrole</sub>))

C<sub>24</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub> : MALDI-TOF : MH<sup>+</sup> : 434.0

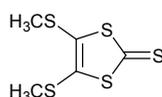
IR (KBr) : 2227, 1607, 1518 cm<sup>-1</sup>



#### **34 : Bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5dithio) zincate de tétraéthylammonium (zincate)**

A 14.5 g de sodium (0.63 mol) préalablement pulvérisé dans le toluène et à 0°C, est ajouté 480 mL de N,N-diméthylformamide et 240 mL de disulfure de carbone. Après 20 heures d'agitation sous azote, l'excès de sodium est neutralisé par du méthanol puis on ajoute simultanément à 0°C 66 g de bromure de tétraéthylammonium dissous dans 500 mL d'eau et 45 g de sulfate de zinc dissous dans 485 mL d'ammoniac aqueux à 26 %. Le mélange réactionnel est agité pendant 2 h supplémentaires, un précipité rouge apparaît. Après filtration, le solide obtenu est lavé 5 fois par 100 mL d'eau, 5 fois par 500 mL d'isopropanol et 2 fois par 100 mL d'éther. Obtention 102.3 g de solide rouge soit un rendement de 90 %.

F = 195-200°C.



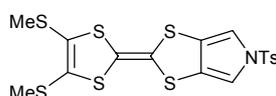
#### **35 : 4,5-diméthylsulfonyl-1,3-dithiole-2-thione**

7 mL d'iodométhane sont additionnés à une solution de zincate de triéthylammonium **29** (15 g, 20.91 mmol) dans 500 mL d'acétone. Après 30 min d'agitation, les sels formés sont filtrés et le solvant est évaporé. Le résidu est repris par 400 mL de chloroforme. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant la dithiole thione **35** est récrystallisée dans le méthanol. Aiguilles jaunes. Rendement 65 % (6.1 g, 27 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 2.41 (s, CH<sub>3</sub>)

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S<sub>5</sub> : MALDI TOF : M<sup>+</sup> : 226

F = 100°C

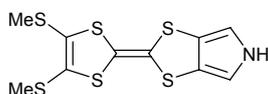


#### **36 : 2-[4,5-bis(diméthylsulfonyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-N-tosyl-1,3-dithiolo[4,5-c]pyrrole**

Une suspension contenant la dithiole one **6** (181 mg, 0.58 mmol) et la dithiole thione **35** (131 mg, 0.58 mmol) dans 15 mL de triéthylphosphite fraîchement distillée, est portée à 120°C. Au bout de 30 min, on ajoute à nouveau un équivalent de thione **35** (131 mg, 0.58 mmol) et l'agitation est maintenue pendant 4 h supplémentaires à 120°C (apparition d'un solide jaune). Après refroidissement, 30 mL de méthanol sont additionnés. Le milieu réactionnel est filtré sur fritté N°4, le solide est lavé par du méthanol. Le résidu solide est suspendu dans 25 mL de dichlorométhane et purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1/1 v/v). Obtention d'un solide jaune après évaporation du solvant. Rendement 63% (160 mg, 0.37 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.83 (d, 2H, J=8.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.46 (d, 2H, J=8.4 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.40 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 2.42 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 146.02, 134.61, 130.58, 126.97 (C<sub>aro</sub>), 126.21 (CH<sub>3</sub>S-C), 126.14 (=C(S)-(S)C=), 117.73 (C=C<sub>centraux</sub>), 112.84 (C<sub>pyrrole</sub>), 112.52 (C=C<sub>centraux</sub>), 21.07 (CH<sub>3</sub>), 18.42 (SCH<sub>3</sub>)

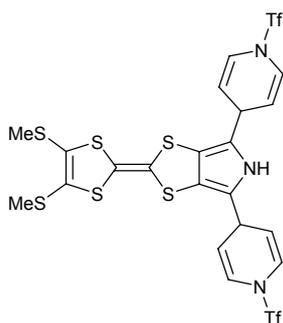


**37** : 2-[4,5-bis(diméthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-NH-1,3-dithiolo[4,5-c]pyrrole

Le composé **36** (600 mg, 1.23 mmol) est dissous dans 100 mL d'un mélange THF/MeOH (1/1 v/v). Après addition, en une seule fois, de méthanolate de sodium (1.33 g, 24.6 mmol), le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 30 min (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Le solvant est ensuite éliminé sous vide. Le résidu est alors repris au dichlorométhane et lavé par 3 fois à l'eau. Après séchage de la phase organique par MgSO<sub>4</sub> et concentration, le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Solide jaune. Rendement 90% (370 mg, 1.10 mmol)

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 11.14 (m, 1H, NH), 6.81 (d, 2H, J=2.9 Hz, H<sub>pyrrole</sub>), 2.43 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 126.19 (CH<sub>3</sub>S-C=C-SCH<sub>3</sub>), 121.95 (C=C<sub>centraux</sub>), 117.16 (=C(S)-(S)C=), 110.88 (C<sub>pyrrole</sub>), 107.27 (C=C<sub>centraux</sub>), 18.39 (SCH<sub>3</sub>)



**38** : 2-[4,5-bis(diméthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-4,6-di(1-trifluorométhylsulfonyl)-1,4-dihydro-4-pyridyl-NH--1,3-dithiolo[4,5-c]pyrrole

12.2 mL (11.86g, 150 mmol) de pyridine sont dilués dans 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La solution est refroidie à la température de -30°C. Après ajout de 10 mL d'anhydride triflique (17g, 60.26 mmol), un trouble blanc apparaît. La suspension est agitée pendant 10 min à -30°C. Le TTF **37** (370 mg, 1.10 mmol), en solution dans 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, est additionné en une fois et la réaction maintenue à -30°C. L'avancement de la réaction est suivi par CCM

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 6/4 v/v après révélation avec I<sub>2</sub> (le produit **33** devient brun sachant que le TTF **32** donne une tâche verte). En 10 min la réaction est terminée. Ajout de 150 mL d'une solution de NaCl saturée. La phase organique est lavée par 2 fois avec de l'eau puis séchée par MgSO<sub>4</sub>. Après concentration au rotavap, le produit est chromatographié sur gel de silice éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 6/4 v/v.

Solide orangé. Rendement 84% (700 mg, 0.92mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 11.16 (s, 1H, NH), 6.72 (d, 4H, Tf-N-CH=, J=8.34 Hz), 5.26 (dd, 4H, N-CH=CH, J=8.34 Hz et 3.9 7Hz), 4.21 (s, 2H, =CH-CH-CH=), 2.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

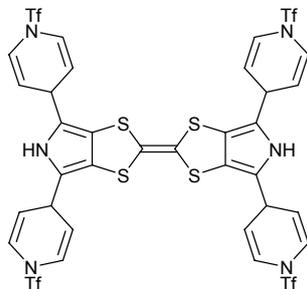
RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 126.34 (-S-C=C<sub>pyrrole</sub>), 124.47 (C=C<sub>centraux</sub>), 121.28 (C-N-Tf), 119.54 (q, J=324.37 Hz, CF<sub>3</sub>), 116.32 (C<sub>pyrrole</sub>), 110.73 (C=C-NTf), 107.75 (CH<sub>3</sub>S-C=), 30.09 (=C-C-C=), 18.81 (SCH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>19</sup>F (DMSO-d<sub>6</sub>) : -74.96

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>F<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>8</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 756.8889 ; MH<sup>+</sup> (tr.) : 756.8909

IR (KBr) : 3365, 1682, 1636, 1404, 1292, 1231, 1200, 1157, 1072, 949 cm<sup>-1</sup>

F : 137°C



### **39** : Bis(2,5-di(1-(trifluorométhylsulfonyl)-1,4-dihydro-4-pyridyl)[3,4-d])pyrroloTTF

356 µL (348 mg, 4.4 mmol) de pyridine sont dilués dans 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (qualité HPLC). La température est descendue à -30°C. Après addition de 556 µL d'anhydride triflique (931 mg, 3.3 mmol), un trouble blanc apparaît. La suspension est agitée pendant 10 min à -30°C. Une solution de BPTTF **8** (155 mg, 0.55 mmol), dissous 10 mL de THF sec, est additionné et la réaction maintenue à -30°C pendant 20 min. Ajout de 150 mL d'une solution de NaCl saturée. La phase organique est lavée par 2 fois avec de l'eau. Séchage de la phase organique par MgSO<sub>4</sub>. Après concentration au rotavap, le produit est chromatographié sur gel de silice éluant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 4% de triéthylamine.

Solide ocre instable en présence d'air. Rendement 44% (270 mg, 0.24 mmol).

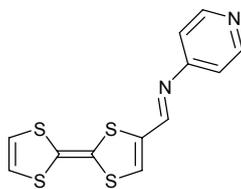
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 11.09 (s, 1H, NH), 6.66 (m, 4H, Tf-N-CH=), 5.25 (m, 4H, N-CH=CH), 4.19 (s, 2H, =CH-CH-CH=)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 123.54 (=C(S)-(S)C=), 120.75 (=C-N-Tf) 119.23 (q, J=326.3 Hz, CF<sub>3</sub>), 119.07 (=C-NH), 116.19 (C=C<sub>centraux</sub>), 110.39 (-C=C-N-Tf), 30.71 (=C-C-C=)

RMN-<sup>19</sup>F (DMSO-d<sub>6</sub>) : -75.62 (CF<sub>3</sub>)

C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>8</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 1125.90733 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 1125.9072

IR (KBr) : 1687, 1075 cm<sup>-1</sup>



#### **40 : 4-(4-pyridylmethanimine)tétrathiafulvalène**

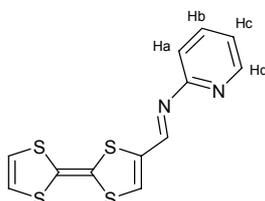
Le 4-formylTTF **43** (67 mg, 0.29 mmol) est dissous dans 30 mL de toluène distillé et l'iminophosphorane **18** (141.6 mg, 0.40 mmol) est ajouté. La réaction est portée à reflux pendant 24h (suivi CCM AcOEt). Après évaporation du solvant l'huile brune obtenue est chromatographiée sur gel de silice (AcOEt/1% de triéthylamine). Obtention d'un solide rouge. Rendement 69% (63mg, 0.20 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.51 (dd, 2H, J=1.59Hz, J=4.37Hz, H<sub>α</sub>), 8.43 (s, 1H, H<sub>imine</sub>), 7.63 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7.07 (dd, 2H, J=1.59Hz, J=4.76Hz, H<sub>β</sub>), 6.63 (dd, 2H, J=6.34Hz, J=10.33Hz, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>)  
RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 158.14 (C<sub>imine</sub>), 155.06, 151.71 (C<sub>pyridine</sub>), 138.78, 134.63, 120.58, 120.25 (C<sub>latéraux</sub>), 116.51 (C<sub>pyridine</sub>), 114.60, 107.21 (C<sub>centraux</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) 307.95704 ; M<sup>+</sup> (tr.) 307.9564

IR (KBr) : 1605, 1584, 1536, 1479 cm<sup>-1</sup>

F = 155-156°C



#### **41 : 4-(2-pyridylmethanimine)tétrathiafulvalène**

Le 4-formylTTF **43** (79 mg, 0.34 mmol) est dissous dans 30 mL de toluène distillé et l'iminophosphorane **18'** (177 mg, 0.50 mmol) est ajouté. La réaction est portée à reflux pendant 24h (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 1/1 v/v). Après évaporation du solvant l'huile brune obtenue est chromatographiée sur gel de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/4% de triéthylamine). Solide violet. Rendement 85% (90mg, 0.29 mmol).

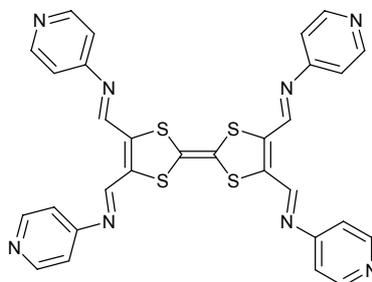
RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 9.08 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 8.44 (m, 1H, H<sub>d</sub>), 7.84 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 7.71 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7.28 (m, 1H, H<sub>a</sub>), 7.26 (m, 1H, H<sub>c</sub>), 6.66 (d, 2H, J=3.57 Hz, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (acétone-d<sub>6</sub>) : 160.35 (C<sub>imine</sub>), 153.70, 149.74 (C<sub>pyridine</sub>), 139.39, 139.25 (C<sub>latéraux</sub>), 134.28, 123.44, 121.62 (C<sub>pyridine</sub>), 120.56, 120.25 (C<sub>latéraux</sub>), 114.07, 107.77 (C<sub>centraux</sub>)

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) 307.9570 ; M<sup>+</sup> (tr.) 307.9564

IR (KBr) : 1582, 1555, 1536, 1460, 1430 cm<sup>-1</sup>

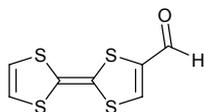
F = 156°C



#### **42 : tétra(4-pyridylmethanimine)tétrathiafulvalène**

A une solution du tétraformyl TTF **44** (27 mg, 0.085 mmol) dans 20 mL de THF distillé, est ajouté un excès d'iminophosphorane **18** (152 mg, 0.43 mmol). La réaction est portée à reflux pendant 24h (apparition d'un précipité bleu). La suspension est filtrée sur fritté et le solide bleu obtenu est rincé abondamment au THF. Rendement 74% (39 mg, 0.063 mmol).

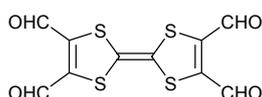
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub> à 60°C) : 9.21 (s, 4H, H<sub>imine</sub>), 8.61 (d, 8H, J=6.2Hz, H<sub>α</sub>), 7.26 (d, 8H, J=6.2Hz, H<sub>β</sub>)  
 C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> : MALDI-TOF : M<sup>+</sup> : 620.1  
 IR (KBr) : 1650, 1572 cm<sup>-1</sup>  
 F = 265°C (decomp)



#### **43 : 4-Formyltétrathiafulvalène**

Le tétrathiafulvalène (627mg, 3.07 mmol) est dissous dans 62 mL d'éther éthylique séché sur sodium. Sous azote, à -80°C, 1.69 mL de LDA 2M (dans un mélange THF/n heptane) sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité à -80°C pendant 40 min (apparition d'un précipité jaune). 758μL de N-méthylformanilide (6.14 mmol) sont additionnés puis agitation à -80°C pendant 30 min supplémentaires. Après retour à température ambiante, 65 mL d'éther éthylique et 65 mL d'acide chlorhydrique à 10 % sont introduits dans le milieu. Ce dernier devient rouge foncé. La phase organique est lavée successivement par 3 fois 50 mL d'acide chlorhydrique à 10 % puis par 3 fois 50 mL d'eau. Après séchage de la phase organique par MgSO<sub>4</sub>, le solvant est évaporé. Le résidu rouge foncé obtenu est alors chromatographié sur gel de silice (éther de pétrole/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1 v/v). Solide pourpre. Rendement 57 % (408.2 mg, 1.76 mmol).

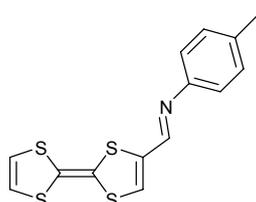
RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 9.44 (s, 1H, CHO), 7.41 (s, 1H, CH=C-C<sub>aldéhyde</sub>), 6.34 (dd, 2H, CH=CH)  
 RMN-<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) : 179.7 (CHO), 141.4, 139.9, 119.3, 118.7 (C=C<sub>latéraux</sub>), 115.9, 105.4 (C=C<sub>centraux</sub>)  
 C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>OS<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 231.914 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 231.914  
 F : 110°C



#### **44 : Tétraformyl tétrathiafulvalène**

Une solution du TTF dialdéhyde acétal **14** (520 mg, 1.12 mmol) dans 15 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est traitée par 35 mL d'acide formique pur. La solution passe rapidement du pourpre au bleu roi. Après concentration du mélange réactionnel, des paillettes bleues se forment. Ces dernières sont filtrées sur fritté et rincées par un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther éthylique 1/2 v/v. Rendement 95% (336mg, 1.06 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 10.75 (CHO)  
 RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 108.00 (C=C<sub>centraux</sub>), 148.89 (=C-CHO), 181.68 (CHO)  
 IR (KBr) : 1660 cm<sup>-1</sup>  
 F > 260°C (decomp)



#### **45 : 4-(4-tolylmethanimine)tétrathiafulvalène**

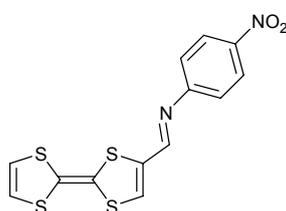
Le 4-formylTTF **43** (110.3 mg, 0.47 mmol) est dissous dans 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (qualité HPLC) et la p-toluidine N° (185.1 mg, 1.72 mmol) est ajoutée. Le milieu réactionnel est agité pendant 7h (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 1/1 v/v) en présence de 3 g de tamis moléculaire 4Å. Le tamis moléculaire est éliminé par filtration sur coton et rincer par 50mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le filtrat est ensuite concentré au rotavap et le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éther de pétrole/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/1 v/v + 1% de triéthylamine). Solide violet. Rendement 80% (110mg, 0.34 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>CN 1/1 v/v) : 8.27 (s, 1H, H<sub>imine</sub>), 7.17 (d, 2H, J=7.94 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.13 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7.06 (d, 2H, J=7.94 Hz, H<sub>aro</sub>), 6.43 (d, 2H, J=2.38 Hz, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>4</sub> : DSQ : M<sup>+</sup> : 320.8

IR (KBr) : 3080, 3030, 2929, 2852, 1578, 1540, 1497, 1154 cm<sup>-1</sup>

F = 134°C



#### **46 : 4-(p-nitrophenylmethanimine)tétrathiafulvalène**

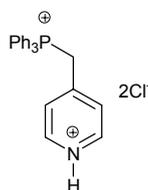
Le 4-formylTTF **43** (98 mg, 0.42 mmol) est dissous dans 100 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (qualité HPLC) et la 4-nitroaniline (138.1 mg, 0.84 mmol) est ajoutée. Le milieu réactionnel est agité pendant 6h à reflux (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/éther de pétrole 8/2 v/v) en présence de 3 g de tamis moléculaire 4Å. Le tamis moléculaire est éliminé par filtration sur coton et rincer par 60mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Le filtrat est ensuite concentré au rotavap et le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éther de pétrole/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8/2 v/v + 4% de triéthylamine). Solide bleu-violet. Rendement 58% (86 mg, 0.24 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (acétone-d<sub>6</sub>) : 8.52 (s, 1H, H<sub>imine</sub>), 8.27 (d, 2H, J=9.14 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.70 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 7.40 (d, 2H, J=9.14 Hz, H<sub>aro</sub>), 6.67 (d, 2H, J=4.37 Hz, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>)

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : DSQ : M<sup>+</sup> : 351.8 ; M<sup>+</sup> -NO<sub>2</sub> : 305.8

IR (KBr) : 2924, 2853, 1595, 1564, 1530, 1510, 1330 cm<sup>-1</sup>

F = 189°C



#### **47 : chlorure de 4-(chlorométhyl)pyridinium**

Une solution de chlorure de 4-(chlorométhyl)pyridinium (4.9 g, 30 mmol) et de triphénylphosphine (7.83 g, 30 mmol) dans 33 mL de DMF est chauffée dans pendant 45 min, à 80°C. Après retour à température ambiante (le produit commence à précipiter), 150 mL d'éther diéthylique sont ajoutés. L'ylure **39** souhaité est isolé par filtration. Obtention d'un solide blanc (5.45 g, 13 mmol). Rendement 43%.

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.64 (d, 2H, J=6.10 Hz, H<sub>α</sub>), 7.92 (m, 3H, H<sub>aro</sub>), 7.76 (m, 12H, H<sub>aro</sub>), 7.38 (d, 2H, J=6.10 Hz, H<sub>β</sub>), 5.59 (d, 2H, J<sub>H-P</sub>=17,09 Hz, CH<sub>2</sub>)  
RMN-<sup>31</sup>P (DMSO-d<sub>6</sub>) : 24.2  
C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>NP : DSQ : M<sup>+</sup> 353.1 (perte de HCl et Cl<sup>-</sup>)  
F : 258°C

### *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>

Dans un schlenk, sous courant d'azote, K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (500 mg, 1.2 mmol) est solubilisé dans 3 mL d'eau (obtention d'une solution rose). La triéthylphosphine (PEt<sub>3</sub>, attention : produit pyrophorique) (260 mg, 2.2 mmol) est ensuite additionnée en une seule fois. Agitation pendant une heure à température ambiante (apparition d'un précipité rose pâle). Le milieu réactionnel est alors chauffé pendant une heure supplémentaire avec un bain d'eau bouillante (le précipité rose se solubilise). Le précipité jaune pâle restant est récupéré par filtration puis mis en suspension dans 4 mL de n-pentane et on ajoute deux gouttes de PEt<sub>3</sub> (la suspension passe du jaune au blanc instantanément). Filtration et lavage du précipité par 50 mL de n-pentane. Après séchage, on obtient un solide blanc (235 mg, 0.47 mmol). Rendement 39%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>CN 1/1 v/v) : 8.48 (d, 2H, J=5.96 Hz, H<sub>a</sub>), 7.31 (d, 2H, J=5.96 Hz, H<sub>b</sub>), 7.20 (d, 1H, J=15.89 Hz, H<sub>d</sub>), 6.69 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 6.41 (s, 2H, H<sub>1</sub>+H<sub>2</sub>), 6.30 (d, 1H, J=15.89 Hz, H<sub>d</sub>)  
F : 190-192°C

### *cis*-(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OTf)<sub>2</sub>

Le complexe *cis*-(PEt<sub>3</sub>)PtCl<sub>2</sub> (480 mg, 0.96 mmol) est solubilisé dans 40 mL de dichlorométhane et un excès de triflate d'argent (615 mg, 2.4 mmol) est alors additionné. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante et à l'abri de la lumière pendant 4 jours. Après filtration et concentration du filtrat (30% du volume de départ), 30 mL d'éther diéthylique sont additionnés afin de faire précipiter le produit souhaité. Le complexe *cis*-(PEt<sub>3</sub>)Pt(OTf)<sub>2</sub> est ensuite récupéré par filtration sur fritté N°4. Obtention d'un solide blanc (490 mg, 0.67 mmol). Rendement 70%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 1.92 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.23 (m, 18H, CH<sub>3</sub>)  
RMN-<sup>31</sup>P (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : -79.4  
RMN-<sup>19</sup>F (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 9.4 (J<sub>Pt-P</sub>=3771 Hz)  
IR (KBr) : 2971, 2941, 1303, 1224, 1204, 1173, 1024 cm<sup>-1</sup>  
F : 223-225°C

### *dppp*Pd(Cl)<sub>2</sub>

Le *dppp* (2.41 g, 5.8 mmol) et PdCl<sub>2</sub> (1.03 g, 5.8 mmol) sont solubilisés dans 180 mL de chloroforme. La solution obtenue est portée à reflux. (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> apparition d'un trouble blanc au bout de 2 h). Au bout de 5 h la réaction est stoppée et le milieu réactionnel est versé chaud sur 600 mL d'hexane. Après filtration sur fritté N°4, le solide est lavé par 100 mL d'éther de pétrole. Obtention d'un solide jaune pâle (3.30 g, 5.59 mmol). Le produit reste solvaté par l'hexane et le chloroforme même après un séchage prolongé sous vide.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.77 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 7.48 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7.41 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 2.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-P), 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)  
RMN-<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : 11.7  
F > 260°C

### *dppp*Pd(OTf)<sub>2</sub>

Le complexe *dppp*PdCl<sub>2</sub> (446 mg, 0.76 mmol) est mis en solution dans 60 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Ag(OTf)<sub>2</sub> (1.567 g, 6.1 mmol) est ensuite additionné en 1 fois. Le milieu réactionnel est agité pendant 5 jours à l'abri de la lumière. Après filtration (élimination AgCl), le filtrat est concentré à 15% de son volume et 70 mL d'éther diéthylique sont additionnés afin de faire précipiter le produit.

Obtention d'un solide jaune pâle après filtration et séchage (318 mg, 0.39 mmol). Rendement 51%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7.64 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 7.57(m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7.45 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 2.74 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-P), 2.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>)

RMN-<sup>31</sup>P (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 17.7

RMN-<sup>19</sup>F (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 79.2

RMN-<sup>1</sup>H (actéone-d<sub>6</sub>) : 7.88 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 7.66 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7.54 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 3.17 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-P), 2.40 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>)

RMN-<sup>31</sup>P (actéone-d<sub>6</sub>) : 17.7

RMN-<sup>19</sup>F (actéone-d<sub>6</sub>) : -79.4

IR (KBr) : 3064, 2922, 1281, 1169, 1095, 1021 cm<sup>-1</sup>

F : 191°C

### *dppp*PtCl<sub>2</sub>

Le *dppp* (1.69 g, 4.10 mmol) et PtCl<sub>2</sub> (1.09 g, 4.10 mmol) sont solubilisés dans 180 mL de chloroforme. La solution obtenue est portée à reflux (suivi CCM CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> apparition d'un trouble blanc au bout de 2h30). Au bout de 5 h la réaction est stoppée et le milieu réactionnel est versé à chaud dans 600 mL d'hexane. Après filtration sur fritté N°4, le solide est lavé par 100 mL d'éther de pétrole. Obtention d'un solide blanc (2.26 g, 3.33 mmol). Le produit reste solvaté par l'hexane et le chloroforme même après un séchage prolongé sous vide.

RMN-<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 7.76 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 7.45 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7.40 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 2.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-P), 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>)

RMN-<sup>31</sup>P (CDCl<sub>3</sub>) : -5.2 (J<sub>Pt-P</sub>=3406 Hz)

F > 260°C

### *dppp*Pt(OTf)<sub>2</sub>

Le complexe *dppp*PtCl<sub>2</sub> (455 mg, 0.67 mmol) est mis en solution dans 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et Ag(OTf)<sub>2</sub> (1.582 g, 6.2 mmol) est ensuite additionné en 1 fois. Le milieu réactionnel est agité pendant 36 h à l'abri de la lumière. Après filtration (élimination AgCl), le filtrat est concentré à 15% de son volume et 70 mL d'éther diéthylique sont additionnés afin de faire précipiter le produit.

Obtention d'un solide blanc après filtration et séchage (386 mg, 0.43 mmol). Rendement 64%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 7.60 (m, 12H, H<sub>aro</sub>), 7.49 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 2.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>P), 2.22 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>)

RMN-<sup>31</sup>P (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : -9.75 (J<sub>Pt-P</sub> =3712 Hz)

RMN-<sup>19</sup>F (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : -79.3

RMN-<sup>1</sup>H (actéone-d<sub>6</sub>) : 7.87 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 7.64 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7.56 (m, 8H, H<sub>aro</sub>), 3.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-P), 2.34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>)

RMN-<sup>31</sup>P (actéone-d<sub>6</sub>) : -11.4 (J<sub>Pt-P</sub>=3660 Hz)

RMN-<sup>19</sup>F (actéone-d<sub>6</sub>) : -79.4

IR : 3058, 2961, 1438, 1287, 1259, 1170, 1105, 1032  $\text{cm}^{-1}$   
F : 147-151°C

### *enPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

Le complexe *enPdCl<sub>2</sub>* (440 mg, 1.85 mmol) et *AgNO<sub>3</sub>* (631 mg, 3.71 mmol) sont mis en solution dans 70 mL d'eau. Le milieu réactionnel est agité pendant 3 jours à l'abri de la lumière. Après filtration (élimination *AgCl*), le solvant est évaporé. Obtention d'un solide jaune-orange (482 mg, 1.66 mmol). Rendement 90 %.

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 5.71 (m, 4H, NH<sub>2</sub>), 2.59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

IR (KBr) : 3283, 3211, 1563, 1385  $\text{cm}^{-1}$

F : 190°C (decomp)

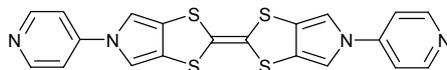
### *enPt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>*

*enPtCl<sub>2</sub>* (336 mg, 1.03 mmol) et *AgNO<sub>3</sub>* (349.9 mg, 2.06 mmol) sont mis en suspension dans 42 mL d'eau. Le milieu réactionnel est agité pendant 4 jours à l'abri de la lumière. Après filtration (élimination *AgCl*), l'eau est éliminée au rotavap. Obtention d'un solide jaune pâle (330 mg, 0.87 mmol). Rendement 84 %.

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6.44 (m, 4H, NH<sub>2</sub>), 2.71 (m, 4H, CH<sub>2</sub>)

IR (KBr) : 3281, 3207, 1569, 1474, 1384, 1291, 1148  $\text{cm}^{-1}$

F : 195°C (decomp)



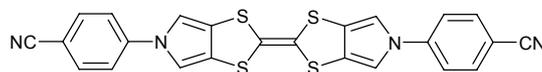
### **A1** : Bis-(*N*-(4-pyridyl)pyrrolo[3,4-*d*])tétrathiafulvalène

La dithiole thione **13b** (267 mg, 1.07 mmol) est suspendue dans 20 mL de triméthylphosphite. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 h. Après refroidissement, ajout de 30 mL de méthanol et filtration sur fritté N°4. Le solide orangé est lavé successivement avec du méthanol, du dichlorométhane, de l'acétone et de l'éther diéthylique. Le TTF **A1** est obtenu pur sous la forme d'un solide orange, après séchage au dessiccateur. Rendement 26% (61 mg, 0.14 mmol)

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> : MALDI-TOF : M<sup>+</sup> : 435.99

IR (KBr) : 1645, 1593, 1511, 1316  $\text{cm}^{-1}$

F > 260°C



### **A2** : Bis-(*N-p*-cyanophénylpyrrolo[3,4-*d*])tétrathiafulvalène

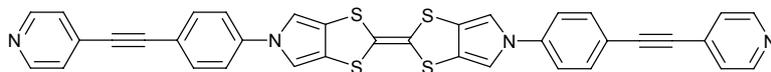
La thione **13c** (174 mg, 0.64 mmol) dans 14 mL de triméthylphosphite est portée à reflux pendant 4 heures. Après refroidissement, on ajoute 30 mL de méthanol. Filtration sur fritté N°4, lavages successifs au méthanol, dichlorométhane et éther diéthylique. Le ligand **A2** est obtenu pur, sous forme d'un solide jaune, après séchage au dessiccateur. Rendement 23% (36 mg, 0.074 mmol).

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 483.9945 M<sup>+</sup> ; (tr.) : 483.9952

Anal. : (calc.) C : 59.48, H : 2.50, N : 11.56, S : 26.47

(tr.) C : 59.38, H : 2.47, N : 11.59, S : 24.63

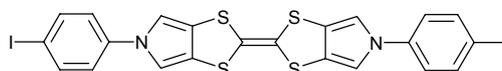
IR (KBr) : 2224, 1603, 1516, 1388, 1314  $\text{cm}^{-1}$   
F > 260°C



**A3** : Bis-(*N*-(4-(4-pyridyléthynyl)phényl) [3,4-*d*])tétrathiafulvalène

Le composé **21** (79.2 mg, 0.23 mmol) dans 6 mL de triméthylphosphite est porté à reflux pendant trois heures. Après refroidissement, 25 mL de méthanol sont additionnés. Le précipité formé est isolé par filtration et lavé successivement par 10 mL de méthanol, 10 mL de dichlorométhane, 10 mL d'acétone et 10 mL d'éther diéthylique. Obtention d'un solide jaune brun (9.35 mg, 15  $\mu\text{mol}$ ). Rendement 13%.

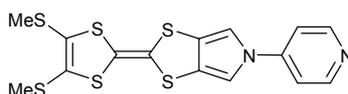
$\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_4$  : MALDI-TOF :  $\text{M}^+$  : 636.18  
F > 260°C



**A4** : Bis-(*N*-*p*-iodophénylpyrrolo[3,4-*d*])tétrathiafulvalène

La dithiole thione **13f** (260 mg, 0.69 mmol) est suspendue dans 20 mL de triméthylphosphite. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 h. Après refroidissement, on ajoute 30 mL de méthanol. Filtration sur fritté N°4, lavages successifs au méthanol, dichlorométhane et éther diéthylique. Le TTF **A4** est obtenu pur, sous forme d'un solide jaune poussin, après séchage au dessiccateur. Rendement 14% (32 mg, 0.047 mmol).

$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{N}_2\text{S}_4$  : MALDI-TOF :  $\text{M}^+$  : 685.90  
IR (KBr) : 1581, 1502, 1375, 1311, 811, 744  $\text{cm}^{-1}$   
F > 260°C



**B1** : 2-[4,5-bis(diméthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-*N*-(4-pyridyl)-1,3-dithiolo[4,5-*c*]pyrrole

Une suspension contenant la one **13b'** (270 mg, 1.15 mmol) et la thione **35** (261 mg, 1.15 mmol) dans 12 mL de triéthylphosphite fraîchement distillée. La suspension est portée à 120°C. Au bout de 30 min, on ajoute à nouveau 1 équivalent de thione **35** (261 mg, 1.15 mmol) et l'agitation est maintenue pendant 4 h supplémentaires à 120°C (apparition d'un solide jaune). Après refroidissement 30 mL de méthanol sont additionnés. Le milieu réactionnel est filtré sur fritté N°4, le solide est lavé successivement par 100 mL de méthanol, 100 mL de dichlorométhane, 100 mL d'acétone et 30 mL l'éther diéthylique. Après séchage du solide au dessiccateur on obtient le composé **B1** pur.

Solide jaune or. Rendement 27% (128 mg, 0.31 mmol).

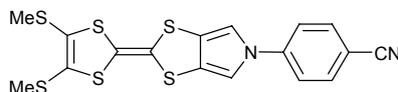
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 8.56 (dd, 2H, J=1.59 Hz et 4.76 Hz, H<sub>α</sub>), 7.71 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.46 (dd, 2H, J=1.59 Hz et 4.76 Hz, H<sub>β</sub>), 2.44 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_6$  :  $\text{M}^+$  (calc.) : 411.9325 ;  $\text{M}^+$  (tr.) : 411.9307

$\text{MH}^+$  (calc.) : 412.9403 ;  $\text{MH}^+$  (tr.) : 412.9405

Anal. : (calc.) C : 43.66, H : 2.93, N : 6.79, S : 46.69

(tr.) C : 43.95, H : 2.83, N : 6.77, S : 42.34  
F > 260°C



**B2 : 2-[4,5-bis(diméthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-N-p-cyanophényl-1,3-dithiolo[4,5-c]pyrrole**

A une suspension contenant la one **13c'** (253 mg, 0.98 mmol) et la thione **35** (221.5 mg, 0.98 mmol) dans 10 mL de triéthylphosphite fraîchement distillée. La suspension est portée à 120°C. Au bout de 30 min on ajoute à nouveau un équivalent de dithiole thione **35** (221.5 mg, 0.98 mmol) et l'agitation est maintenue pendant 4 h supplémentaires à 120°C (apparition d'un solide jaune). Après refroidissement 30 mL de méthanol sont additionnés. Le milieu réactionnel est filtré sur fritté N°4, le solide est lavé successivement par du méthanol, du dichlorométhane et enfin de l'éther diéthylique. Après séchage du solide au dessiccateur on obtient le composé **B2** pur.

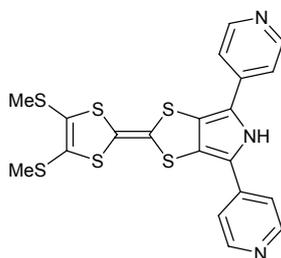
Solide jaune or. Rendement 25% (110 mg, 0.25 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 7.89 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.70 (d, 2H, J=8.74 Hz, H<sub>aro</sub>), 7.62 (s, 2H, H<sub>pyrrole</sub>), 2.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>)

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 435.9325 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 435.9314

IR (KBr) : 2223, 1604, 1518, 1385, 1314, 826, 749 cm<sup>-1</sup>

F : non observée après 260°C



**C1 : 2-[4,5-bis(diméthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-ylidene]-4,6-di(4-pyridyl)-NH-1,3-dithiolo[4,5-c]pyrrole**

Le composé **38** (700 mg, 0.92 mmol) est dissous dans 50 mL de méthanol (qualité HPLC) et un large excès de tBuOK (5.16 g, 46 mmol) est ajouté sous atmosphère d'azote. La réaction est agitée à température ambiante pendant 18 h. Le solvant est évaporé au rotavap et 450 mL d'eau sont additionnés. Le solide orange est obtenu pur par précipitation puis filtration et séchage au dessiccateur. Rendement 78% (350 mg, 0.72 mmol).

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 12.01 (s.e, 1H, NH), 8.65 (s.e, 4H, H<sub>α</sub>), 7.54 (s.e, 4H, H<sub>β</sub>), 2.46 (s, 6H, SCH<sub>3</sub>)

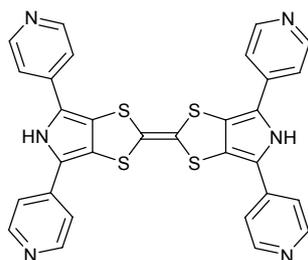
RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 150.37, 136.38 (C<sub>pyr</sub>), 125.98 (C<sub>pyrrole</sub>), 123.55 (C<sub>pyr</sub>), 120.25 (MeS-C=), 118.50, 117.78 (C=C<sub>centraux</sub>), 111.44 (S-C=), 18.47 (SCH<sub>3</sub>)

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S<sub>6</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 488.9503 ; M<sup>+</sup> (tr.) : 488.9589

IR (KBr) : 1599 cm<sup>-1</sup>

F : non observée après 260°C

RX : cristaux obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution du produit dans du THF



**C2 : Bis(2,5-di(4-pyridyl)[3,4-d]pyrrolotétrathiafulvalène**

Le composé **39** (50 mg, 0.044 mmol) est dissous dans 30 mL de THF sec puis tBuOK (112.21 mg, 0.44 mmol) est additionné en une fois sous atmosphère d'azote. La solution passe du jaune au vert. Ajout ensuite de 5 mL de méthanol (qualité HPLC). Le milieu réactionnel prend alors une coloration orangée. Après concentration, 30 mL d'eau sont ajoutés et le mélange est placé au congélateur pendant 12 heures. Le précipité orange vif obtenu est filtré sur fritté N°4. Solide orange après séchage sous courant d'azote. Rendement 27% (7 mg, 0.12 mmol).

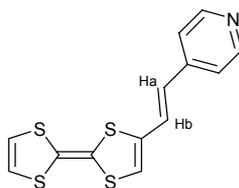
RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.55 (s.e, 8H, H<sub>α</sub>), 7.51 (s.e, 8H, H<sub>β</sub>)

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> : M<sup>+</sup> (calc.) : 590.0476 ; MH<sup>+</sup> (tr.) : 590.0492

C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> : MH<sup>+</sup> (calc.) : 591.0554 ; MH<sup>+</sup> (tr.) : 591.0560

IR (KBr) : 1601 cm<sup>-1</sup>

F : non observée après 260°C



**X49 : 4-(4-vinylpyridine)tétrathiafulvalène**

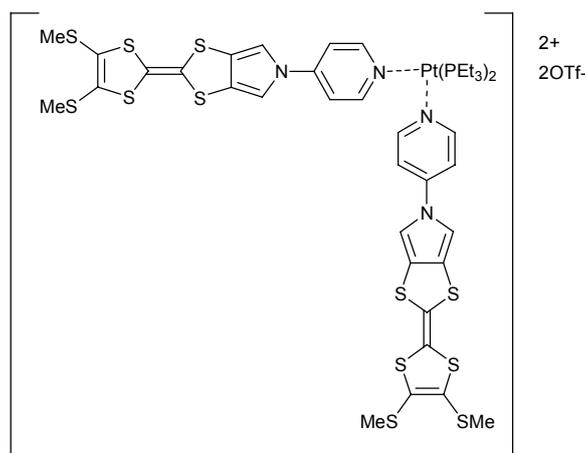
L'ylure **47** (144 mg, 0.34 mmol) est suspendu dans 15 mL de THF sec puis est ajouté sous azote 36.7 mg de méthanolate de sodium (0.68 mmol). Le milieu réactionnel est agité pendant une heure, à 40°C et sous azote. Après addition du 4-formylTTF **43** (40 mg, 0.17 mmol), l'agitation est prolongée pendant une nuit. Le THF est évaporé, le résidu est repris au dichlorométhane et lavé par trois fois 30 mL d'eau. Les phases organiques sont réunies, séchées avec MgSO<sub>4</sub>. Après concentration au rotavapor, le produit est chromatographié sur gel de silice (éluant Et<sub>2</sub>O). Obtention d'un solide orangé (30 mg, 98 μmol). Rendement 57%.

RMN-<sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>CN 1/1 v/v) : 8.48 (d, 2H, J=5.96 Hz, H<sub>α</sub>), 7.31 (d, 2H, J=5.96 Hz, H<sub>β</sub>), 7.20 (d, 1H, J=15.89 Hz, H<sub>b</sub>), 6.69 (s, 1H, H<sub>3</sub>), 6.41 (s, 2H, H<sub>1</sub>+H<sub>2</sub>), 6.30 (d, 1H, J=15.89 Hz, H<sub>a</sub>)

F : 132°C

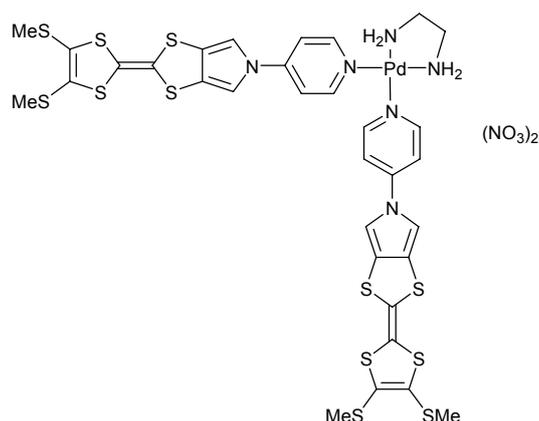


rotavapor. Le complexe final est précipité par ajout d'éther de pétrole, puis récupéré par filtration, également sur fritté N°4. Solide jaune-orange (33.4 mg, 20  $\mu$ mol). Rendement 96%.  
 RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 8.83 (d, 4H,  $J=5.96$  Hz,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.63 (m, 8H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7.35 (m, 12H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 6.85 (d, 4H,  $J=5.96$  Hz,  $\text{H}_\beta$ ), 6.80 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{pyrrole}}$ ), 3.13 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-P}$ ), 2.39 (s.e, 12H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ )  
 RMN- $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 6.83  
 RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : -79  
 $\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{PdS}_{13}$  : FTICR : [S2-OTf] $^+$  (calc.) : 1579.9324 [S2-OTf] $^+$  (tr.) : 1579.9426  
 IR (KBr) : 3137, 2929, 2859, 1614, 1518, 1437, 1402, 1311, 1257, 1161, 1031  $\text{cm}^{-1}$   
 F : 195-201°C (decomp)



**S3** : [B1 $_2$ Pt(PEt $_3$ ) $_2$ ] $^{2+}$  .2(OTf)

A une solution de *cis*-(PEt $_3$ ) $_2$ Pt(OTf) $_2$  (21.8 mg, 30  $\mu$ mol) dans 6 mL de dichlorométhane est additionné, en une fois, le TTF **B1** (27 mg, 66  $\mu$ mol). Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 12 heures (**B1** se solubilise au fur et à mesure qu'il se complexe au palladium). Après filtration sur fritté N°4 et rinçage avec 5 mL de dichlorométhane, le filtrat est concentré au rotavapor. Le complexe final est précipité par ajout d'éther diéthylique, puis récupéré par filtration, également sur fritté N°4. Solide jaune-orange (37.3 mg, 24  $\mu$ mol). Rendement 80%.  
 RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : 9.10 (d, 4H,  $J=5.56$  Hz,  $\text{H}_\alpha$ ), 7.40 (d, 4H,  $J=5.56$  Hz,  $\text{H}_\beta$ ), 7.04 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{pyrrole}}$ ), 2.40 (s.e, 12H,  $\text{SCH}_3$ ), 1.78 (m, 12H, 1.31 (m, 18H,  $\text{CH}_3$ )  
 RMN- $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : -2.5 ( $J_{\text{Pt-P}}=3103$  Hz)  
 RMN- $^{19}\text{F}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) : -79  
 $\text{C}_{43}\text{H}_{54}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{PtS}_{13}\text{Cl}$  : ESI-FTICR : [S3-OTf] $^+$ .Cl $^\bullet$  (calc.) : 1438.9366 ; [S3-OTf] $^+$ . Cl $^\bullet$  (tr.) = 1438.9324  
 IR (KBr) : 3137, 1613, 1516, 1402, 1311, 1259, 1159, 1032  $\text{cm}^{-1}$   
 F : 183-188°C

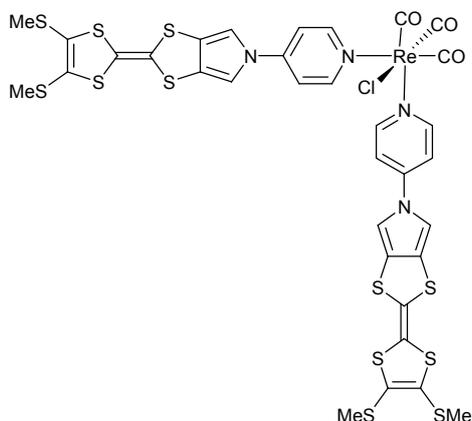


**S4 : [B1<sub>2</sub>Pden]<sup>2+</sup>.2(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)**

A une solution de *en*Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2 mg, 0.007 mmol) dissous dans 750 μL de DMSO-d<sub>6</sub> est additionné **B1** (5.7 mg, 0.14 mmol). Le milieu réactionnel est agité jusqu'à solubilisation totale du dérivé du TTF (2 min). Après 15 min supplémentaires, 20 mL d'éther diéthylique sont additionnés au milieu réactionnel. Le précipité formé (**S4**) est isolé par centrifugation. Solide jaune ocre (7.2 mg, 0.006 mmol). Rendement 86%

RMN-<sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.68 (d, 4H, J=7.15 Hz, H<sub>α</sub>), 7.79 (d, 4H, J=7.15 Hz, H<sub>β</sub>), 7.78 (s, 4H, H<sub>pyrrole</sub>), 5.57 (s.e, 4H, NH<sub>2</sub>), 2.64 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.43 (s, 12H, CH<sub>3</sub>)

RMN-<sup>13</sup>C (DMSO-d<sub>6</sub>) : 152.89, 146.67 (C<sub>pyr</sub>), 126.07 (C<sub>pyrrole</sub>), 124.93, 117.56 (C=C<sub>centraux</sub>), 113.64 (C<sub>pyr</sub>), 111.82, 111.09 (S-C=), 46.74 (CH<sub>2</sub>), 18.46 (CH<sub>3</sub>)



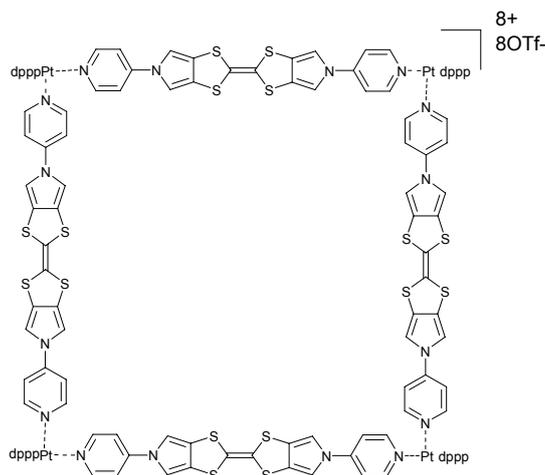
**S6 : [B1<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub>Cl]**

Le TTF **B1** (10.3 mg, 0.025 mmol) et Re(CO)<sub>5</sub>Cl (4.52 mg, 0.0125 mmol) sont mis en suspension dans 10 mL d'un mélange Toluène/THF (1/1 v/v). Le milieu réactionnel est agité à 70°C sous courant d'azote pendant 24 heures. Après filtration sur coton le filtrat est concentré au rotavap et 30 mL d'éther diéthylique sont ajoutés afin de faire précipiter le complexe souhaité. Le solide ocre formé (5mg, 0.0697 mmol) est récupéré par filtration sur fritté N°4 et lavé par de l'éther diéthylique. Rendement 56%.

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) : 8.59 (d, 4H, J=5.96 Hz, H<sub>α</sub>), 7.72 (s, 4H, H<sub>pyrrole</sub>), 7.69 (d, 4H, J=5.96 Hz, H<sub>β</sub>), 2.44 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>)

IR (KBr) : 2023, 1914, 1884, 1720, 1611, 1515, 1437, 1399, 1309, 1226, 1040, 824, 766 cm<sup>-1</sup>

F : 188-195°C (decomp)



**S7** :  $[(\mathbf{A1Pt}dppp)_4]^{8+} \cdot 8OTf^-$

A une solution de  $dpppPt(OTf)_2$  (21.9 mg, 24  $\mu\text{mol}$ ) dans 12 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est ajouté le TTF **A1** (9.6 mg, 22  $\mu\text{mol}$ ). Le milieu réactionnel est agité pendant cinq jours à température ambiante et à l'abri de la lumière. Le solide en suspension est récupéré par filtration sur fritté N°4 et lavé par 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Obtention d'un solide orangé (9.3 mg, 1.7  $\mu\text{mol}$ ). Rendement 31%.

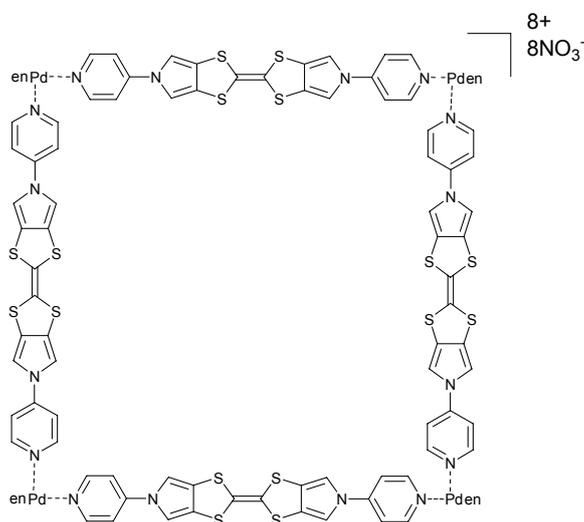
RMN- $^1\text{H}$  (acétone- $d_6$ ) : 8.75 (d, 16H,  $J=5.16$  Hz,  $H_\alpha$ ), 7.89 (m, 36 H,  $H_{\text{aro}}$ ), 7.44 (m, 60 H,  $H_{\text{aro}}+H_{\text{pyrrole}}$ ), 7.28 (d, 16H,  $J=5.16$  Hz,  $H_\beta$ ), 3.49 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 2.35 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ )

RMN- $^{31}\text{P}$  (acétone- $d_6$ ) : -13.4 ( $J_{\text{Pt-P}}=3049$  Hz)

RMN- $^{19}\text{F}$  (acétone- $d_6$ ) : -79.2

$\text{C}_{193}\text{H}_{152}\text{F}_{15}\text{N}_{16}\text{O}_{15}\text{P}_8\text{Pt}_4\text{S}_{21}$  : FTICR :  $[\mathbf{S7-3OTf}]^{3+}$  (calc.) : 1640.4075 ;  $[\mathbf{S7-3OTf}]^{3+}$  (tr.) : 1640.4002

F > 260°C



**S9** :  $[(\mathbf{A1Pden})_4]^{8+} \cdot 8NO_3^-$

Le TTF **A1** (10 mg, 23  $\mu\text{mol}$ ) et le complexe de Fujita  $\text{enPd}(\text{NO}_3)_2$  (6.7 mg, 23  $\mu\text{mol}$ ) sont mélangés dans 4 mL de  $\text{DMSO-}d_6$ . La formation du complexe est suivi par RMN- $^1\text{H}$ . Le carré se forme en quatre heure le composé **S9** n'est par isolé.

RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ) : 8.80 (d, 16H,  $J=6.36$  Hz,  $H_\alpha$ ), 7.78 (d, 16H,  $J=6.36$  Hz,  $H_\beta$ ), 7.75 (s, 16H,  $H_{\text{pyrrole}}$ ), 5.53 (s.e, 16H,  $\text{NH}_2$ ), 2.64 (s.e, 16H,  $\text{CH}_2$ )

# ANNEXES

ANNEXE 1 : électrochimie

ANNEXE 2 : RMN

ANNEXE 3 : Spectroscopie UV-Visible

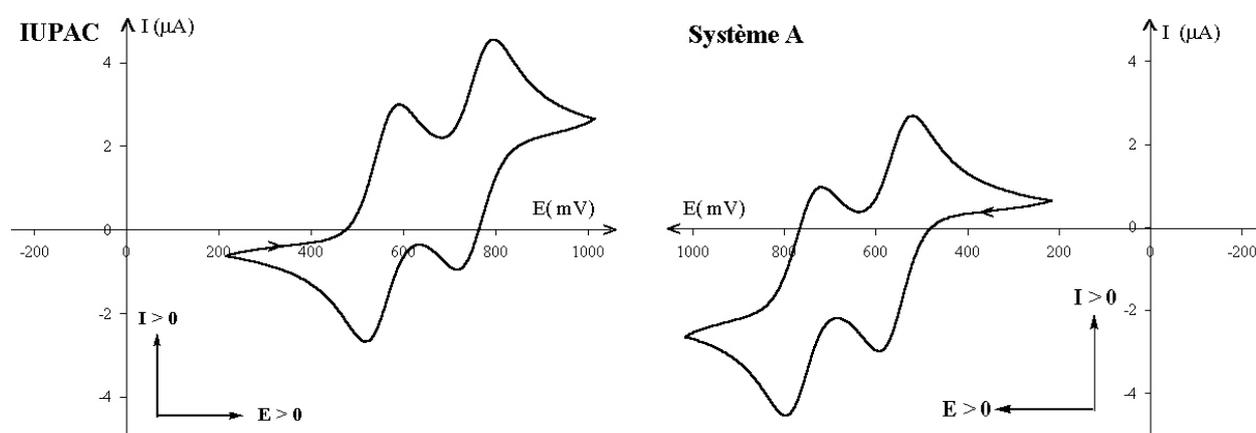
ANNEXE 4 : Electrocrystallisation

ANNEXE 5 : Données cristallographiques

# ANNEXE 1 : Electrochimie

## Rappel :

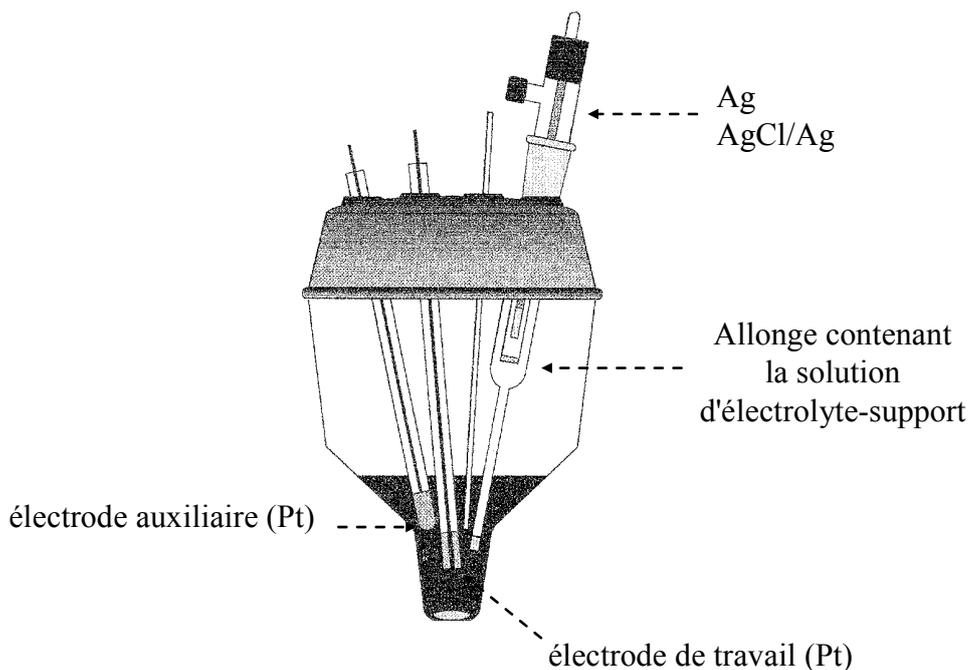
Selon les conventions de l'IUPAC, un processus anodique correspond à un courant positif et l'axe des potentiels est orienté positivement de gauche à droite. Les conventions appliquées par les américains sont différentes (Système A) puisqu'un processus anodique est associé à un courant négatif et l'axe des potentiels est dirigé positivement de droite à gauche.



## Principe :

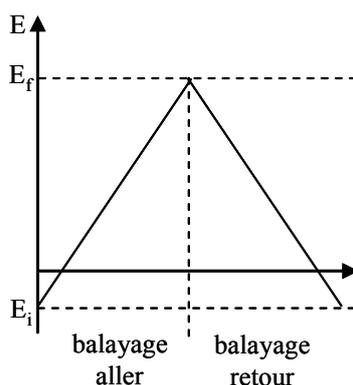
La voltammétrie cyclique consiste à enregistrer les courbes intensité-potential  $i=f(E)$  donnant l'intensité du courant d'électrolyse  $i$  en fonction du potentiel  $E$  appliqué à une électrode de travail fixe inattaquable (en général en platine). La cellule d'électrolyse que nous avons utilisée comporte trois électrodes (Figure 1) :

- une électrode de travail (disque de platine de section connue) sur laquelle s'effectuent les réactions d'oxydation ou de réduction,
- une électrode auxiliaire (fil de platine) permettant de fermer le circuit d'électrolyse,
- une électrode de référence (une électrode  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  ou un fil d'argent) par rapport à laquelle est mesuré le potentiel de l'électrode de travail.



Le composé à analyser ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M) est dissous dans un milieu contenant un solvant et un électrolyse support ( $10^{-1}$  M) de très grande pureté. Ce dernier sert à conduire le courant dans la solution électrolytique ; le solvant quant à lui, devra dissoudre l'électrolyte support et le composé à analyser.

Après dégazage soigné de la solution à l'aide d'azote ou d'argon, on enregistre la courbe  $i=f(E)$ . Le balayage des potentiels est effectué, à l'aller, entre une tension initiale  $E_i$  et une tension finale  $E_f$  et, au retour entre  $E_f$  et  $E_i$ .



L'électrode de travail est fixe et aucune agitation n'a lieu dans la cellule. L'apport des espèces électroactives vers l'électrode de travail ne se fait que par diffusion. Dans ces conditions, la courbe  $i=f(E)$  présente un pic de courant dû au fait que l'état stationnaire n'est pas atteint immédiatement à l'électrode.

### Différents régimes en voltammétrie cyclique :

En **régime de diffusion** (cas standard), la valeur du courant de pic ( $i_p$ ) est donnée par l'équation de Sevcik-Randles (Equation 1).

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

avec  $i_p$  : courant de pic  
 $A$  : surface de l'électrode  
 $n$  : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode  
 $D$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive  
 $C$  : concentration de l'espèce électroactive  
 $v$  : vitesse de balayage

Donc, pour une électrode et une espèce électroactive à une concentration donnée, on a :

$$i_p = k \cdot v^{1/2}$$

En **régime de couche mince**, la valeur du courant  $i_p$  est donnée par :

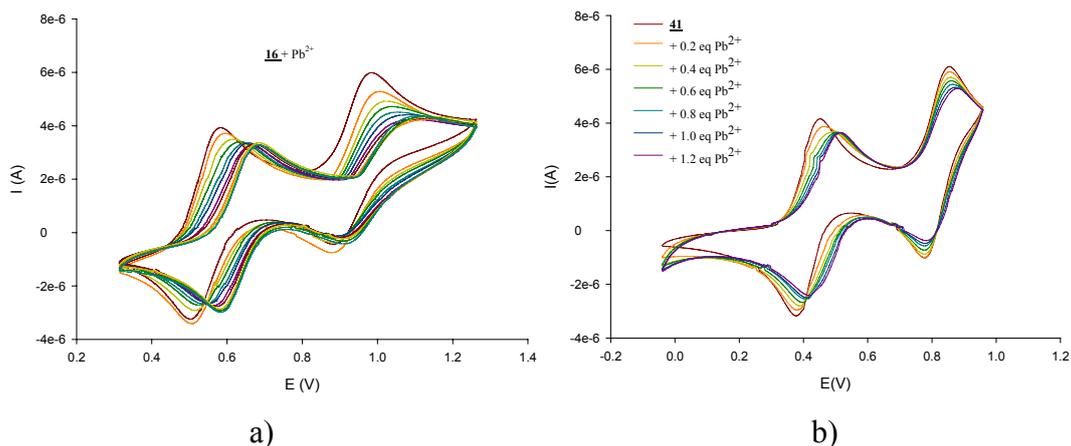
$$i_p = (9.39 \cdot 10^5) \cdot n^2 \cdot V \cdot C \cdot v$$

avec  $i_p$  : courant de pic  
 $n$  : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode  
 $V$  : volume de la couche  
 $C$  : concentration de l'espèce électroactive  
 $v$  : vitesse de balayage

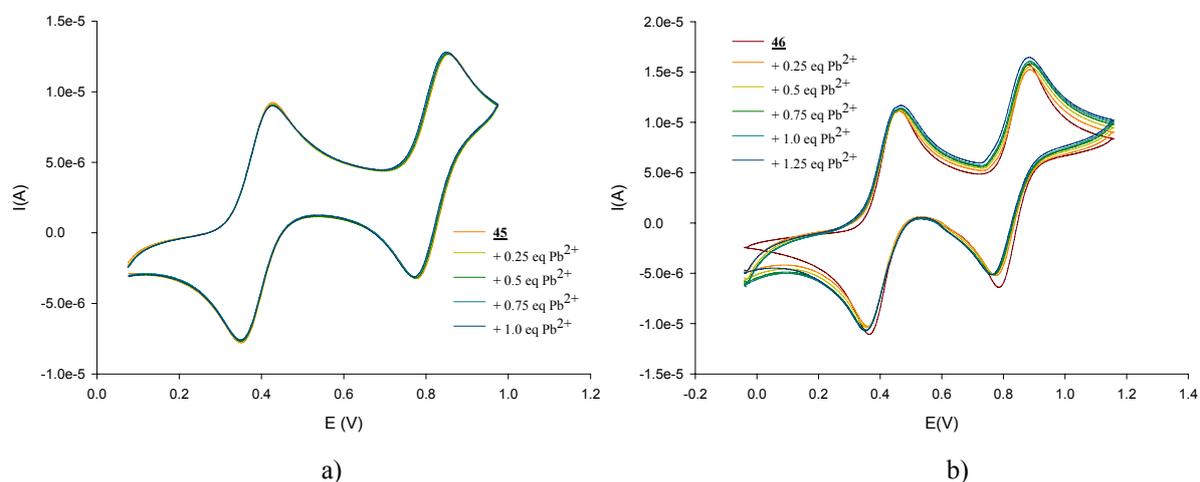
Donc, dans ce cas, on a :

$$i_p = k \cdot v$$

La voltammétrie en couche mince est une technique qui permet de s'affranchir des problèmes liés à la diffusion des espèces en solution aux abords de l'électrode, et de réaliser des mesures coulométriques. Le principe consiste à limiter le volume de solution au voisinage de la surface active de l'électrode de travail, de telle sorte que tout apport de matière par diffusion dans le volume concerné soit rendu négligeable par rapport à la quantité de soluté contenue dans ce volume. Cette caractéristique implique que l'épaisseur de la couche soit très petite par rapport à la surface active de l'électrode de façon à ce que toute la matière électroactive subisse le transfert de charge au cours du premier balayage. Pour parvenir à ce résultat, une demi-bille de verre polie est mise en contact avec l'électrode de travail ce qui crée un film de faible épaisseur. L'électrode de travail est fixe et aucune agitation n'a lieu dans la cellule. L'apport des espèces électroactives vers l'électrode de travail ne se fait que par diffusion. Dans ces conditions, la courbe  $i=f(E)$  présente un pic de courant dû au fait que l'état stationnaire n'est pas atteint immédiatement à l'électrode.



**Figure 92** a) voltammogramme de **16** ( $1.10^{-3}$  M) +  $Pb^{2+}$  (0 à 2.2 eq  $Pb^{2+}$ ),  $CH_2Cl_2/CH_3CN$  (1:1),  $v = 70$  mV/s,  $NBu_4BF_4$  ( $10^{-1}$  mol/L), vs Ag/AgCl, Pt ; b) voltammogramme de **41** ( $7.6.10^{-4}$  M) +  $Pb^{2+}$ ,  $CH_2Cl_2/CH_3CN$  (1/1),  $v = 100$  mV.s $^{-1}$ ,  $NBu_4BF_4$  ( $10^{-1}$  M), vs AgCl/Ag, Pt



**Figure 93** a) voltammogramme de **45** ( $1.4.10^{-3}$  M) +  $Pb^{2+}$ ,  $CH_2Cl_2/CH_3CN$  (1 :1),  $v = 100$  mV/s,  $NBu_4PF_6$  ( $10^{-1}$  mol/L), vs Ag/AgCl, Pt ; b) voltammogramme de **46** ( $2.10^{-3}$  M dans  $CH_2Cl_2/CH_3CN$ , 1/1) +  $Pb^{2+}$ ,  $v=100$  mV.s $^{-1}$ ,  $NBu_4PF_6$  ( $10^{-1}$  M), vs AgCl/Ag, Pt

## ANNEXE 2 : RMN-<sup>1</sup>H

Outre les informations structurales (comme la topologie du complexe formé), la RMN permet d'accéder à la constante de stabilité d'un complexe, quand les espèces sont en échange rapide par rapport à la fréquence d'observation, et quand il y a une variation du déplacement chimique du noyau approprié (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, ...) après formation du complexe.

Le programme EQNMR développé par le professeur Hynes de l'université de Galway (mettre renvoi), permet d'évaluer les constantes d'équilibre à partir des variations de déplacement chimique du ligand, celles-ci étant fonction de la quantité du complexe formé. Ce programme peut être utilisé si toutes les espèces formées sont en équilibre rapide dans les conditions expérimentales (fréquence d'observation du proton 500.13 MHz).

Considérons l'équilibre chimique classique où M est le cation complexé par le ligand L :



$$\text{avec } [L_m M_n] = K_{mn} [L]^m [M]^n$$

Le déplacement chimique sera donné par l'équation ... où  $\delta_{calc}$  correspond à une valeur moyenne du déplacement chimique en fonction des quantités de cation ajoutées :

$$\delta_{calc} = \sum_{m=1}^{m=i} \sum_{n=0}^{n=j} \frac{\delta_{mn} m [L_m M_n]}{[L]_0}$$

La substitution de  $[L_m M_n]$  donne l'équation 2, avec  $[L]$  la concentration en ligand libre non complexé, et  $[M]$  la concentration en cation ajoutée :

$$\delta_{calc} = \sum_{m=1}^{m=i} \sum_{n=0}^{n=j} \frac{\delta_{mn} K_{mn} m [L_m M_n]}{[L]_0}$$

Ensuite, par itération mathématique des variations des déplacements chimiques en fonction de la concentration en cation ajouté et de la concentration initiale de la cage TTF, le programme EQNMR évalue la constante de complexation  $K_{mn}$ .

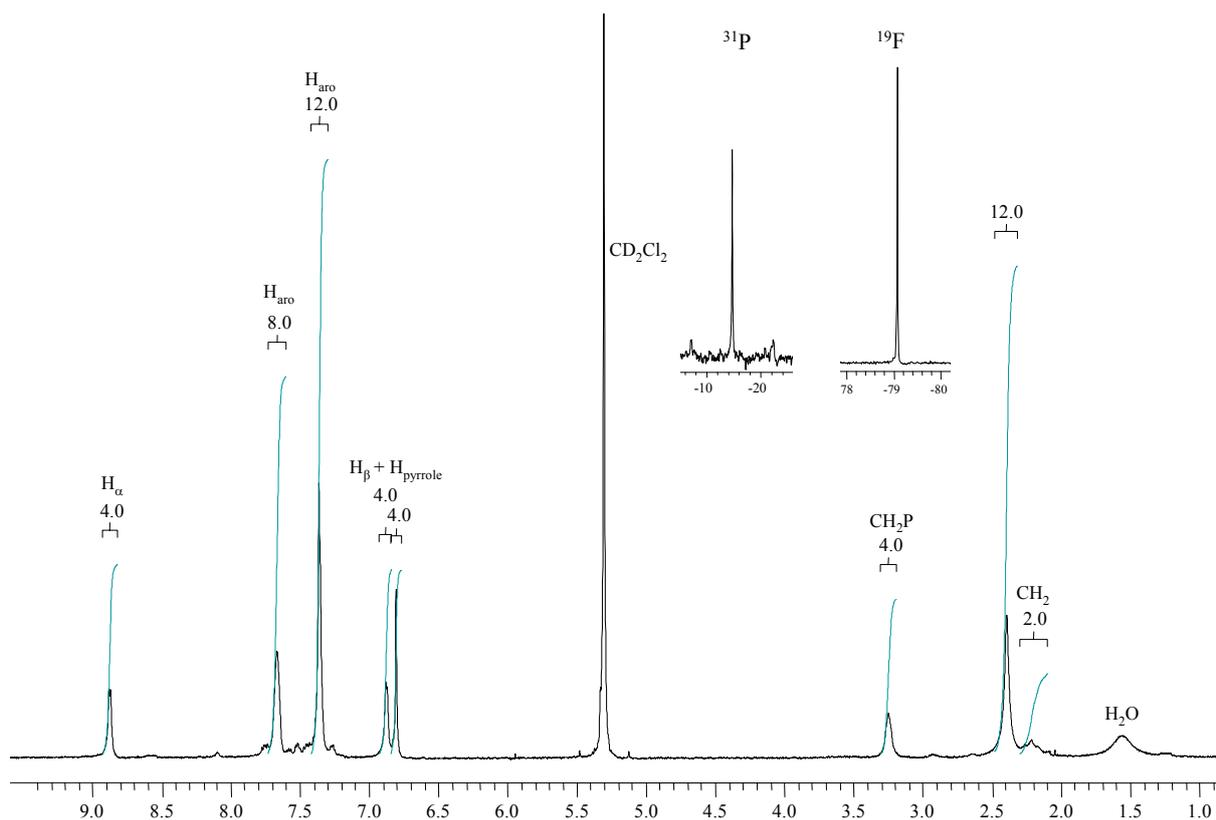


Figure 94 spectres RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  et  $^{19}\text{F}$  de **S1** ( $5.10^{-3}$  M) dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

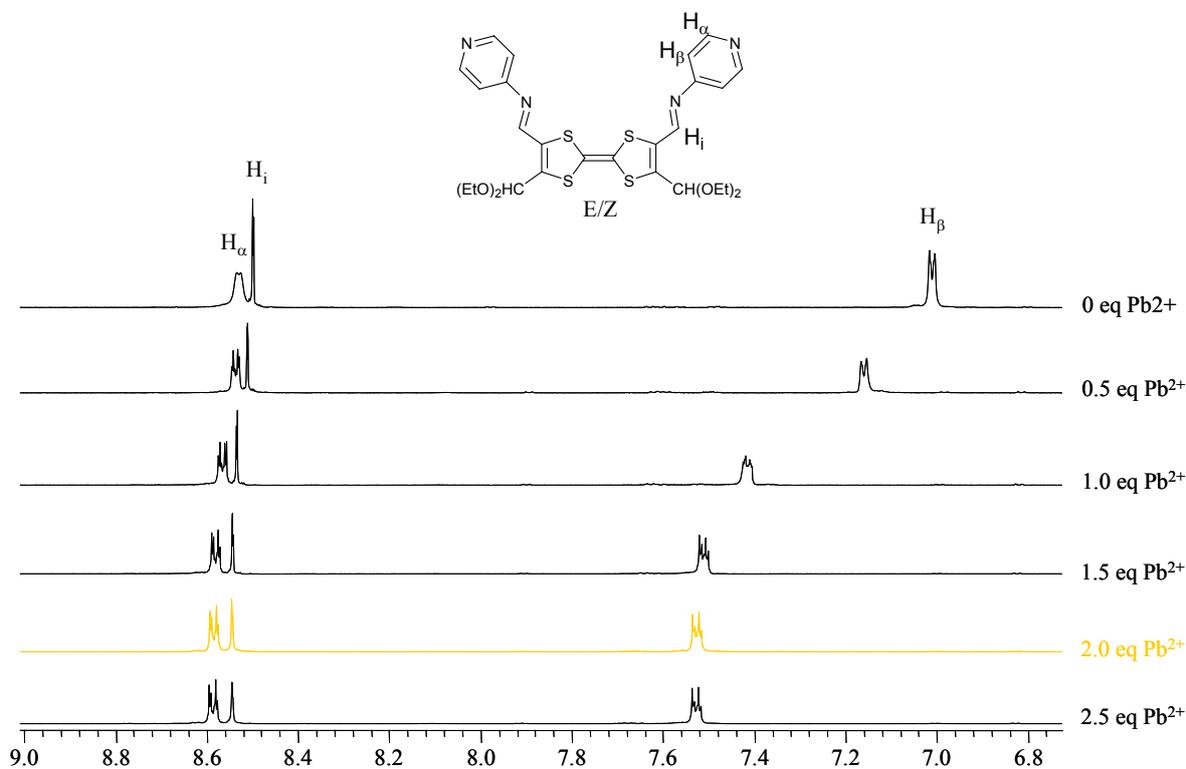
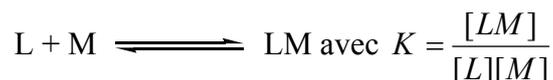


Figure 95 spectres RMN- $^1\text{H}$  de **16**,  $\delta(\text{ppm})=6.8-9.0$ , ( $1.2.10^{-2}$  M dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ , 1/1) +  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\log K=3.16$  (par EQNMR)

## ANNEXE 3 : spectroscopie UV-Visible

Tout comme la RMN, la spectroscopie UV-Visible peut-être utilisée comme méthode d'étude pour le phénomène de complexation, si le ligand absorbe différemment à l'état libre ou complexé. Ainsi la variation des absorbances observée sur le spectre électronique permet de déterminer la stoechiométrie du complexe ainsi que sa constante de stabilité.

Considérons l'équilibre chimique où le complexe formé est de stoechiométrie 1/1 :



En l'absence de cation métallique (M), l'absorbance ( $A_0$ ) est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A_0 = \varepsilon_L \ell [L]_0$$

Après addition d'un cation, en considérant qu'il n'absorbe pas dans le domaine de longueur d'onde utilisé, l'absorbance (A) peut s'écrire :

$$A_0 = \varepsilon_L \ell [L] + \varepsilon_{LM} \ell [LM] \text{ avec } [L] = [L]_0 - [LM]$$

$$\text{Alors } A = \varepsilon_L \ell [L]_0 + \varepsilon_{LM} \ell [LM] - \varepsilon_L \ell [LM]$$

$$A = \varepsilon_L \ell [L]_0 + (\varepsilon_{LM} - \varepsilon_L) \ell [LM] \text{ et } A - A_0 = (\varepsilon_{LM} - \varepsilon_L) \ell [LM]$$

On note  $\varepsilon_{LM} - \varepsilon_L = \Delta\varepsilon$  et  $A - A_0 = \Delta A$ , et avec  $[LM] = K[L][M]$ , on obtient :

$$\Delta A = K \Delta\varepsilon \ell [L][M]$$

### Équation 2

A partir des équations,  $[L] = [L]_0 - [LM]$  et de la constante K, on peut exprimer [L] :

$$[L] = \frac{[L]_0}{1 + K[M]}$$

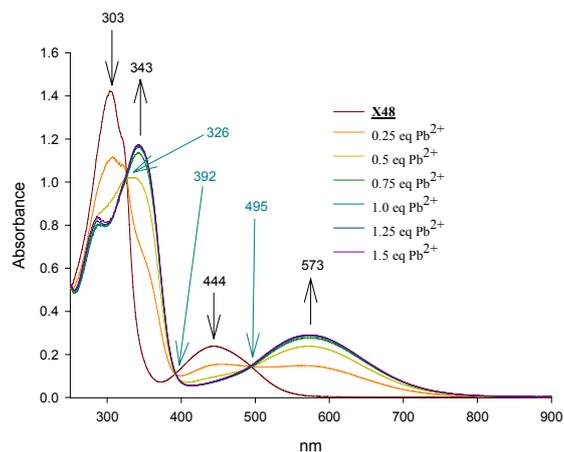
### Équation 3

La combinaison des équations 1 et 2 donne alors :  $\frac{[\Delta A]}{\ell} = \frac{K \Delta\varepsilon [L]_0 [M]}{1 + K[M]}$

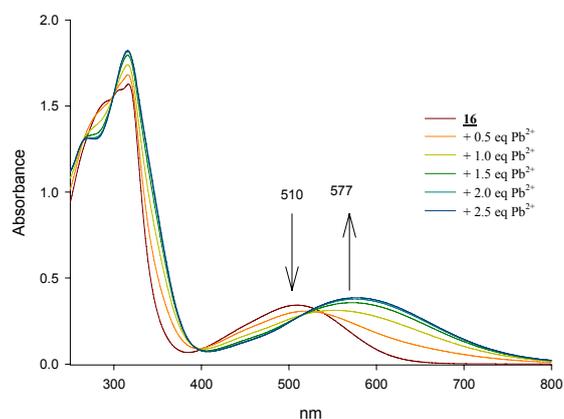
L'inverse de cette expression permet d'obtenir l'équation de Benesi-Hildebrand (mettre ref) :

$$\frac{\ell}{\Delta A} = \frac{1}{K \Delta\varepsilon [L]_0} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{1}{[L]_0 \Delta\varepsilon}$$

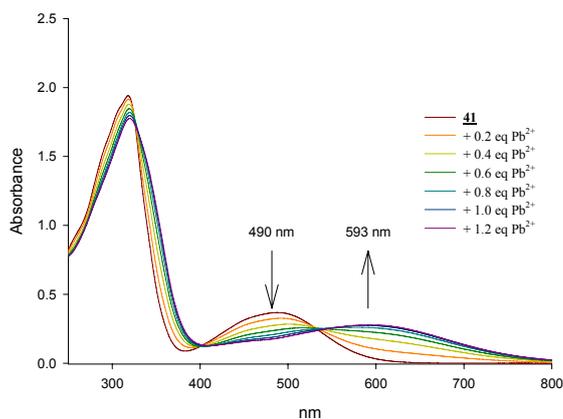
Ainsi, si en traçant la courbe  $\frac{\ell}{\Delta A} = f\left(\frac{1}{[M]}\right)$ , on obtient une droite (d'équation  $y = ax + b$ ) le complexe est alors de stoechiométrie 1/1, et par régression linéaire on détermine sur le graphe les valeurs des paramètres  $\Delta\varepsilon$  et la constante de complexation K.



**Figure 96** spectre UV-visible de **X48** (5.10<sup>-5</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, 1/1) + Pb<sup>2+</sup> (log K=4.2, méthode de Benesi-Hildebrand)



**Figure 97** spectre UV-visible de **16** (5.10<sup>-5</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, 1/1) + Pb<sup>2+</sup> (log K=3.5, méthode de Benesi-Hildebrand)



**Figure 98** spectre UV-visible de **41** (5.10<sup>-5</sup> M, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, 1/1) + Pb<sup>2+</sup> (log K=3.4, méthode de Benesi-Hildebrand)

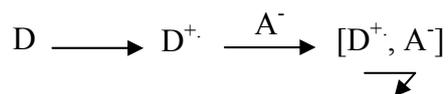
## ANNEXE 4 : Electrocrystallisation<sup>164</sup>

L'électrocrystallisation est une technique permettant de synthétiser des monocristaux de sels d'ions radicaux qu'ils soient isolants, conducteurs ou bien encore supraconducteurs.

### Principe :

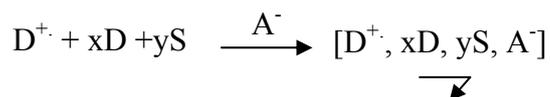
Le principe consiste à appliquer un courant faible entre deux électrodes afin d'oxyder ou de réduire un précurseur moléculaire électroactif en espèce ionique radicalaire stable. Cette espèce ionique générée à l'électrode de travail peut si les conditions sont favorables précipiter ou cristalliser avec un contre-ion issu de l'électrolyte support. C'est aussi finalement une méthode pour isoler et cristalliser des radicaux.

Le schéma 1 illustre le cas où l'espèce électroactive D est un donneur d'électrons comme par exemple un dérivé du TTF. D est oxydé à l'anode en radical cation  $D^{\cdot+}$  et  $A^-$  est le contre-anion provenant de l'électrolyte support. Le sel de cations radicaux formé possède dans ce cas une stoechiométrie 1/1.



### **schéma 98**

Le radical formé  $D^{\cdot+}$  peut également cristalliser avec des molécules de donneur neutre D et dans ce cas, le sel formé est à valence mixte. Des molécules de solvant sont aussi susceptibles de cocrystalliser (schéma 2)



### **schéma 99**

Cette technique présente plusieurs avantages : la simplicité de mise en œuvre, la reproductibilité et l'obtention de monocristaux de grande qualité et de haute pureté. L'inconvénient principal est qu'il faut cerner les conditions de cristallisation pour chaque expérience en jouant sur un certain nombre de paramètres (solvant, densité de courant, température, concentration, contre ion)

### Technique :

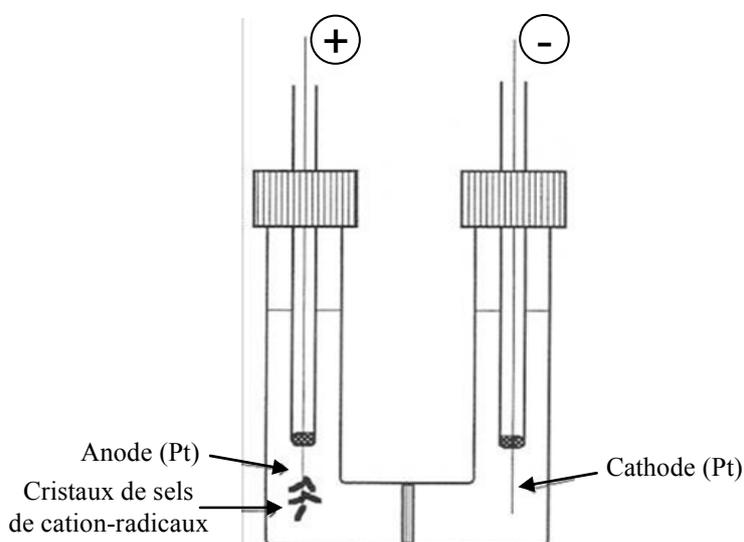
- le matériel :
  - la cellule

---

<sup>164</sup> P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigué, J. C. P. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3005

Une cellule d'électrocrystallisation (schéma 3) classique est constituée par un tube de verre en forme de U (contenance  $\approx 15$  mL). Un verre fritté sépare les deux compartiments anodique et cathodique. L'ensemble de la cellule contient la solution du sel de fond, le compartiment de travail contient en plus l'espèce électroactive. Le verre fritté évite la diffusion de l'espèce électroactive dans les deux compartiments et surtout empêche la diffusion des espèces réduites (oxydées) à la cathode (anode) qui pourraient polluer le sel.

L'utilisation de cellules extrêmement propres est également une chose primordiale. Leurs nettoyages sont réalisés en plongeant les cellules dans des bains successifs d'un mélange ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ) puis dans un bain d'eau. Elles sont, par la suite lavées successivement à l'eau, à l'éthanol, au méthanol et enfin à l'acétone.



**schéma 100**

- les électrodes

Elles sont constituées par un fil de platine de 1 mm de diamètre et de 2 cm de longueur. La surface des électrodes doit être extrêmement propre car elle est le siège de la cristallisation. Les électrodes sont nettoyées mécaniquement à l'aide de papier de verre puis électrochimiquement par électrolyse d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Les impuretés sont ainsi décrochées par dégagement gazeux alternativement de  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  à la surface de l'électrode.

- les précurseurs

Les molécules électroactives, ainsi que le sel de fond doivent être d'une très grande pureté puisque cette dernière détermine la pureté des cristaux et joue également sur la reproductibilité des expériences. La purification des précurseurs se fait par recristallisation ou par sublimation lorsque cela est possible.

### **Paramètres :**

- le solvant

L'électrolyte support et la molécule électroactive doivent être suffisamment solubles dans le solvant choisi. Par contre, le sel formé devra y être insoluble. L'emploi de mélange de solvants est parfois nécessaire. Le choix du solvant est important car selon celui-ci on peut obtenir différents polymorphes et même différentes stoechiométries. Les solvants utilisés sont tout d'abord séchés sur une colonne d'alumine basique ou neutre (solvants halogénés) puis une fois les précurseurs solubilisés, dégazés par un flux d'argon.

- la densité de courant

Deux modes d'électrocristallisation existent : le mode galvanostatique (intensité contrôlée) et le mode potentiostatique (potentiel contrôlé). Lors de nos tentatives d'obtention de cristaux nous avons travaillé sous intensité contrôlée car dans ce cas le nombre d'électrons délivrés à l'électrode de travail est constant et dans le nombre de radicaux formés aussi. Par conséquent, la vitesse de croissance cristalline est constante et permet l'obtention de cristaux de meilleure qualité. Les intensités appliquées sont généralement de l'ordre du  $\mu\text{A}$  pour des densités de courant du  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

- la température

C'est un facteur essentiel, elle permet de contrôler la vitesse de cristallisation du sel formé. Le produit de solubilité est une fonction thermodynamique de la température, plus elle est élevée et plus la solubilité du sel augmente. Ainsi, la croissance des cristaux est plus lente à plus haute température. Une précipitation lente favorise la cristallisation et permet aussi d'obtenir des cristaux de plus grande taille. Du point de vue pratique, les cellules sont placées dans des bains thermostatés dont les températures sont généralement comprises entre 20 et 45°C.

- la concentration

Les espèces électroactives sont généralement à des concentrations comprises entre  $10^{-4}$  M et  $10^{-3}$  M. Le sel de fond quant à lui est en excès ( $10^{-1}$  M) car en plus d'apporter un contre-ion, il doit assurer la conductivité ionique dans la cellule.

### Conditions expérimentales appliquées lors des tentatives d'électrocristallisation :

Composé **A4** :

Donneur	<b>A4</b>	6 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	DMF (HPLC) séché sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité vert

Donneur	<b>A4</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>3</sub> CN (HPLC) séché sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		21 jours
Résultat		précipité noir

Donneur	<b>A4</b> /EDT	10/6 mg
Anion	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Re <sub>6</sub> Se <sub>8</sub> (CN) <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	DMF/CH <sub>3</sub> CN ; 4/3 (HPLC) séchés sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		40°C
Durée		2 mois
Résultat		<b>A4</b> précipite

Composé **S1** :

Donneur	<b>S1</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HPLC) séché sur alumine neutre	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité marron

Donneur	<b>S1</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>3</sub> CN (HPLC) séché sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité marron

Composé **S2** :

Donneur	<b>S2</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HPLC) séché sur alumine neutre	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité noir

Donneur	<b>S2</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>3</sub> CN (HPLC) séché sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité noir

Composé **S3** :

Donneur	<b>S3</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HPLC) séché sur alumine neutre	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité marron

Donneur	<b>S3</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>3</sub> CN (HPLC) séché sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		précipité marron

Composé **S7** :

Donneur	<b>S7</b>	5 mg
Anion	NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	20 mg
Solvant	CH <sub>3</sub> CN (HPLC) séché sur alumine basique	12 mL
Intensité du courant appliqué		0.5 μA
Température		20°C
Durée		1 mois
Résultat		précipité noir

# ANNEXE 5 : Données cristallographiques

Composé **12b** :

Empirical formula	$C_{14}H_{18}N_2O_2S_3$
Formula weight	342.48
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 9.0900(10) Å    alpha = 90 deg. b = 18.974(2) Å    beta = 104.970(10) deg. c = 10.2690(10) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1711.0(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.330 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.438 mm <sup>-1</sup>
F(000)	720
Crystal size	0.46 x 0.38 x 0.31 mm
Theta range for data collection	2.32 to 25.97 deg.
Limiting indices	-11<=h<=10, -23<=k<=23, -12<=l<=12
Reflections collected / unique	13316 / 3335 [R(int) = 0.0468]
Completeness to theta = 25.97	99.2 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.8902 and 0.8470
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3335 / 0 / 224
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.862
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0818
R indices (all data)	R1 = 0.0714, wR2 = 0.0919
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.155 e.Å <sup>-3</sup>

**Tableau 26** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **12b**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	0.2511(3)	-0.04881(13)	0.4674(2)	0.0688(6)
C(02)	0.3565(2)	0.01738(12)	0.2899(2)	0.0610(5)
C(03)	0.4126(2)	-0.04760(12)	0.2928(2)	0.0607(6)
C(04)	0.5278(3)	-0.07329(14)	0.2201(3)	0.0704(6)
C(05)	0.4210(2)	-0.18050(12)	0.0937(2)	0.0594(5)
C(06)	0.4345(3)	-0.25244(14)	0.0722(2)	0.0687(6)
C(07)	0.3329(3)	-0.28501(16)	-0.0309(3)	0.0796(7)
C(08)	0.2047(3)	-0.18371(18)	-0.0952(3)	0.0809(7)
C(09)	0.3011(3)	-0.14557(15)	0.0054(2)	0.0694(6)
C(10)	0.3913(4)	0.07760(14)	0.2056(3)	0.0757(7)
C(11)	0.1670(3)	0.0687(2)	0.0266(3)	0.1085(10)
C(12)	0.1130(4)	0.0662(2)	-0.1208(3)	0.1253(12)
C(13)	0.3919(8)	0.2029(2)	0.2076(5)	0.211(3)
C(14)	0.4554(7)	0.2463(3)	0.2967(5)	0.195(3)
N(01)	0.5232(2)	-0.14802(12)	0.1964(2)	0.0734(6)
N(02)	0.2161(3)	-0.25256(13)	-0.1163(2)	0.0836(6)
O(01)	0.32935(19)	0.06781(9)	0.06725(17)	0.0777(5)
O(02)	0.3405(3)	0.13811(10)	0.2552(2)	0.1188(8)
S(01)	0.16810(9)	-0.07041(5)	0.58691(8)	0.0993(3)
S(02)	0.23979(7)	0.03386(3)	0.39706(6)	0.0721(2)
S(03)	0.36007(8)	-0.10648(3)	0.40193(6)	0.0743(2)
H(01)	0.583(3)	-0.1754(15)	0.249(3)	0.086(9)
H(04A)	0.509(3)	-0.0510(12)	0.137(3)	0.076(8)
H(04B)	0.626(3)	-0.0631(13)	0.274(3)	0.082(8)

H(06)	0.513(3)	-0.2799(13)	0.127(2)	0.076(7)
H(07)	0.343(3)	-0.3334(15)	-0.048(2)	0.084(8)
H(08)	0.129(3)	-0.1575(14)	-0.155(3)	0.087(8)
H(09)	0.286(3)	-0.0991(13)	0.011(2)	0.072(7)
H(10)	0.502(3)	0.0794(13)	0.211(2)	0.087(8)
H(11A)	0.1297	0.1112	0.0597	0.130
H(11B)	0.1274	0.0285	0.0651	0.130
H(12A)	0.1512	0.1063	-0.1587	0.188
H(12B)	0.0037	0.0668	-0.1469	0.188
H(12C)	0.1489	0.0237	-0.1533	0.188
H(13A)	0.4627	0.1911	0.1546	0.253
H(13B)	0.3049	0.2258	0.1478	0.253
H(14A)	0.3967	0.2510	0.3617	0.292
H(14B)	0.4621	0.2913	0.2557	0.292
H(14C)	0.5558	0.2300	0.3407	0.292

**Tableau 27** Bond lengths [Å] for **12b**.

C(01)S(01)	1.650(2)	C(08)H(08)	0.94(3)
C(01)S(02)	1.719(2)	C(09)H(09)	0.90(2)
C(01)S(03)	1.725(3)	C(10)O(02)	1.383(3)
C(02)C(03)	1.331(3)	C(10)O(01)	1.399(3)
C(02)C(10)	1.516(3)	C(10)H(10)	1.00(3)
C(02)S(02)	1.743(2)	C(11)O(01)	1.427(3)
C(03)C(04)	1.515(3)	C(11)C(12)	1.466(4)
C(03)S(03)	1.734(2)	C(11)H(11A)	0.9700
C(04)N(01)	1.438(3)	C(11)H(11B)	0.9700
C(04)H(04A)	0.92(3)	C(12)H(12A)	0.9600
C(04)H(04B)	0.94(2)	C(12)H(12B)	0.9600
C(05)N(01)	1.360(3)	C(12)H(12C)	0.9600
C(05)C(09)	1.393(3)	C(13)C(14)	1.255(6)
C(05)C(06)	1.393(3)	C(13)O(02)	1.445(4)
C(06)C(07)	1.360(3)	C(13)H(13A)	0.9700
C(06)H(06)	0.95(2)	C(13)H(13B)	0.9700
C(07)N(02)	1.339(3)	C(14)H(14A)	0.9600
C(07)H(07)	0.94(3)	C(14)H(14B)	0.9600
C(08)N(02)	1.333(3)	C(14)H(14C)	0.9600
C(08)C(09)	1.375(4)	N(01)H(01)	0.84(3)

**Tableau 28** Bond angles [deg] for **12b**.

S(01)C(01)S(02)	123.36(15)	O(01)C(10)H(10)	101.5(14)
S(01)C(01)S(03)	123.47(15)	C(02)C(10)H(10)	110.5(15)
S(02)C(01)S(03)	113.16(13)	O(01)C(11)C(12)	110.3(3)
C(03)C(02)C(10)	125.2(2)	O(01)C(11)H(11A)	109.6000
C(03)C(02)S(02)	116.36(16)	C(12)C(11)H(11A)	109.6000
C(10)C(02)S(02)	118.44(18)	O(01)C(11)H(11B)	109.6000
C(02)C(03)C(04)	126.6(2)	C(12)C(11)H(11B)	109.6000
C(02)C(03)S(03)	116.31(17)	H(11A)C(11)H(11B)	108.1000
C(04)C(03)S(03)	116.86(18)	C(11)C(12)H(12A)	109.5000
N(01)C(04)C(03)	114.1(2)	C(11)C(12)H(12B)	109.5000
N(01)C(04)H(04A)	107.8(15)	H(12A)C(12)H(12B)	109.5000
C(03)C(04)H(04A)	108.5(14)	C(11)C(12)H(12C)	109.5000
N(01)C(04)H(04B)	106.4(15)	H(12A)C(12)H(12C)	109.5000
C(03)C(04)H(04B)	108.4(15)	H(12B)C(12)H(12C)	109.5000

**Tableau 29** Anisotropic displacement parameters for **12b**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2hk a^* b^* U12]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.0736(14)	0.0735(16)	0.0592(13)	-0.0043(11)	0.0171(11)	-0.0204(11)
C(02)	0.0707(13)	0.0566(14)	0.0584(12)	-0.0059(11)	0.0218(10)	-0.0125(10)
C(03)	0.0672(13)	0.0602(15)	0.0541(12)	-0.0075(10)	0.0144(10)	-0.0125(11)
C(04)	0.0777(17)	0.0680(17)	0.0659(16)	-0.0114(13)	0.0192(13)	-0.0031(13)
C(05)	0.0682(13)	0.0628(14)	0.0472(11)	-0.0008(10)	0.0147(10)	0.0043(11)
C(06)	0.0834(16)	0.0635(15)	0.0540(13)	0.0022(12)	0.0083(12)	0.0065(12)
C(07)	0.109(2)	0.0586(16)	0.0666(15)	0.0028(14)	0.0147(15)	-0.0103(15)
C(08)	0.0767(18)	0.096(2)	0.0614(15)	0.0065(15)	0.0016(13)	0.0065(15)
C(09)	0.0814(16)	0.0652(17)	0.0579(13)	0.0018(13)	0.0112(12)	0.0124(13)
C(10)	0.099(2)	0.0622(16)	0.0734(16)	0.0007(13)	0.0353(15)	-0.0106(13)
C(11)	0.0822(19)	0.148(3)	0.098(2)	0.020(2)	0.0291(17)	0.0024(18)
C(12)	0.098(2)	0.171(4)	0.102(2)	0.029(2)	0.0191(19)	0.005(2)
C(13)	0.437(9)	0.073(3)	0.164(4)	-0.014(3)	0.154(5)	-0.078(4)
C(14)	0.295(7)	0.117(4)	0.217(6)	-0.023(4)	0.149(5)	-0.077(4)
N(01)	0.0807(14)	0.0677(14)	0.0611(12)	-0.0083(11)	-0.0008(10)	0.0106(11)
N(02)	0.0926(15)	0.0786(16)	0.0697(13)	0.0001(12)	0.0033(12)	-0.0159(12)
O(01)	0.0809(11)	0.0856(12)	0.0714(11)	0.0096(9)	0.0287(9)	0.0001(9)
O(02)	0.216(2)	0.0529(11)	0.1141(16)	0.0007(10)	0.0898(16)	-0.0113(13)
S(01)	0.1112(6)	0.1143(6)	0.0843(5)	0.0077(4)	0.0469(4)	-0.0275(5)
S(02)	0.0857(4)	0.0659(4)	0.0731(4)	-0.0046(3)	0.0356(3)	-0.0066(3)
S(03)	0.0960(4)	0.0597(4)	0.0689(4)	0.0013(3)	0.0245(3)	-0.0099(3)

**Composé 13b :**

Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	250.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21
Unit cell dimensions	a = 3.8595(7) Å alpha = 90 deg. b = 10.7020(10) Å beta = 98.03(2) deg. c = 12.760(2) Å gamma = 90 deg.
Volume	521.88(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.593 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.672 mm <sup>-1</sup>
F(000)	256
Crystal size	0.50 x 0.13 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.49 to 26.04 deg.
Limiting indices	-4<=h<=4, -13<=k<=13, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	4085 / 1905 [R(int) = 0.0280]
Completeness to theta = 26.04	95.1 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9375 and 0.8673
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1905 / 1 / 160
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0794
R indices (all data)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0811
Absolute structure parameter	-0.01(11)
Largest diff. peak and hole	0.183 and -0.197 e.Å <sup>-3</sup>

**Tableau 30** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **13b**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	0.3871(10)	-0.0554(3)	0.1325(3)	0.0405(9)
C(02)	0.2246(10)	0.1770(3)	0.1637(3)	0.0342(8)
C(03)	0.3922(9)	0.1323(3)	0.2631(3)	0.0344(7)
C(04)	0.1261(10)	0.2981(3)	0.1765(3)	0.0367(7)
C(05)	0.3912(10)	0.2269(3)	0.3338(3)	0.0362(8)
C(06)	0.1522(10)	0.4419(3)	0.3294(3)	0.0359(8)
C(07)	0.1366(12)	0.5522(4)	0.2738(3)	0.0461(9)
C(08)	0.0615(13)	0.6610(4)	0.3244(4)	0.0531(11)
C(09)	0.0896(10)	0.4443(3)	0.4341(3)	0.0391(8)
C(10)	0.0142(12)	0.5585(4)	0.4764(3)	0.0474(10)
N(01)	0.2292(8)	0.3279(2)	0.2813(2)	0.0340(6)
N(02)	-0.0014(10)	0.6665(3)	0.4240(3)	0.0516(9)
S(01)	0.4370(3)	-0.19279(9)	0.08123(8)	0.0519(3)
S(02)	0.1829(3)	0.06969(8)	0.06050(6)	0.0427(2)
S(03)	0.5361(2)	-0.02185(8)	0.26531(7)	0.0398(2)
H(04)	-0.013(10)	0.356(3)	0.138(3)	0.036(10)
H(05)	0.462(11)	0.229(4)	0.400(3)	0.050(12)
H(07)	0.170(10)	0.553(4)	0.199(3)	0.038(9)
H(08)	0.139(17)	0.716(5)	0.295(5)	0.09(2)
H(09)	0.068(13)	0.371(5)	0.465(4)	0.067(15)
H(10)	-0.081(15)	0.555(5)	0.528(4)	0.068(15)

Table 3. Anisotropic displacement parameters for jyb1331.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.0377(19)	0.043(2)	0.0415(19)	0.0004(15)	0.0095(17)	-0.0047(14)
C(02)	0.0394(19)	0.0354(18)	0.0281(16)	0.0023(13)	0.0051(14)	0.0000(14)
C(03)	0.0368(18)	0.0312(17)	0.0348(17)	0.0031(13)	0.0034(15)	-0.0035(14)
C(04)	0.044(2)	0.0360(17)	0.0298(16)	0.0004(14)	0.0029(14)	0.0040(16)
C(05)	0.045(2)	0.0322(17)	0.0307(17)	-0.0008(14)	0.0028(16)	0.0027(14)
C(06)	0.038(2)	0.0307(17)	0.0387(18)	-0.0013(14)	0.0033(16)	-0.0004(13)
C(07)	0.065(3)	0.0335(19)	0.0395(18)	-0.0005(16)	0.0075(18)	0.0042(18)
C(08)	0.074(3)	0.0277(19)	0.056(3)	0.0061(18)	0.003(2)	0.0037(19)
C(09)	0.043(2)	0.0341(18)	0.0387(18)	-0.0012(14)	0.0009(17)	-0.0004(15)
C(10)	0.054(3)	0.050(2)	0.0378(19)	-0.005(2)	0.0032(19)	0.004(2)
N(01)	0.0446(17)	0.0253(14)	0.0322(14)	-0.0009(11)	0.0059(12)	0.0004(11)
N(02)	0.065(2)	0.0385(19)	0.050(2)	-0.0096(14)	0.0052(18)	0.0067(15)
S(01)	0.0663(7)	0.0394(5)	0.0494(5)	-0.0108(4)	0.0060(5)	0.0074(5)
S(02)	0.0580(6)	0.0374(4)	0.0318(4)	-0.0023(4)	0.0034(4)	0.0041(4)
S(03)	0.0480(5)	0.0314(4)	0.0379(4)	-0.0017(4)	-0.0009(4)	0.0064(4)

**Tableau 31** Bond lengths [Å] for **13b**.

C(01)S(01)	1.632(4)	C(06)C(07)	1.375(5)
C(01)S(02)	1.748(4)	C(06)C(09)	1.391(5)
C(01)S(03)	1.749(4)	C(06)N(01)	1.415(4)
C(02)C(04)	1.366(5)	C(07)C(08)	1.381(6)
C(02)C(03)	1.424(4)	C(07)H(07)	0.98(4)
C(02)S(02)	1.738(3)	C(08)N(02)	1.328(6)
C(03)C(05)	1.356(5)	C(08)H(08)	0.78(6)
C(03)S(03)	1.739(3)	C(09)C(10)	1.384(6)
C(04)N(01)	1.378(4)	C(09)H(09)	0.89(5)
C(04)H(04)	0.91(4)	C(10)N(02)	1.332(5)
C(05)N(01)	1.375(4)	C(10)H(10)	0.79(5)
C(05)H(05)	0.85(4)		

**Tableau 32** Bond angles [deg] for **13b**.

S(01)C(01)S(02)	123.3(2)	C(07)C(06)N(01)	120.9(3)
S(01)C(01)S(03)	122.2(2)	C(09)C(06)N(01)	120.5(3)
S(02)C(01)S(03)	114.5(2)	C(06)C(07)C(08)	118.6(3)
C(04)C(02)C(03)	108.2(3)	C(06)C(07)H(07)	121(2)
C(04)C(02)S(02)	136.0(3)	C(08)C(07)H(07)	121(2)
C(03)C(02)S(02)	115.8(2)	N(02)C(08)C(07)	124.3(4)
C(05)C(03)C(02)	107.3(3)	N(02)C(08)H(08)	124(4)
C(05)C(03)S(03)	136.7(3)	C(07)C(08)H(08)	107(5)
C(02)C(03)S(03)	115.9(3)	C(10)C(09)C(06)	117.7(3)
C(02)C(04)N(01)	106.7(3)	C(10)C(09)H(09)	125(3)
C(02)C(04)H(04)	137(2)	C(06)C(09)H(09)	117(3)
N(01)C(04)H(04)	115(2)	N(02)C(10)C(09)	124.6(4)
C(03)C(05)N(01)	107.9(3)	N(02)C(10)H(10)	117(4)
C(03)C(05)H(05)	131(3)	C(09)C(10)H(10)	115(4)
N(01)C(05)H(05)	121(3)	C(05)N(01)C(04)	109.9(3)
C(07)C(06)C(09)	118.6(3)	C(05)N(01)C(06)	125.1(3)

Composé **13c** :

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Formula weight	274.37
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	a = 7.7320(4) Å    alpha = 90 deg. b = 11.8887(2) Å    beta = 90.796(4) deg. c = 12.5690(4) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1155.27(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.577 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.615 mm <sup>-1</sup>
F(000)	560
Crystal size	0.25 x 0.09 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.43 to 27.01 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -14<=k<=15, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	11685 / 2507 [R(int) = 0.1110]
Completeness to theta = 27.01	99.5 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9677 and 0.8908
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2507 / 2 / 178
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.065
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0561, wR2 = 0.1103
R indices (all data)	R1 = 0.1089, wR2 = 0.1262
Largest diff. peak and hole	0.436 and -0.510 e.Å <sup>-3</sup>

**Tableau 33** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **13c**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	0.0912(4)	0.1106(3)	0.3351(3)	0.0363(8)
C(02)	0.1531(4)	-0.0068(3)	0.1656(3)	0.0324(8)
C(03)	0.1979(4)	0.1059(3)	0.1403(3)	0.0314(8)
C(04)	0.2587(5)	0.1078(3)	0.0397(3)	0.0353(8)
C(05)	0.1863(5)	-0.0716(3)	0.0792(3)	0.0345(8)
C(06)	0.3017(4)	-0.0349(3)	-0.1021(3)	0.0296(7)
C(07)	0.2690(5)	-0.1435(3)	-0.1384(3)	0.0372(9)
C(08)	0.3182(5)	-0.1767(3)	-0.2394(3)	0.0370(8)
C(09)	0.3950(4)	-0.0981(3)	-0.3066(3)	0.0349(8)
C(10)	0.4289(5)	0.0119(3)	-0.2717(3)	0.0373(9)
C(11)	0.3831(5)	0.0409(3)	-0.1685(3)	0.0335(8)
C(12)	0.4427(5)	-0.1316(3)	-0.4132(4)	0.0448(10)
N(01)	0.2513(3)	-0.0016(2)	0.0011(2)	0.0292(6)
N(02)	0.4797(5)	-0.1590(3)	-0.4952(3)	0.0568(10)
S(01)	0.03442(16)	0.15362(9)	0.45352(8)	0.0532(3)
S(02)	0.07841(14)	-0.02913(8)	0.29393(8)	0.0435(3)
S(03)	0.16755(13)	0.20438(8)	0.24016(8)	0.0411(3)
H(04)	0.298(5)	0.172(4)	-0.002(3)	0.056(12)
H(05)	0.176(5)	-0.147(3)	0.075(3)	0.049(12)
H(07)	0.219(6)	-0.198(4)	-0.094(4)	0.071(14)
H(08)	0.304(5)	-0.2529(14)	-0.260(3)	0.054(12)
H(10)	0.478(4)	0.063(2)	-0.321(2)	0.028(9)
H(11)	0.403(5)	0.115(4)	-0.140(4)	0.065(13)

**Tableau 34** Anisotropic displacement parameters for **13c**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.038(2)	0.035(2)	0.035(2)	-0.0031(16)	-0.0011(16)	0.0006(15)
C(02)	0.039(2)	0.0314(18)	0.0273(18)	0.0023(14)	0.0040(15)	0.0020(15)
C(03)	0.037(2)	0.0289(18)	0.0283(18)	-0.0037(15)	0.0042(15)	0.0041(15)
C(04)	0.044(2)	0.0262(18)	0.036(2)	-0.0023(16)	0.0048(16)	-0.0019(16)
C(05)	0.047(2)	0.0276(19)	0.029(2)	0.0009(15)	0.0057(16)	-0.0038(16)
C(06)	0.0300(18)	0.0299(18)	0.0288(19)	0.0013(14)	-0.0015(14)	0.0017(14)
C(07)	0.048(2)	0.034(2)	0.0292(19)	0.0002(16)	0.0009(16)	-0.0013(17)
C(08)	0.047(2)	0.033(2)	0.032(2)	-0.0004(16)	0.0025(17)	-0.0071(16)
C(09)	0.037(2)	0.038(2)	0.0304(19)	-0.0083(15)	0.0024(15)	0.0021(16)
C(10)	0.040(2)	0.036(2)	0.036(2)	-0.0050(16)	0.0088(17)	-0.0053(16)
C(11)	0.040(2)	0.0292(19)	0.031(2)	-0.0031(15)	0.0035(16)	-0.0035(15)
C(12)	0.047(2)	0.037(2)	0.051(3)	-0.0006(19)	0.0049(19)	-0.0053(17)
N(01)	0.0369(16)	0.0265(15)	0.0242(15)	0.0004(11)	0.0022(12)	0.0008(11)
N(02)	0.081(3)	0.053(2)	0.037(2)	-0.0094(17)	0.0195(18)	-0.0053(19)
S(01)	0.0759(8)	0.0499(6)	0.0343(6)	-0.0075(5)	0.0138(5)	0.0046(5)
S(02)	0.0642(7)	0.0348(5)	0.0319(5)	-0.0003(4)	0.0138(5)	-0.0024(4)
S(03)	0.0561(6)	0.0309(5)	0.0366(6)	-0.0056(4)	0.0095(4)	-0.0014(4)

**Tableau 35** Bond lengths [Å] for **13c**.

C(01)S(01)	1.639(4)	C(06)C(07)	1.391(5)
C(01)S(03)	1.742(4)	C(06)N(01)	1.415(4)
C(01)S(02)	1.742(4)	C(07)C(08)	1.387(5)
C(02)C(05)	1.360(5)	C(07)H(07)	0.95(5)
C(02)C(03)	1.421(5)	C(08)C(09)	1.398(5)
C(02)S(02)	1.741(3)	C(08)H(08)	0.949(10)
C(03)C(04)	1.356(5)	C(09)C(10)	1.402(5)
C(03)S(03)	1.734(3)	C(09)C(12)	1.451(5)
C(04)N(01)	1.388(4)	C(10)C(11)	1.393(5)
C(04)H(04)	0.98(4)	C(10)H(10)	0.948(10)
C(05)N(01)	1.387(4)	C(11)H(11)	0.96(5)
C(05)H(05)	0.90(4)	C(12)N(02)	1.121(5)
C(06)C(11)	1.386(5)		

**Tableau 36** Bond angles [deg] for **13c**.

S(01)C(01)S(03)	121.3(2)	C(06)C(07)H(07)	121(3)
S(01)C(01)S(02)	123.5(2)	C(07)C(08)C(09)	119.1(3)
S(03)C(01)S(02)	115.1(2)	C(07)C(08)H(08)	119(3)
C(05)C(02)C(03)	107.8(3)	C(09)C(08)H(08)	121(3)
C(05)C(02)S(02)	136.3(3)	C(08)C(09)C(10)	120.9(3)
C(03)C(02)S(02)	115.9(2)	C(08)C(09)C(12)	119.3(3)
C(04)C(03)S(02)	108.2(3)	C(10)C(09)C(12)	119.8(3)
C(04)C(03)S(03)	135.8(3)	C(11)C(10)C(09)	118.3(3)
C(02)C(03)S(03)	116.0(2)	C(11)C(10)H(10)	124(2)
C(03)C(04)N(01)	107.3(3)	C(09)C(10)H(10)	118(2)
C(03)C(04)H(04)	129(2)	C(06)C(11)C(10)	121.5(3)
N(01)C(04)H(04)	124(2)	C(06)C(11)H(11)	117(3)
C(02)C(05)N(01)	107.4(3)	C(10)C(11)H(11)	122(3)
C(02)C(05)H(05)	127(3)	N(02)C(12)C(09)	179.1(4)
N(01)C(05)H(05)	126(3)	C(05)N(01)C(04)	109.2(3)
C(11)C(06)C(07)	119.2(3)	C(05)N(01)C(06)	126.0(3)
C(11)C(06)N(01)	120.2(3)	C(04)N(01)C(06)	124.9(3)
C(07)C(06)N(01)	120.7(3)	C(02)S(02)C(01)	96.40(17)
C(08)C(07)C(06)	120.9(3)	C(03)S(03)C(01)	96.56(17)
C(08)C(07)H(07)	118(3)		

Composé **13d** :  
 Empirical formula C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>BrNS<sub>3</sub>  
 Formula weight 328.26  
 Temperature 293(2) K  
 Wavelength 0.71073 Å  
 Crystal system, space group Orthorhombic, P 21 21 21  
 Unit cell dimensions a = 3.9292(3) Å alpha = 90 deg.  
 b = 9.9711(8) Å beta = 90 deg.  
 c = 30.306(2) Å gamma = 90 deg.  
 Volume 1187.34(15) Å<sup>3</sup>  
 Z, Calculated density 4, 1.836 Mg/m<sup>3</sup>  
 Absorption coefficient 3.957 mm<sup>-1</sup>  
 F(000) 648  
 Crystal size 0.54 x 0.19 x 0.04 mm  
 Theta range for data collection 2.15 to 25.94 deg.  
 Limiting indices -4<=h<=4, -10<=k<=12, -36<=l<=37  
 Reflections collected / unique 6921 / 2293 [R(int) = 0.0529]  
 Completeness to theta = 25.94 99.3 %  
 Absorption correction Gaussian  
 Max. and min. transmission 0.8583 and 0.4291  
 Refinement method Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>  
 Data / restraints / parameters 2293 / 0 / 169  
 Goodness-of-fit on F<sup>2</sup> 1.017  
 Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0361, wR2 = 0.0827  
 R indices (all data) R1 = 0.0578, wR2 = 0.0917  
 Absolute structure parameter -0.007(15)  
 Largest diff. peak and hole 0.314 and -0.417 e.Å<sup>-3</sup>

**Tableau 37** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **13d**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	1.2816(12)	-0.0136(5)	-0.30281(13)	0.0421(10)
C(02)	1.2996(12)	-0.0700(4)	-0.21927(14)	0.0343(10)
C(03)	1.1428(12)	0.0568(4)	-0.22250(14)	0.0354(10)
C(04)	1.3017(13)	-0.1072(5)	-0.17543(14)	0.0376(10)
C(05)	1.0515(14)	0.0965(5)	-0.18079(14)	0.0381(10)
C(06)	1.0679(12)	-0.0061(6)	-0.10653(12)	0.0401(10)
C(07)	1.0725(16)	0.1124(6)	-0.08231(15)	0.0477(12)
C(08)	0.9741(15)	0.1121(6)	-0.03888(16)	0.0499(13)
C(09)	0.8751(12)	-0.0061(6)	-0.01935(13)	0.0464(11)
C(10)	0.8719(15)	-0.1251(5)	-0.04258(16)	0.0489(13)
C(11)	0.9685(14)	-0.1254(5)	-0.08633(14)	0.0428(12)
Br(01)	0.73357(15)	-0.00501(7)	0.040985(14)	0.0641(2)
N(01)	1.1500(9)	-0.0037(4)	-0.15231(10)	0.0375(8)
S(01)	1.4338(3)	-0.14160(11)	-0.26858(3)	0.0390(3)
S(02)	1.0942(3)	0.12040(11)	-0.27540(3)	0.0394(3)
S(03)	1.3184(4)	-0.02069(17)	-0.35673(4)	0.0629(4)
H(04)	1.412(13)	-0.184(5)	-0.1637(13)	0.036(12)
H(05)	0.919(14)	0.171(5)	-0.1726(16)	0.052(14)
H(07)	1.138(17)	0.186(6)	-0.0961(17)	0.071(19)
H(08)	0.999(17)	0.190(7)	-0.022(2)	0.079(19)
H(10)	0.829(15)	-0.204(6)	-0.0277(18)	0.062(17)
H(11)	0.968(13)	-0.207(5)	-0.1038(14)	0.042(13)

**Tableau 38 Anisotropic displacement parameters for 13d.**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^* U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.039(2)	0.045(3)	0.042(2)	0.001(2)	0.0020(18)	-0.002(3)
C(02)	0.033(2)	0.031(2)	0.039(2)	-0.0033(18)	-0.0015(19)	-0.0017(19)
C(03)	0.038(3)	0.033(2)	0.036(2)	0.0007(18)	-0.0006(19)	-0.0033(19)
C(04)	0.045(3)	0.031(2)	0.037(2)	0.0067(18)	0.000(2)	0.002(2)
C(05)	0.048(3)	0.030(2)	0.036(2)	-0.0008(18)	0.001(2)	0.008(2)
C(06)	0.041(2)	0.045(3)	0.0340(19)	0.002(2)	-0.0013(17)	-0.002(3)
C(07)	0.060(3)	0.042(3)	0.041(2)	-0.009(2)	0.002(2)	-0.004(3)
C(08)	0.056(3)	0.051(3)	0.042(2)	-0.009(2)	0.000(2)	-0.007(3)
C(09)	0.041(2)	0.065(3)	0.0335(19)	-0.001(2)	-0.0043(18)	-0.002(3)
C(10)	0.060(4)	0.044(3)	0.044(2)	0.008(2)	0.000(3)	0.002(3)
C(11)	0.054(3)	0.038(3)	0.036(2)	-0.003(2)	-0.001(2)	0.001(2)
Br(01)	0.0704(4)	0.0866(5)	0.0354(2)	0.0001(3)	0.0067(2)	0.0013(4)
N(01)	0.045(2)	0.0369(19)	0.0309(15)	-0.0022(16)	-0.0013(13)	0.005(2)
S(01)	0.0426(6)	0.0368(6)	0.0375(5)	-0.0042(5)	0.0013(5)	0.0038(5)
S(02)	0.0456(7)	0.0367(6)	0.0360(5)	0.0043(5)	-0.0012(5)	0.0020(6)
S(03)	0.0778(11)	0.0772(11)	0.0336(5)	0.0000(6)	0.0027(5)	0.0126(9)

**Tableau 39 Bond lengths [Å] for 13d.**

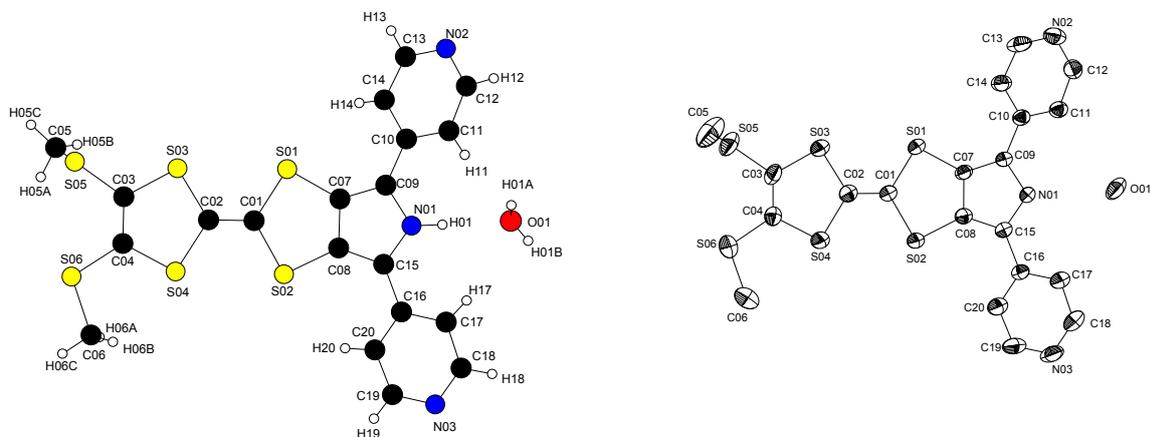
C(01)S(03)	1.642(4)	C(06)C(07)	1.391(7)
C(01)S(02)	1.737(5)	C(06)C(11)	1.394(7)
C(01)S(01)	1.750(5)	C(06)N(01)	1.424(5)
C(02)C(04)	1.379(6)	C(07)C(08)	1.372(7)
C(02)C(03)	1.410(6)	C(07)H(07)	0.88(6)
C(02)S(01)	1.738(4)	C(08)C(09)	1.375(8)
C(03)C(05)	1.372(6)	C(08)H(08)	0.93(6)
C(03)S(02)	1.735(4)	C(09)C(10)	1.380(7)
C(04)N(01)	1.383(6)	C(09)Br(01)	1.911(4)
C(04)H(04)	0.95(5)	C(10)C(11)	1.379(6)
C(05)N(01)	1.376(6)	C(10)H(10)	0.92(6)
C(05)H(05)	0.94(6)	C(11)H(11)	0.97(5)

**Tableau 40 Bond angles [deg] for 13d.**

S(03)C(01)S(02)	123.1(3)	C(08)C(07)H(07)	123(4)
S(03)C(01)S(01)	121.9(3)	C(06)C(07)H(07)	117(4)
S(02)C(01)S(01)	115.0(2)	C(07)C(08)C(09)	119.6(5)
C(04)C(02)C(03)	108.1(4)	C(07)C(08)H(08)	119(4)
C(04)C(02)S(01)	135.7(4)	C(09)C(08)H(08)	121(4)
C(03)C(02)S(01)	116.2(3)	C(08)C(09)C(10)	121.3(4)
C(05)C(03)C(02)	108.0(4)	C(08)C(09)Br(01)	119.3(4)
C(05)C(03)S(02)	135.8(4)	C(10)C(09)Br(01)	119.3(4)
C(02)C(03)S(02)	116.1(3)	C(11)C(10)C(09)	119.3(5)
C(02)C(04)N(01)	106.6(4)	C(11)C(10)H(10)	121(4)
C(02)C(04)H(04)	125(3)	C(09)C(10)H(10)	119(4)
N(01)C(04)H(04)	128(2)	C(10)C(11)C(06)	119.9(5)
C(03)C(05)N(01)	107.1(4)	C(10)C(11)H(11)	122(3)
C(03)C(05)H(05)	128(3)	C(06)C(11)H(11)	118(3)
N(01)C(05)H(05)	124(3)	C(05)N(01)C(04)	110.2(3)
C(07)C(06)C(11)	119.8(4)	C(05)N(01)C(06)	124.0(4)
C(07)C(06)N(01)	119.8(5)	C(04)N(01)C(06)	125.4(4)
C(11)C(06)N(01)	120.4(4)	C(02)S(01)C(01)	96.1(2)
C(08)C(07)C(06)	120.1(5)	C(03)S(02)C(01)	96.6(2)

Composé **C1**-H<sub>2</sub>O :

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS <sub>6</sub>
Formula weight	507.73
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 14.0150(10) Å    alpha = 90 deg. b = 5.4489(5) Å    beta = 100.480(7) deg. c = 30.219(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2269.2(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.486 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.621 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1048
Crystal size	0.42 x 0.07 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.48 to 27.52 deg.
Limiting indices	-18<=h<=18, -7<=k<=5, -39<=l<=38
Reflections collected / unique	23470 / 5061 [R(int) = 0.0751]
Completeness to theta = 27.52	97.1 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9628 and 0.9042
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5061 / 0 / 339
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0925
R indices (all data)	R1 = 0.1213, wR2 = 0.1106
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.387 e.Å <sup>-3</sup>



**Tableau 41** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **C1-H<sub>2</sub>O**.U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	0.6931(2)	0.0984(6)	0.93550(10)	0.0343(7)
C(02)	0.7336(2)	-0.0683(6)	0.96576(10)	0.0361(7)
C(03)	0.8494(2)	-0.3337(6)	1.02254(10)	0.0404(8)
C(04)	0.7605(2)	-0.4165(6)	1.02508(10)	0.0376(7)
C(05)	0.9704(4)	-0.2180(16)	1.09980(19)	0.0900(18)
C(06)	0.6112(3)	-0.6746(12)	1.0515(2)	0.0714(13)
C(07)	0.66319(19)	0.4365(5)	0.87537(9)	0.0293(7)
C(08)	0.57148(19)	0.3364(5)	0.87671(9)	0.0315(7)
C(09)	0.65144(18)	0.6174(5)	0.84274(9)	0.0283(7)
C(10)	0.72207(19)	0.7761(5)	0.82774(9)	0.0288(7)
C(11)	0.6963(2)	0.9922(6)	0.80430(10)	0.0321(7)
C(12)	0.7670(2)	1.1328(6)	0.79106(10)	0.0381(8)
C(13)	0.8851(2)	0.8687(7)	0.81998(12)	0.0495(9)
C(14)	0.8205(2)	0.7173(7)	0.83579(12)	0.0407(8)
C(15)	0.50402(19)	0.4543(5)	0.84475(9)	0.0303(7)
C(16)	0.39978(19)	0.4182(5)	0.83229(9)	0.0319(7)
C(17)	0.3408(2)	0.5792(7)	0.80435(12)	0.0484(9)
C(18)	0.2424(2)	0.5365(8)	0.79365(13)	0.0556(10)
C(19)	0.2544(2)	0.1965(8)	0.83570(14)	0.0583(11)
C(20)	0.3535(2)	0.2235(7)	0.84766(12)	0.0514(10)
N(01)	0.55398(16)	0.6263(5)	0.82507(8)	0.0318(6)
N(02)	0.86112(19)	1.0771(5)	0.79800(9)	0.0451(7)
N(03)	0.19796(18)	0.3495(6)	0.80890(10)	0.0511(8)
S(01)	0.76238(5)	0.31929(15)	0.91269(3)	0.0383(2)
S(02)	0.56605(5)	0.10736(16)	0.91642(3)	0.0427(2)
S(03)	0.85882(5)	-0.09422(17)	0.98483(3)	0.0477(2)
S(04)	0.66287(5)	-0.27811(16)	0.98981(3)	0.0467(2)
S(05)	0.95711(6)	-0.44194(18)	1.05555(3)	0.0557(3)
S(06)	0.73969(7)	-0.64825(19)	1.06221(3)	0.0623(3)
O(01)	0.4964(2)	0.8365(5)	0.73903(8)	0.0521(7)
H(01)	0.534(2)	0.701(5)	0.7996(10)	0.036(9)
H(01A)	0.537(4)	0.764(9)	0.7261(16)	0.11(2)
H(01B)	0.448(3)	0.825(8)	0.7233(14)	0.083(16)
H(05A)	0.925(5)	-0.306(11)	1.113(2)	0.11(3)
H(05B)	0.951(5)	-0.070(14)	1.093(2)	0.14(4)
H(05C)	1.033(4)	-0.248(9)	1.1181(16)	0.116(17)
H(06A)	0.587(4)	-0.531(11)	1.0596(18)	0.13(2)
H(06B)	0.592(3)	-0.722(8)	1.0233(16)	0.090(17)
H(06C)	0.599(4)	-0.806(11)	1.072(2)	0.11(2)
H(11)	0.633(2)	1.043(5)	0.7987(9)	0.032(8)
H(12)	0.755(2)	1.279(6)	0.7763(10)	0.040(9)
H(13)	0.951(2)	0.825(5)	0.8244(9)	0.046(9)
H(14)	0.8405(19)	0.578(5)	0.8478(9)	0.028(8)
H(17)	0.363(2)	0.708(6)	0.7918(10)	0.042(9)
H(18)	0.203(3)	0.654(7)	0.7748(12)	0.077(12)
H(19)	0.227(3)	0.063(7)	0.8461(12)	0.075(13)
H(20)	0.383(2)	0.109(5)	0.8666(10)	0.036(8)

**Tableau 42** Bond lengths [Å] for **C1**-H<sub>2</sub>O.

C(01)C(02)	1.340(4)	C(10)C(11)	1.387(4)
C(01)S(01)	1.763(3)	C(10)C(14)	1.394(4)
C(01)S(02)	1.770(3)	C(11)C(12)	1.368(4)
C(02)S(03)	1.750(3)	C(11)H(11)	0.91(3)
C(02)S(04)	1.756(3)	C(12)N(02)	1.333(4)
C(03)C(04)	1.340(4)	C(12)H(12)	0.91(3)
C(03)S(03)	1.753(3)	C(13)N(02)	1.328(4)
C(03)S(05)	1.753(3)	C(13)C(14)	1.373(5)
C(04)S(04)	1.746(3)	C(13)H(13)	0.94(3)
C(04)S(06)	1.749(3)	C(14)H(14)	0.86(3)
C(05)S(05)	1.795(6)	C(15)N(01)	1.369(4)
C(05)H(05A)	0.94(6)	C(15)C(16)	1.454(4)
C(05)H(05B)	0.87(7)	C(16)C(20)	1.368(4)
C(05)H(05C)	0.96(5)	C(16)C(17)	1.383(4)
C(06)S(06)	1.776(5)	C(17)C(18)	1.379(5)
C(06)H(06A)	0.90(6)	C(17)H(17)	0.89(3)
C(06)H(06B)	0.88(4)	C(18)N(03)	1.320(4)
C(06)H(06C)	0.98(6)	C(18)H(18)	0.96(4)
C(07)C(09)	1.383(4)	C(19)N(03)	1.320(4)
C(07)C(08)	1.403(4)	C(19)C(20)	1.378(4)
C(07)S(01)	1.744(3)	C(19)H(19)	0.90(4)
C(08)C(15)	1.381(4)	C(20)H(20)	0.89(3)
C(08)S(02)	1.743(3)	N(01)H(01)	0.87(3)
C(09)N(01)	1.374(3)	O(01)H(01A)	0.84(5)
C(09)C(10)	1.448(4)	O(01)H(01B)	0.75(4)

**Tableau 43** Bond angles [deg] for **C1**-H<sub>2</sub>O.

C(02)C(01)S(01)	122.3(2)	C(08)C(07)S(01)	117.8(2)	C(16)C(17)H(17)	123(2)
C(02)C(01)S(02)	121.2(2)	C(15)C(08)C(07)	108.3(2)	N(03)C(18)C(17)	124.3(4)
S(01)C(01)S(02)	116.54(16)	C(15)C(08)S(02)	134.8(2)	N(03)C(18)H(18)	118(2)
C(01)C(02)S(03)	123.7(2)	C(07)C(08)S(02)	116.9(2)	C(17)C(18)H(18)	118(2)
C(01)C(02)S(04)	121.5(2)	N(01)C(09)C(07)	106.5(2)	N(03)C(19)C(20)	123.8(4)
S(03)C(02)S(04)	114.78(17)	N(01)C(09)C(10)	123.0(2)	N(03)C(19)H(19)	118(2)
C(04)C(03)S(03)	118.0(2)	C(07)(09)C(10)	130.5(2)	C(20)C(19)H(19)	118(2)
C(04)C(03)S(05)	124.6(2)	C(11)C(10)C(14)	116.2(3)	C(16)C(20)C(19)	120.7(3)
S(03)C(03)S(05)	117.46(18)	C(11)C(10)C(09)	122.5(3)	C(16)C(20)H(20)	124.7(19)
C(03)C(04)S(04)	116.9(2)	N(02)C(12)C(11)	125.1(3)	C(19)C(20)H(20)	114.5(19)
C(03)C(04)S(06)	123.0(2)	N(02)C(12)H(12)	111.5(19)	C(15)N(01)C(09)	111.0(2)
S(04)C(04)S(06)	120.00(17)	C(11)C(12)H(12)	123.4(19)	C(15)N(01)H(01)	126(2)
S(05)C(05)H(05A)	89(4)	N(02)C(13)C(14)	124.4(3)	C(09)N(01)H(01)	120.2(19)
S(05)C(05)H(05B)	117(5)	N(02)C(13)H(13)	116.0(19)	C(13)N(02)C(12)	115.3(3)
H(05A)C(05)H(05B)	112(6)	C(14)C(13)H(13)	119.6(19)	C(18)N(03)C(19)	115.7(3)
S(05)C(05)H(05C)	106(3)	C(13)C(14)C(10)	119.7(3)	C(07)S(01)C(01)	94.12(14)
H(05A)C(05)H(05C)	107(5)	C(13)C(14)H(14)	119.2(19)	C(08)S(02)C(01)	94.40(14)
H(05B)C(05)H(05C)	121(6)	C(10)C(14)H(14)	120.7(19)	C(02)S(03)C(03)	94.85(14)
S(06)C(06)H(06A)	107(4)	N(01)C(15)C(08)	106.4(2)	C(04)S(04)C(02)	95.45(15)
S(06)C(06)H(06B)	108(3)	N(01)C(15)C(16)	123.3(2)	C(03)S(05)C(05)	99.1(2)
H(06A)C(06)H(06B)	117(5)	C(08)C(15)C(16)	130.2(3)	C(04)S(06)C(06)	102.9(2)
S(06)C(06)H(06C)	103(3)	C(20)C(16)C(17)	115.6(3)	H(01A)O(01)H(01B)	105(4)
H(06A)C(06)H(06C)	110(5)	C(20)C(16)C(15)	122.2(3)	C(14)C(10)C(09)	121.3(3)
H(06B)C(06)H(06C)	110(4)	C(17)C(16)C(15)	122.2(3)	C(12)C(11)C(10)	119.3(3)
C(09)C(07)C(08)	107.8(2)	C(18)C(17)C(16)	119.8(4)	C(12)C(11)H(11)	120.1(18)
C(09)C(07)S(01)	134.4(2)	C(18)C(17)H(17)	117(2)		

**Tableau 44** Anisotropic displacement parameters for **C1**-H<sub>2</sub>O.

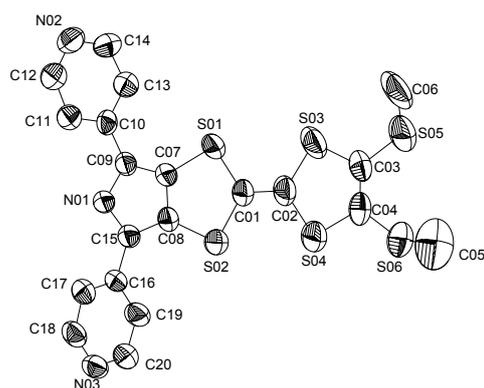
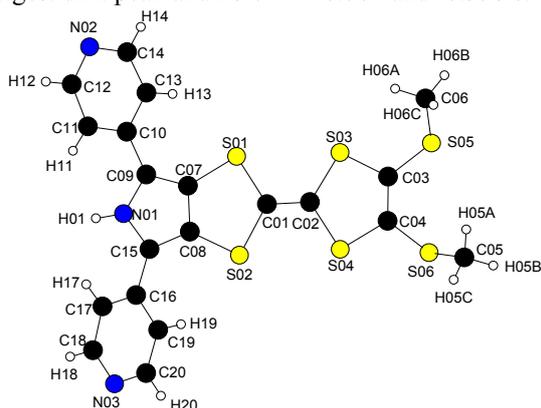
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.0249(15)	0.0417(19)	0.0350(16)	0.0058(15)	0.0022(12)	-0.0026(14)
C(02)	0.0299(16)	0.0375(19)	0.0392(17)	0.0036(15)	0.0020(13)	-0.0020(14)
C(03)	0.0353(18)	0.041(2)	0.0402(18)	0.0047(15)	-0.0057(14)	0.0063(15)
C(04)	0.0355(18)	0.0378(19)	0.0373(17)	0.0062(15)	0.0012(13)	0.0016(15)
C(05)	0.058(3)	0.134(6)	0.068(3)	-0.025(3)	-0.016(3)	0.019(4)
C(06)	0.065(3)	0.078(4)	0.071(3)	0.021(3)	0.015(3)	-0.018(3)
C(07)	0.0207(14)	0.0324(17)	0.0336(16)	0.0004(14)	0.0022(12)	-0.0018(13)
C(08)	0.0258(16)	0.0328(18)	0.0353(16)	0.0017(14)	0.0042(12)	-0.0024(13)
C(09)	0.0221(15)	0.0315(17)	0.0308(15)	0.0013(13)	0.0032(12)	-0.0023(13)
C(10)	0.0268(15)	0.0322(18)	0.0269(15)	-0.0051(13)	0.0035(12)	-0.0043(13)
C(11)	0.0292(17)	0.0340(19)	0.0325(17)	-0.0041(14)	0.0039(13)	-0.0043(15)
C(12)	0.044(2)	0.035(2)	0.0342(17)	0.0001(16)	0.0057(14)	-0.0072(17)
C(13)	0.0243(18)	0.055(3)	0.069(2)	-0.002(2)	0.0072(16)	-0.0081(18)
C(14)	0.0287(18)	0.034(2)	0.058(2)	0.0081(17)	0.0055(15)	-0.0009(16)
C(15)	0.0236(15)	0.0345(18)	0.0316(16)	0.0013(14)	0.0016(12)	-0.0023(13)
C(16)	0.0227(15)	0.0388(19)	0.0335(16)	0.0012(14)	0.0033(12)	-0.0022(14)
C(17)	0.0281(18)	0.059(3)	0.056(2)	0.017(2)	0.0006(15)	-0.0045(17)
C(18)	0.030(2)	0.072(3)	0.060(2)	0.012(2)	-0.0063(17)	0.003(2)
C(19)	0.031(2)	0.065(3)	0.077(3)	0.014(2)	0.0022(18)	-0.014(2)
C(20)	0.0322(19)	0.055(2)	0.063(2)	0.022(2)	-0.0026(17)	-0.0055(18)
N(01)	0.0229(13)	0.0391(16)	0.0316(14)	0.0078(12)	0.0002(11)	-0.0016(12)
N(02)	0.0398(17)	0.0444(18)	0.0524(17)	0.0003(15)	0.0121(13)	-0.0131(14)
N(03)	0.0241(14)	0.070(2)	0.0569(18)	-0.0019(16)	0.0019(13)	-0.0071(15)
S(01)	0.0231(4)	0.0465(5)	0.0422(4)	0.0116(4)	-0.0024(3)	-0.0038(3)
S(02)	0.0248(4)	0.0508(6)	0.0501(5)	0.0196(4)	0.0003(3)	-0.0051(4)
S(03)	0.0256(4)	0.0565(6)	0.0580(5)	0.0187(4)	-0.0003(4)	-0.0015(4)
S(04)	0.0283(4)	0.0521(6)	0.0575(5)	0.0209(4)	0.0022(4)	-0.0017(4)
S(05)	0.0399(5)	0.0659(7)	0.0546(6)	0.0086(5)	-0.0085(4)	0.0137(5)
S(06)	0.0575(6)	0.0671(7)	0.0593(6)	0.0299(5)	0.0031(5)	-0.0039(5)
O(01)	0.0292(14)	0.086(2)	0.0380(14)	-0.0015(13)	-0.0018(11)	0.0127(14)

Composé **C1** :

Empirical formula  $C_{20}H_{15}N_3S_6$   
 Formula weight 489.71  
 Temperature 293(2) K  
 Wavelength 0.71073 Å  
 Crystal system, space group Monoclinic, P 1 21/c 1  
 Unit cell dimensions  $a = 12.800(2)$  Å  $\alpha = 90$  deg.  
 $b = 9.8960(10)$  Å  $\beta = 92.50(2)$  deg.  
 $c = 17.622(3)$  Å  $\gamma = 90$  deg.  
 Volume  $2230.0(6)$  Å<sup>3</sup>  
 Z, Calculated density 4, 1.459 Mg/m<sup>3</sup>  
 Absorption coefficient  $0.626$  mm<sup>-1</sup>  
 F(000) 1008  
 Crystal size  $0.33 \times 0.15 \times 0.04$  mm  
 Theta range for data collection 2.31 to 26.12 deg.  
 Limiting indices  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-21 \leq l \leq 21$   
 Reflections collected / unique 17044 / 4340 [R(int) = 0.1134]  
 Completeness to theta = 26.12 98.1 %  
 Absorption correction Gaussian  
 Max. and min. transmission 0.9765 and 0.891  
 Refinement method Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>  
 Data / restraints / parameters 4340 / 1 / 268  
 Goodness-of-fit on F<sup>2</sup> 0.792  
 Final R indices [I > 2σ(I)] R1 = 0.0614, wR2 = 0.1419  
 R indices (all data) R1 = 0.2089, wR2 = 0.2029  
 Largest diff. peak and hole 0.701 and -0.356 e.Å<sup>-3</sup>



**Tableau 45** Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **C1**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	Y	z	U(eq)
C(01)	0.8562(5)	-0.0735(8)	1.0455(4)	0.067(2)
C(02)	0.9410(6)	-0.1226(10)	1.0851(4)	0.082(3)
C(03)	1.0948(6)	-0.1637(10)	1.1835(5)	0.079(2)
C(04)	1.1159(6)	-0.2432(10)	1.1236(5)	0.081(2)
C(05)	1.2006(10)	-0.4721(15)	1.1649(8)	0.171(6)
C(06)	1.1062(11)	-0.088(2)	1.3275(6)	0.223(10)
C(07)	0.6944(5)	0.0606(7)	1.0010(3)	0.0552(17)
C(08)	0.7149(5)	-0.0296(8)	0.9427(4)	0.0571(18)
C(09)	0.6024(5)	0.1296(7)	0.9811(3)	0.0531(17)
C(10)	0.5499(5)	0.2367(7)	1.0196(4)	0.0548(17)
C(11)	0.4480(6)	0.2768(8)	0.9995(4)	0.065(2)
C(12)	0.4034(6)	0.3794(9)	1.0399(5)	0.077(2)
C(13)	0.5987(6)	0.3063(8)	1.0808(4)	0.071(2)
C(14)	0.5462(7)	0.4082(9)	1.1168(4)	0.075(2)
C(15)	0.6346(5)	-0.0183(7)	0.8868(4)	0.0550(17)
C(16)	0.6113(5)	-0.1005(7)	0.8191(3)	0.0527(17)
C(17)	0.5120(5)	-0.1100(8)	0.7859(4)	0.064(2)
C(18)	0.4931(6)	-0.1950(8)	0.7251(4)	0.069(2)
C(19)	0.6879(6)	-0.1782(8)	0.7870(4)	0.069(2)
C(20)	0.6621(6)	-0.2598(8)	0.7253(4)	0.074(2)
N(01)	0.5662(5)	0.0780(6)	0.9121(3)	0.0529(14)
N(02)	0.4479(6)	0.4467(7)	1.0976(4)	0.0773(19)
N(03)	0.5656(5)	-0.2716(7)	0.6948(3)	0.0682(17)
S(01)	0.77662(16)	0.0538(3)	1.08221(10)	0.0790(7)
S(02)	0.82306(16)	-0.1352(2)	0.95431(12)	0.0822(7)
S(03)	0.97718(19)	-0.0689(4)	1.17725(12)	0.1117(10)
S(04)	1.0244(2)	-0.2454(3)	1.04779(14)	0.1051(9)
S(05)	1.1818(2)	-0.1429(4)	1.26098(16)	0.1185(11)
S(06)	1.23097(17)	-0.3382(3)	1.11188(15)	0.0950(8)
H(01)	0.520(7)	0.109(13)	0.880(5)	0.18(5)
H(05A)	1.1684	-0.4417	1.2101	0.2560
H(05B)	1.2630	-0.5217	1.1786	0.2560
H(05C)	1.1528	-0.5294	1.1364	0.2560
H(06A)	1.0637	-0.0148	1.3078	0.3340
H(06B)	1.1487	-0.0565	1.3701	0.3340
H(06C)	1.0620	-0.1599	1.3433	0.3340
H(11)	0.4108	0.2351	0.9595	0.0780
H(12)	0.3353	0.4036	1.0253	0.0920
H(13)	0.6665	0.2838	1.0972	0.0850
H(14)	0.5810	0.4529	1.1568	0.0900
H(17)	0.4578	-0.0590	0.8046	0.0770
H(18)	0.4253	-0.1990	0.7039	0.0830
H(19)	0.7564	-0.1755	0.8069	0.0820
H(20)	0.7152	-0.3093	0.7040	0.0890

**Tableau 46** Bond lengths [Å] for **C1**.

C(01)C(02)	1.354(9)	C(06)S(05)	1.646(13)	C(12)N(02)	1.323(10)
C(01)S(02)	1.754(7)	C(07)C(08)	1.393(9)	C(13)C(14)	1.381(10)
C(01)S(01)	1.761(8)	C(07)C(09)	1.393(9)	C(14)N(02)	1.343(10)
C(02)S(03)	1.752(8)	C(07)S(01)	1.741(6)	C(15)N(01)	1.381(9)
C(02)S(04)	1.763(9)	C(08)C(15)	1.396(8)	C(15)C(16)	1.464(9)
C(03)C(04)	1.352(11)	C(08)S(02)	1.740(7)	C(16)C(17)	1.380(8)
C(03)S(05)	1.737(8)	C(09)N(01)	1.381(8)	C(16)C(19)	1.386(9)
C(03)S(03)	1.773(8)	C(09)C(10)	1.440(9)	C(17)C(18)	1.374(10)
C(04)S(04)	1.738(8)	C(10)C(11)	1.394(9)	C(18)N(03)	1.329(9)
C(04)S(06)	1.767(9)	C(10)C(13)	1.404(9)	C(19)C(20)	1.383(10)
C(05)S(06)	1.677(12)	C(11)C(12)	1.378(10)	C(20)N(03)	1.331(9)

**Tableau 47** Bond angles [deg] for **C1**.

C(02)C(01)S(02)	120.2(6)	C(07)C(08)S(02)	118.1(5)	C(17)C(16)C(19)	116.4(6)
C(02)C(01)S(01)	122.1(6)	C(15)C(08)S(02)	133.5(6)	C(17)C(16)C(15)	122.3(6)
S(02)C(01)S(01)	117.7(4)	N(01)C(09)C(07)	106.7(6)	C(19)C(16)C(15)	121.2(6)
C(01)C(02)S(03)	122.9(6)	N(01)C(09)C(10)	122.8(6)	C(18)C(17)C(16)	120.0(7)
C(01)C(02)S(04)	122.7(6)	C(07)C(09)C(10)	130.5(6)	N(03)C(18)C(17)	124.1(7)
S(03)C(02)S(04)	114.5(4)	C(11)C(10)C(13)	115.8(7)	C(20)C(19)C(16)	119.7(6)
C(04)C(03)S(05)	122.7(6)	C(11)C(10)C(09)	122.7(6)	N(03)C(20)C(19)	123.7(8)
C(04)C(03)S(03)	117.2(6)	C(13)C(10)C(09)	121.5(6)	C(09)N(01)C(15)	110.3(6)
S(05)C(03)S(03)	120.0(6)	C(12)C(11)C(10)	118.9(7)	C(12)N(02)C(14)	114.7(7)
C(03)C(04)S(04)	117.1(6)	N(02)C(12)C(11)	126.4(8)	C(18)N(03)C(20)	116.0(6)
C(03)C(04)S(06)	126.6(6)	C(14)C(13)C(10)	120.2(7)	C(07)S(01)C(01)	93.7(3)
S(04)C(04)S(06)	116.1(6)	N(02)C(14)C(13)	124.1(8)	C(08)S(02)C(01)	93.3(3)
C(08)C(07)C(09)	108.2(6)	N(01)C(15)C(08)	106.5(6)	C(02)S(03)C(03)	95.0(4)
C(08)C(07)S(01)	117.1(5)	N(01)C(15)C(16)	122.5(6)	C(04)S(04)C(02)	95.9(4)
C(09)C(07)S(01)	134.4(5)	C(08)C(15)C(16)	130.4(7)	C(06)S(05)C(03)	102.9(5)
C(07)C(08)C(15)	108.2(6)				

**Tableau 48** Anisotropic displacement parameters for **C1**.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12 ]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.060(4)	0.077(6)	0.065(4)	0.003(4)	-0.011(3)	0.016(4)
C(02)	0.066(5)	0.104(7)	0.074(5)	0.006(5)	-0.012(4)	0.026(5)
C(03)	0.067(5)	0.097(7)	0.070(5)	0.014(5)	-0.016(4)	0.008(5)
C(04)	0.057(5)	0.092(7)	0.094(6)	0.017(5)	-0.015(4)	0.014(4)
C(05)	0.121(10)	0.211(16)	0.184(13)	0.085(12)	0.058(9)	0.003(10)
C(06)	0.176(12)	0.38(3)	0.102(8)	-0.074(12)	-0.087(9)	0.158(15)
C(07)	0.068(4)	0.054(5)	0.044(3)	0.003(3)	-0.003(3)	0.004(4)
C(08)	0.054(4)	0.065(5)	0.052(4)	0.002(3)	-0.008(3)	0.008(3)
C(09)	0.057(4)	0.053(5)	0.049(4)	0.004(3)	-0.005(3)	0.001(4)
C(10)	0.064(4)	0.048(5)	0.052(4)	0.013(3)	-0.001(3)	0.003(4)
C(11)	0.065(5)	0.069(6)	0.060(4)	0.000(4)	0.002(3)	0.005(4)
C(12)	0.073(5)	0.082(7)	0.075(5)	-0.004(5)	0.001(4)	0.014(5)
C(13)	0.076(5)	0.064(6)	0.070(5)	-0.005(4)	-0.010(4)	0.004(4)
C(14)	0.084(6)	0.063(6)	0.079(5)	-0.014(4)	0.002(4)	0.007(5)
C(15)	0.065(4)	0.049(5)	0.050(4)	0.001(3)	-0.004(3)	0.000(4)
C(16)	0.058(4)	0.054(5)	0.046(3)	-0.005(3)	-0.008(3)	0.000(3)
C(17)	0.061(4)	0.069(6)	0.060(4)	-0.002(4)	-0.010(3)	0.000(4)
C(18)	0.075(5)	0.068(6)	0.062(4)	-0.003(4)	-0.022(4)	-0.012(5)
C(19)	0.060(4)	0.081(6)	0.063(4)	-0.017(4)	-0.013(3)	0.003(4)
C(20)	0.074(5)	0.078(6)	0.068(5)	-0.011(4)	-0.015(4)	0.007(4)
N(01)	0.061(3)	0.048(4)	0.049(3)	0.000(3)	-0.005(3)	0.002(3)
N(02)	0.082(5)	0.066(5)	0.084(4)	-0.005(4)	0.008(4)	0.013(4)
N(03)	0.085(5)	0.063(5)	0.056(3)	-0.008(3)	-0.008(3)	-0.005(4)
S(01)	0.0747(13)	0.1015(18)	0.0587(11)	-0.0145(11)	-0.0206(9)	0.0249(12)
S(02)	0.0759(14)	0.0926(18)	0.0761(13)	-0.0176(12)	-0.0202(10)	0.0297(12)
S(03)	0.0860(16)	0.178(3)	0.0686(13)	-0.0117(15)	-0.0248(11)	0.0463(17)
S(04)	0.0876(16)	0.133(2)	0.0924(16)	-0.0106(15)	-0.0203(12)	0.0451(15)
S(05)	0.0933(18)	0.152(3)	0.1061(19)	0.0004(18)	-0.0402(15)	0.0184(18)
S(06)	0.0703(14)	0.102(2)	0.1128(18)	0.0199(15)	-0.0015(12)	0.0150(13)



# Abstract

This work describes the synthesis of  $\pi$ -donating ligands whose structure is based on the (pyrrolo)tetrathiafulvalene skeleton (PTTF), as well as their use as elementary units in the construction of self-assembled architectures (polygons) or of redox-responsive ligands.

Various synthetic strategies are presented, allowing the access to seven redox ligands which associate the PTTF moiety to one, two or four coordinating pyridyl units, the relative positions of which are variable. The geometrical characteristics of these systems are evaluated thanks to X-ray diffraction studies led on intermediates.

The preparation of several complexes or supramolecular assemblies incorporating these redox units is carried out thanks to a metal-mediated self-assembly strategy. This one involves the reaction between redox-active PTTF-based ligands and various palladium, platinum, or rhenium complexes. In particular square-planar metallic centers  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Pt}^{2+}$ , with two *cis* positions blocked by a chelating bidentate ligand are used. They allow synthesis of complexes with two perpendicular PTTF redox-units (corners) when a monodentate ligand is used, whereas didentate ligands lead to self-assembled molecular squares. The resulting cavity is occupied by four  $\pi$ -donating units, each of which being reversibly oxidized in two successive steps in a radical-cation and a dication. The self-assembled structures are characterized by complementary techniques (NMR, DOSY, UV-visible and IR spectroscopies, mass spectrometry (ESI, ESI-FTICR), cyclic voltammetry).

The high potential of these systems (electroactive ligands based on PTTF, corner complexes or molecular squares) is illustrated with some examples.

The synthesis of new molecular receptors involving the redox-active TTF unit and a pyridyl binding site connected through an imine junction, is finally described. The efficiency of the imine bond in the electron conjugation within this D- $\pi$ -A systems, appears similar to other conjugated linkers, which is demonstrated by a modulation of the intramolecular charge-transfer as a function of the binding state of the pyridyl unit (free or complex). This efficiency is manifested by a double response to the binding process of  $\text{Pb(II)}$ : besides the usual electrochemical signature observed with TTF-based redox-responsive ligands (shift of redox potentials), appears a colorimetric signature observable with naked eyes.

# Résumé

Ce travail décrit la synthèse de ligands donneurs- $\pi$  à base (pyrrolo)tétrathiafulvalène (PTTF) et leur utilisation comme motif unitaire dans la construction d'architectures auto-assemblées de type polygones moléculaires, ou encore comme récepteurs moléculaires électroactifs.

Différentes stratégies de synthèse sont présentées, permettant l'accès à sept motifs PTTF rigides et porteurs de, une, deux ou quatre unités coordinantes pyridyles, dont les positions relatives sont variables. Les caractéristiques géométriques de ces systèmes ont pu être évaluées par diffraction de rayons-X sur les intermédiaires.

La préparation de plusieurs complexes ou édifices supramoléculaires incorporant ces unités redox est réalisée grâce à une stratégie d'auto-assemblage assistée par des métaux. Celle-ci s'appuie sur la réaction entre les ligands électroactifs à base PTTF et divers complexes métalliques de palladium, platine ou rhénium. En particulier les complexes plans-carrés de Pd(II) et de Pt(II) dont deux positions *cis* sont bloquées permettent de générer des édifices à deux unités redox PTTF orthogonales lorsqu'un ligand à un seul site coordinant est utilisé, ou des carrés moléculaires par auto-assemblage d'unités PTTF ditopiques. La cavité générée dans ces macrocycles est tapissée de quatre motifs donneurs- $\pi$ , chacun réversiblement oxydable en deux étapes monoélectronique en cation-radical puis en dication. Ces structures auto-assemblées sont caractérisées à l'aide de différentes techniques complémentaires (RMN multinoyaux et DOSY, spectroscopies UV-visible et IR, spectrométrie de masse (ESI, ESI-FTICR), voltammétrie cyclique).

Le potentiel applicatif de ces systèmes, ligands électroactifs à base PTTF, complexes dimériques en coin, ou encore carrés moléculaires est illustré à l'aide de quelques exemples étudiés de manière préliminaire.

La synthèse de nouveaux récepteurs moléculaires issus de l'association du motif redox TTF et d'un site coordinant pyridyle, connectés par une jonction imine, est également décrite. La performance du relai imine dans le système conjugué D- $\pi$ -A s'avère comparable à celles des liens éthyléniques ou acétyléniques correspondants, comme le démontre la modulation du transfert de charge intramoléculaire au sein de ces systèmes, en fonction de l'état libre ou complexé du groupement pyridyle. Cette efficacité se traduit par une double signature du processus de complexation du Pb(II), comme le démontrent les dosages RMN- $^1\text{H}$  et UV-visible : à la reconnaissance électrochimique habituellement rencontrée pour les récepteurs à base de TTF (variation des potentiels redox), vient s'ajouter une signature colorimétrique visible à l'œil nu (changement de couleur en solution).