



HAL
open science

Synthèse de systèmes donneur-accepteur associant le tétrathiafulvalène à la p-benzoquinone ou la 1,10-phénanthroline

Bertrand Chesneau

► **To cite this version:**

Bertrand Chesneau. Synthèse de systèmes donneur-accepteur associant le tétrathiafulvalène à la p-benzoquinone ou la 1,10-phénanthroline. Chimie. Université d'Angers, 2008. Français. NNT : . tel-00435091

HAL Id: tel-00435091

<https://theses.hal.science/tel-00435091>

Submitted on 23 Nov 2009

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.

Synthèse de systèmes donneur-accepteur associant le tétrathiafulvalène à la *p*-benzoquinone ou la 1,10-phénanthroline

Thèse de Doctorat
Spécialité : Chimie Organique

Ecole Doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

présentée et soutenue publiquement

le 16 décembre 2008
à Angers

par **Bertrand CHESNEAU**

devant le jury ci-dessous :

Jack Cousseau	Professeur, Université d'Angers	Président
Hubert Le Bozec	Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1	Rapporteur
Alain Duchêne	Professeur, Université de Tours	Rapporteur
Marc Fourmigué	Directeur de Recherche CNRS, Université de Rennes 1	Examineur
Philippe Blanchard	Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers	Examineur
Piétrick Hudhomme	Professeur, Université d'Angers	Directeur de Thèse

Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA)
UMR CNRS 6200 – Université d'Angers
2, boulevard Lavoisier – 49045 ANGERS

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent à Piétrick Hudhomme, qui a su faire de cette période de thèse un moment très riche scientifiquement. Il a su se rendre disponible malgré les nombreuses responsabilités qui lui incombent. Sa bonne humeur, son enthousiasme et sa pédagogie m'ont permis de passer trois années aussi sympathiques que formatrices.

Je remercie Messieurs Hubert Le Bozec et Alain Duchêne d'avoir accepté la tâche de rapporteur de mes travaux de thèse. Par ailleurs, Alain Duchêne m'a donné l'opportunité de réaliser ma première communication orale lors d'un congrès scientifique au Sycocal IV en mai 2006, ce qui représente pour moi un grand moment de la carrière d'un chercheur.

Je remercie également Messieurs Marc Fourmigué, Philippe Blanchard et Jack Cousseau d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Patrick Batail de m'avoir accueilli au sein du laboratoire CIMA.

Je souhaite remercier les autres membres permanents du groupe SOMaF, Marc Sallé, Stéphanie Leroy-Lhez et Franck Le Derf qui m'ont apporté leur soutien pendant ces trois années. Par ailleurs, les membres non permanents, Jérôme Baffreau, Jean-Yves Balandier, David Canevet et Céline Bergeret méritent aussi mes remerciements compte tenu des différentes conversations scientifiques (ou non) échangées.

Je remercie également Messieurs Eric Levillain et Lionel Sanguinet pour le temps qu'ils m'ont accordé et leurs précieux conseils concernant l'électrochimie.

Je remercie les membres du SCAS pour les différentes analyses et notamment Jacques Delaunay pour ses conseils avisés.

Enfin, mes derniers remerciements s'adressent à l'ensemble des membres permanents ou non du laboratoire CIMA qui ont fait de ces trois années une très agréable période.

**LISTE DES ABREVIATIONS ET
TABLE DES MATIERES**

BEDT	Bis(EthylèneDiThio)
bpy	bipyridine
CTC	complexe de transfert de charge
dbq	dibenzo[<i>f,h</i>]quinoxaline
dpq	dipyrido[3,2- <i>f</i> :2',3'- <i>h</i>]-quinoxaline
dppz	dipyrido[3,2- <i>a</i> :2',3'- <i>c</i>]phenazine
ECS	électrode au calomel saturé
ILCT	Transfert de charge intraligand
ISC	croisement intersystème
MLCT	Transfert de charge du métal vers le ligand
ONL	optique non linéaire
PDI	pérylènediimide
phen	1,10-phénanthroline
Q	<i>p</i> -benzoquinone
RPE	résonance paramagnétique électronique
r_v, w	rayon de van der Waals
SAM	monocouche auto assemblée
SCR	sels de cations radicaux
TCNQ	tétracyanoquinodiméthane
TTF	tétrathiafulvalène

I-INTRODUCTION	2
II-ETAT DE L'ART DES SYSTEMES TTF-ACCEPTEUR	5
1) Présentation générale du motif TTF et de ses applications	6
a) Propriétés physico-chimiques du TTF	6
b) Domaines d'application du TTF	7
c) Les matériaux conducteurs à base de TTF.....	8
d) Les récepteurs moléculaires	10
e) Les polymères et dendrimères électroactifs	11
f) Les interrupteurs et tunnels moléculaires	13
2) Les systèmes TTF-Accepteur	14
a) Principes des systèmes D-A	14
b) Le TTF dans les systèmes D-A et A-D-A.....	15
c) Associations TTF - C ₆₀	15
d) Associations TTF - Pérylènediimide	17
e) Associations TTF - TCNQ	17
3) Les systèmes TTF - Quinone	19
a) Les systèmes covalents	19
b) Les systèmes fusionnés	21
4) Les systèmes TTF - 1,10-Phénanthroline	24
5) Objectifs du travail	26
III-CHAPITRE I	29
FONCTIONNALISATION DU TTF : VERS DE NOUVEAUX SYSTEMES TTF- Q ET Q-TTF-Q	29
1) Introduction et objectifs	30
2) Introduction d'un espaceur conjugué au cœur du TTF	36
a) Tentative d'insertion d'une unité thiophène au sein du TTF	36
b) Insertion d'une unité dithiénylènevinylène.....	39
c) Insertion d'une unité dithiénylènevinylène substituée	42
d) Insertion d'une unité phénylène vinylène	44
3) Modifications fonctionnelles du TTF-hydroquinone protégé	45
a) Transformations fonctionnelles.....	45
b) Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des briques moléculaires	47
4) Conclusion et perspectives	48
IV-CHAPITRE II :	51
NOUVEAUX DERIVES 5,6-DITHIO-1,10-PHENANTHROLINE	51
1) Etat de l'art de la fonctionnalisation en positions 5 et 6 du noyau 1,10-phénanthroline	52
a) Halogénéation de la 1,10-phénanthroline	52
b) Réactivité des dérivés 5,6-dihalogéno-1,10-phénanthroline.....	53
c) Oxydation de la 1,10-phénanthroline	54
d) Nitration de la 1,10-phénanthroline	55
e) Sulfonation de la 1,10-phénanthroline	55
2) Accès à la 1,10-phénanthroline 5,6-dithiosubstituée	56
a) Synthèse de la 5,6-dibenzylthio-1,10-phénanthroline.....	56
b) Introduction des groupements 2-cyanoéthylsulfanyl en série 1,10-phénanthroline... 57	
3) Utilisation de la brique moléculaire 5,6-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,10-phénanthroline	59
a) Accès à des dérivés de la 5,6-dialkylsulfanyl-1,10-phénanthroline.....	59
b) Tentatives d'accès à des complexes de dithiolène	60
c) Synthèse des dérivés 1,3-dithiol-2-(thi)one fusionnés à la phénanthroline	62

4) Tentatives d'accès au système fusionné Phénanthroline-TTF-Phénanthroline	63
a) Les différentes stratégies de formation du cœur TTF	63
b) Tentatives de couplage utilisant un trialkylphosphite.....	63
c) Tentative de formation du cœur TTF par réaction avec le tétrachloroéthylène	65
5) Etat de l'art sur les complexes organométalliques du type Phen-Ru(bpy)₂	65
a) Présentation générale	65
b) Synthèse	66
c) Un exemple récent.....	66
6) Etat de l'art sur les systèmes Phénanthroline-Espaceur-Phénanthroline	67
a) Présentation du principe	67
b) Les systèmes symétriques avec double complexation par le ruthénium.....	68
c) Les systèmes dissymétriques avec complexation par deux métaux différents	70
7) Dérivés 5,6-dithio-1,10-phénanthroline complexés et applications	71
a) Complexation de la 5,6-bis(2-cyanoéthylthio)-1,10-phénanthroline	71
b) Propriétés physico-chimiques	72
c) Tentative d'accès au système Phen-TTF-Phen complexé.....	75
8) Synthèse du système Phénanthroline-TTF-Phénanthroline par construction des unités phénanthroline à partir du TTF préformé	77
a) Etat de l'art sur les différentes stratégies de création du noyau 1,10-Phénanthroline .	77
b) Schéma rétrosynthétique	80
c) Avancées de la synthèse.....	81
9) Conclusion et perspectives	85
V-Chapitre III :	87
SYNTHESE DE SYSTEMES FUSIONNES TTFétendus –DIPYRIDOQUINOXALINE (DPQ)	87
1) Présentation des accepteurs dipyrido[3,2-<i>a</i>:2',3'-<i>c</i>]phénazine (dppz) et dipyrido[3,2-<i>f</i>:2',3'-<i>h</i>]-quinoxaline (dpq) et de leurs complexes de ruthénium	88
a) Structure électronique des complexes de ruthénium.....	88
b) L'ADN et les complexes de ruthénium (II)	89
c) Applications des complexes du dppz	90
d) Association TTF et dppz.....	91
e) Le système pyrazino[2,3- <i>f</i>][1,10]phénanthroline (ppl) ou dipyrido[3,2- <i>f</i> :2',3'- <i>h</i>]-quinoxaline (dpq).....	93
2) Synthèse du système fusionné TTF étendu - dpq	93
a) Synthèse du dérivé Nqphen.....	94
b) Synthèse des phosphonates (réactifs d'Akiba)	96
c) Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons	100
3) Synthèse du système TTFétendu - dbq	101
a) Synthèse du système fusionné TTFétendu – dibenzo[<i>f,h</i>]quinoxaline (dbq)	101
4) Propriétés électrochimiques et de complexation du système TTFétendu - dpq	108
a) Caractérisations physico-chimiques des composés 65 et 78	108
b) Etudes des formes oxydées des composés TTF-dpq et TTF-dbq	109
c) Etudes de la complexation du TTF-dpq	111
5) Système TTFétendu – dpq complexé par le ruthénium	113
6) Extension à la synthèse du système symétrique TTFétendu – bis(dpq)	121
7) Conclusion et perspectives	123
VI-CONCLUSION	125
PARTIE EXPERIMENTALE	131
ANNEXES CRISTALLOGRAPHIQUES	167

I-INTRODUCTION

Depuis le début des années 70, nous assistons au développement important de recherches à l'interface "chimie et physique" dans le domaine des matériaux organiques pourvus de propriétés électroniques spécifiques. En effet, depuis la découverte des premiers matériaux organiques conducteurs de l'électricité, le champ d'investigation s'est diversifié. Les applications se situent aujourd'hui dans des domaines aussi variés que la conductivité [semi et supraconducteurs, conducteurs de type métallique, la rectification électrique (diodes, transistors)], le magnétisme (détecteurs), les propriétés en optique non linéaire du second ordre (doubleurs de fréquence, modulateurs électrooptiques) et du troisième ordre (tripleurs de fréquence, absorption à deux photons), la conversion de l'énergie solaire (photovoltaïque).

D'autre part, les molécules pouvant jouer le rôle de composants dans les futurs systèmes électroniques suscitent un intérêt tout particulier. Cette attention est motivée par les applications potentielles en électronique moléculaire et par les limites économiques et physiques atteintes dans la miniaturisation des composants électroniques transistorisés à base de silicium. L'électronique moléculaire constitue donc une alternative intéressante pour obtenir des composants de taille réduite et l'objectif est de mettre en œuvre la formidable puissance de la synthèse moléculaire au profit maintenant des nanotechnologies. Parmi les dispositifs que l'on peut imaginer pour exécuter des fonctions électroniques à l'échelle moléculaire, l'un des plus importants est le fil moléculaire, qui permet le transport d'un flux d'électrons entre différents points d'un système électronique moléculaire.

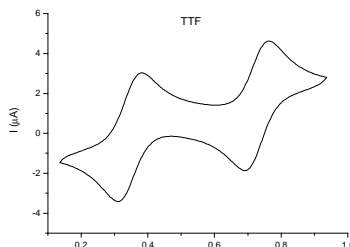
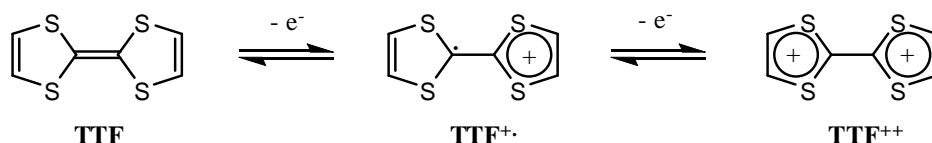
Dans ces différents domaines des matériaux moléculaires fonctionnels, l'étude de systèmes Donneur-Accepteur du type D-A, D-A-D et A-D-A suscite un intérêt croissant car le contrôle de la stœchiométrie et du degré de transfert de charge ou l'éventualité d'un transfert d'électron entre les différents partenaires est un paramètre crucial.

Dans ce contexte, notre travail s'est orienté vers la synthèse et l'étude de systèmes utilisant le tétrathiafulvalène (TTF) comme donneur, et la *p*-benzoquinone ou la 1,10-phénanthroline sous forme de complexes de ruthénium (II) comme accepteur.

Par ailleurs, les propriétés optiques et redox du tétrathiafulvalène peuvent être utilisées pour la détection de processus de reconnaissance moléculaire et de complexation. Nous avons donc envisagé d'associer le TTF à la 1,10-phénanthroline, qui présente cette propension à la complexation de métaux, avec l'objectif d'utiliser le TTF comme détecteur de cette complexation.

Les complexes de ruthénium (II) polyazaaromatiques étant par ailleurs connus pour leur interaction envers la double hélice de l'ADN, voire leur capacité à endommager de façon irréversible l'ADN, nous avons souhaité à titre prospectif développer un tel système associant le TTF comme capteur électrooptique pour de futures possibles applications à l'interface chimie des matériaux et biologie.

II-ETAT DE L'ART DES SYSTEMES TTF-ACCEPTEUR



Voltampérogramme du TTF à 10^{-3} M, CH_3CN ,

$V = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Bu_4NPF_6 (10^{-1} M)/ECS

Schéma 2 : Etats d'oxydation du TTF

- Les espèces oxydées sont d'une grande stabilité grâce à la formation des hétérocycles 1,3-ditholium aromatiques.
- Ces deux potentiels d'oxydation peuvent être abaissés ou augmentés par l'insertion de substituants respectivement donneurs ou accepteurs sur les positions latérales.
- Par ailleurs, les dérivés du TTF forment facilement des dimères, des empilements très fortement ordonnés ou des feuillets bidimensionnels qui sont stabilisés par des interactions π - π et soufre-soufre intermoléculaires.
- Enfin, le TTF est stable sous de nombreuses conditions synthétiques, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.

b) Domaines d'application du TTF

L'ensemble de ces propriétés a fait du TTF un motif de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés électroniques spécifiques et par conséquent l'ingénierie moléculaire autour de ce motif a mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales (Schéma 3).^{6, 8, 9, 10, 11, 12, 13}

⁸ J. Becher, J. Lau, P. Mork, *Electronic Materials: the oligomer approach*, K. Müllen, G. Wegner, Wiley VCH, **1998**, 198.

⁹ M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 589.

¹⁰ M.B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 153.

¹¹ J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372.

¹² P. Batail, (Ed.), *Chem. Rev.*, **2004**, 104, issue 11, Volume Thématique *Molecular Conductors*.

¹³ J. Yamada, T. Sugimoto, (Eds) *TTF Chemistry. Fundamentals and applications of tetrathiafulvalene*, Springer Verlag, **2004**.

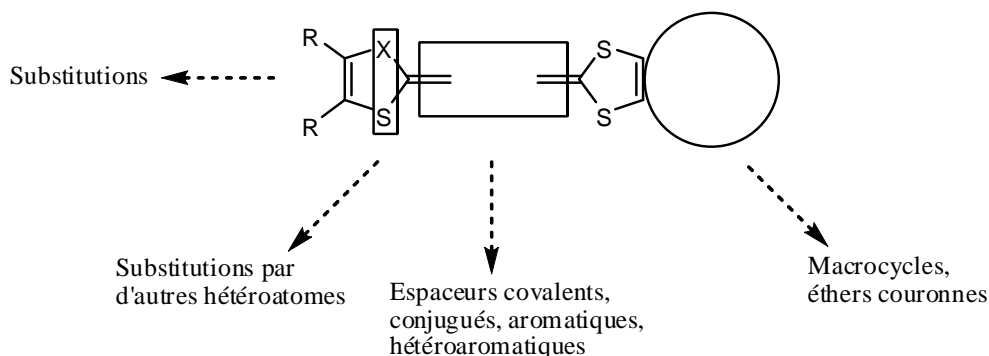


Schéma 3 : Modifications structurales du noyau TTF

Ces modifications ont été apportées dans le but d'accéder à des TTFs hautement fonctionnalisés pouvant ainsi conduire à des matériaux organiques présentant des applications diverses (Schéma 4).

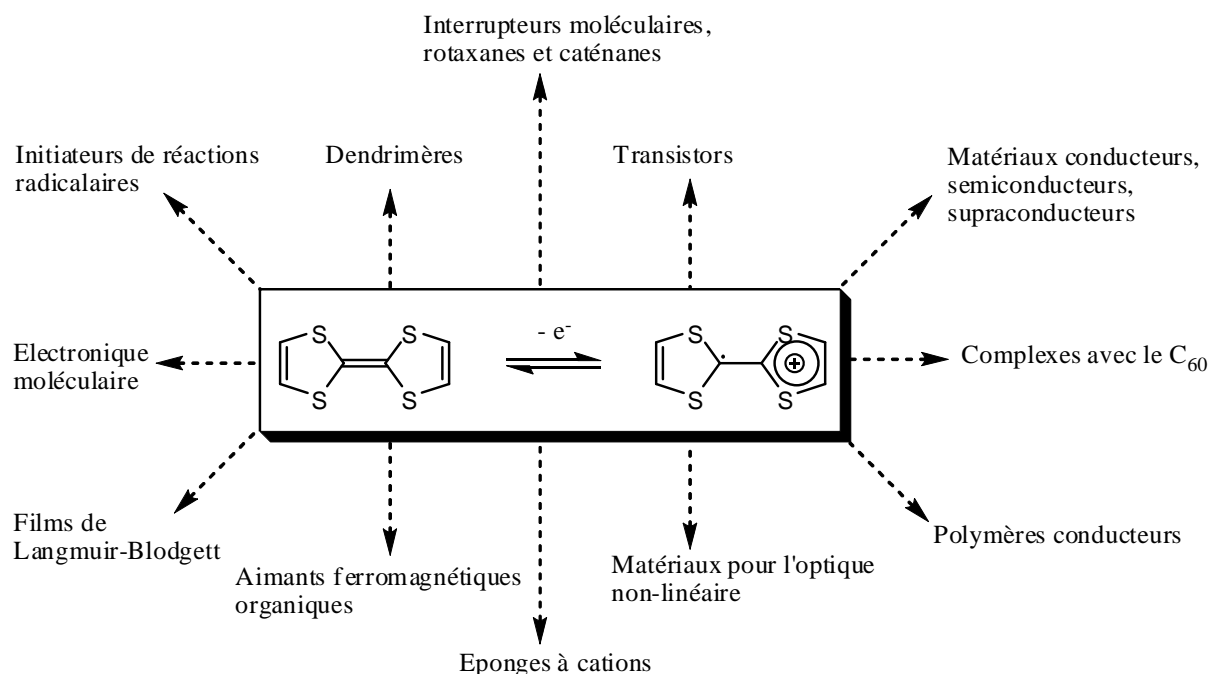


Schéma 4 : Domaines d'application du TTF

c) Les matériaux conducteurs à base de TTF

Les complexes de transfert de charge (CTC) et les sels de cations radicaux (SCR) constituent les deux grandes familles de matériaux organiques conducteurs à base de TTF.

Les CTC sont généralement obtenus par interaction en solution entre un donneur d'électrons D et un accepteur A (Schéma 5).

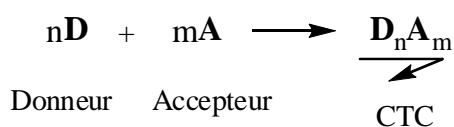


Schéma 5

L'exemple le plus célèbre est le complexe TTF-TCNQ (Figure 1) qui présente une conductivité de type métallique ($\sigma_{300K} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$) jusqu'à $T_{M-I} = 53 \text{ K}$, température correspondant à la transition métal-isolant.

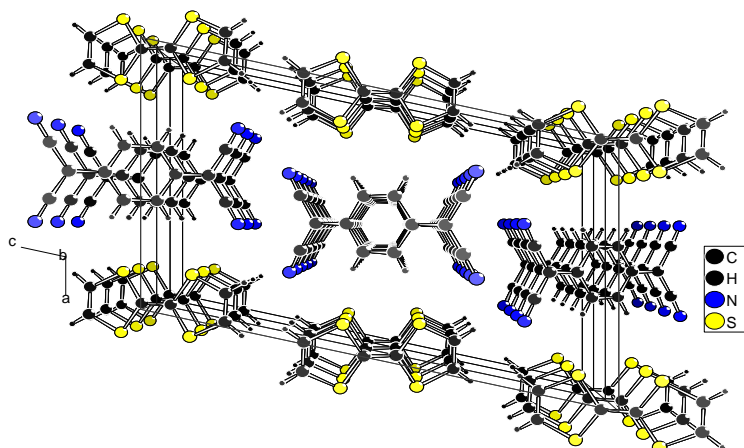


Figure 1: Structure cristalline de TTF-TCNQ¹⁴

Les SCR sont obtenus soit par voie chimique par action d'un oxydant (I_2 , Br_2 ,...), soit par électrocristallisation, le contre-ion assurant alors l'électronéutralité du matériau.

La méthode d'électrocristallisation est de loin la plus utilisée¹⁵, car elle permet l'obtention directe de sels sous forme de cristaux de qualité suffisante pour les différentes mesures physiques et physico-chimiques (structure cristalline, conductivité, magnétisme...).

Un des exemples les plus célèbres est le κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂¹⁶ dont la structure cristalline est représentée ci-dessous (Figure 2). Le record de température critique (T_c) est de 12,8 K pour (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl sous 0,3 Kbar¹⁷ et 11,6 K pour (BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br à pression atmosphérique¹⁸.

¹⁴ Structure cristalline obtenue à partir de la Cambridge Data Base.

¹⁵ P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.C. Gabriel, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3005.

¹⁶ a) H. Urayama, H. Yamoshi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.*, **1988**, 55.

b) H. Urayama, H. Yamoshi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, **1988**, 463.

¹⁷ J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery, G.J. Pyrka, D.M. Watkins, J.M. Kommers, S.J. Boryschuck, A.V.S. Crouch, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmyer, D. Jung, M.-H Whangbo, *Inorg. chem.*, **1990**, 29, 3272.

¹⁸ A.M. Kini, U. Geiser, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, M.-H Whangbo, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 2555.

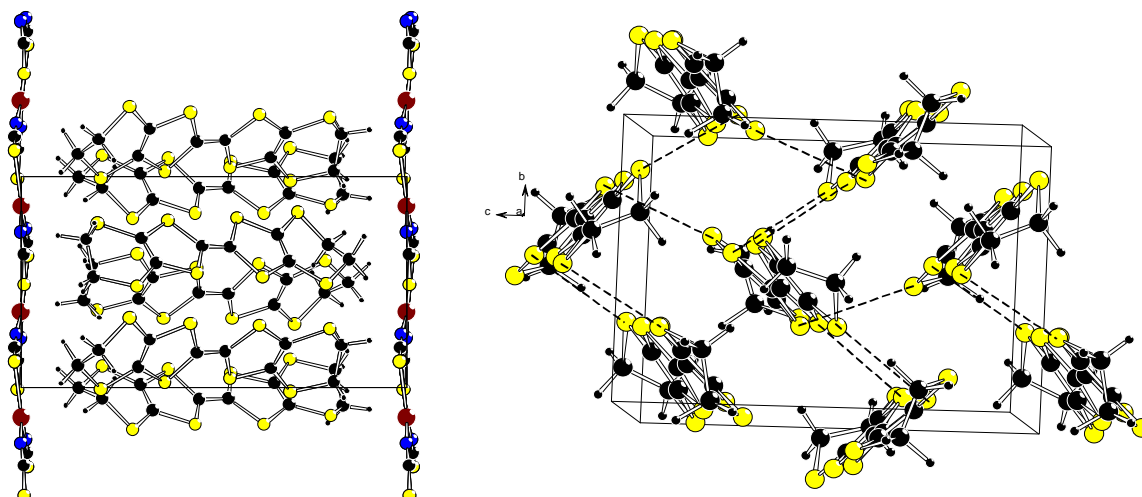


Figure 2: *Structure cristalline de $\kappa(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$*

d) Les récepteurs moléculaires

L'utilisation du TTF comme brique pour préparer des récepteurs moléculaires comme complexants d'espèces cationique ou anionique fut l'un des premiers thèmes de recherche exploités en dehors des matériaux organiques conducteurs. Le concept repose sur l'association d'une unité TTF et d'un complexant qui peut être un éther couronne ou une unité acyclique (podant) pour une reconnaissance cationique.

La présence d'un cation métallique dans la cavité de l'éther couronne ou du podant entraîne une modification des propriétés redox du TTF (Schéma 6). Cette complexation peut être suivie par spectroscopie UV-visible, voltampérométrie cyclique ou RMN ^1H . La molécule \mathbf{A}_1 ^{19, 20} par exemple, possède une certaine affinité pour les ions Na^+ , Ba^{2+} . Par contre, les couronnes \mathbf{A}_{2a} ^{21a} et \mathbf{A}_{2b} ^{21b} se comportent comme des ligands très sélectifs vis-à-vis des cations respectifs Ag^+ et Ba^{2+} .

¹⁹ a) T.K. Hansen, T. Jorgensen, P. C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6403.

b) R. Gasiorowski, T. Jorgensen, J. Moller, T. K. Hansen, M. Pietraszkiewicz, J. Becher, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 568.

²⁰ R. Deinig, V. Morisson, A.J. Moore, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, J.-M. Raoul, M.C. Petty, J. Garin, M. Saviron, I. K. Lednev, R. E. Hester, J. N. Moore, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 1587.

²¹ a) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Commun.*, **1999**, 1417.

b) F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garin, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6096.

La reconnaissance des cations métalliques a également été observée sur des systèmes podants tel que le dérivé **A₃** sélectif du cation Pb^{2+} .²² Les monocouches auto-assemblées²³ ou les films polymères^{22a} incorporant ce système redox ont été préparés et présentent les mêmes caractéristiques de reconnaissance.

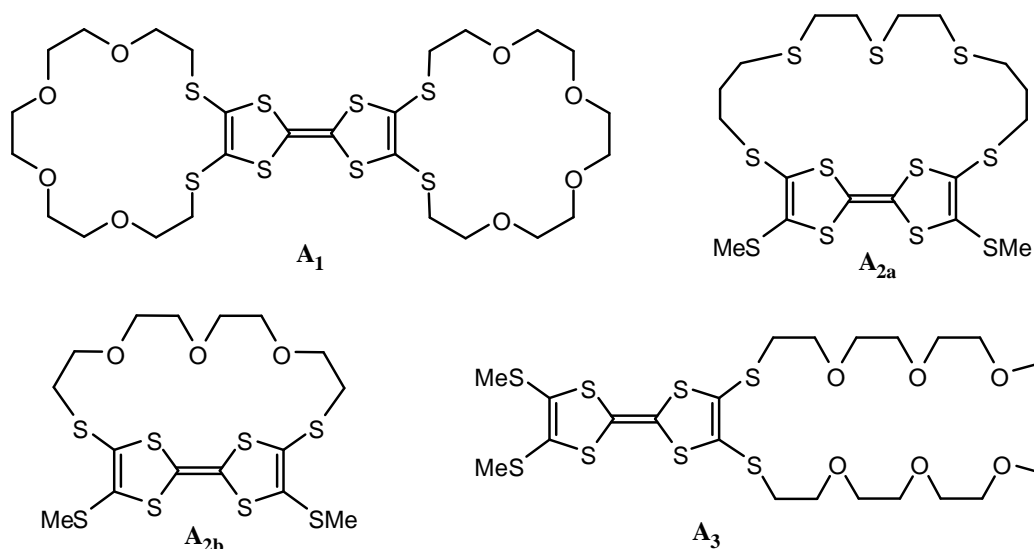


Schéma 6

e) Les polymères et dendrimères électroactifs

- Les polymères conjugués linéaires du type **B₁**²⁴ et **B₂**²⁵ permettent l'accès à des espèces polycationiques trouvant des applications dans le stockage de l'énergie électrique. D'autre part, la synthèse et les propriétés redox de copolymères basés sur le polystyrène porteur d'unités TTF ont été décrites pour la production de résines utilisables en microlithographie²⁶. Très récemment, des polymères à base de TTF fusionnés du type **B₃**²⁷, présentant une activité intéressante pour la conversion photovoltaïque ont été décrits (Schéma 7).

²² a) 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.

b) J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2322.

²³ J. Lyskawa, M. Oçafraïn, G. Trippé, F. Le Derf, M. Sallé, P. Viel, S. Palacin, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 4419.

²⁴ a) L. Huchet, S. Akoudad, E. Levillain, J. Roncali, A. Emge, P. Bäuerle, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 7776.

b) J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2307.

c) M.R. Bryce, A.D. Chissel, J. Gopal, P. Kathirgamanathan, D. Parker, *Synth. Met.*, **1991**, 39, 397.

d) P.J. Skabara, K. Müllen, M.R. Bryce, J.A.K. Howard, A.B. Batsanov, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 1749.

²⁵ S. Frenzel, S. Arndt, R. M. Gregorius, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1529.

²⁶ a) H. Mora, J.M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, R. Sagnes, F. Schué, *Makromol. Chem.*, **1992**, 193, 1337.

b) H. Mora, J.M. Fabre, L. Giral, C. Montginoul, R. Sagnes, F. Schué, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1992**, 197, 89.

²⁷ Y. Hou, Y. Chen, Q. Liu, M. Yang, X. Wan, S. Yin, A. Yu, *Macromol.*, **2008**, 41, 3114.

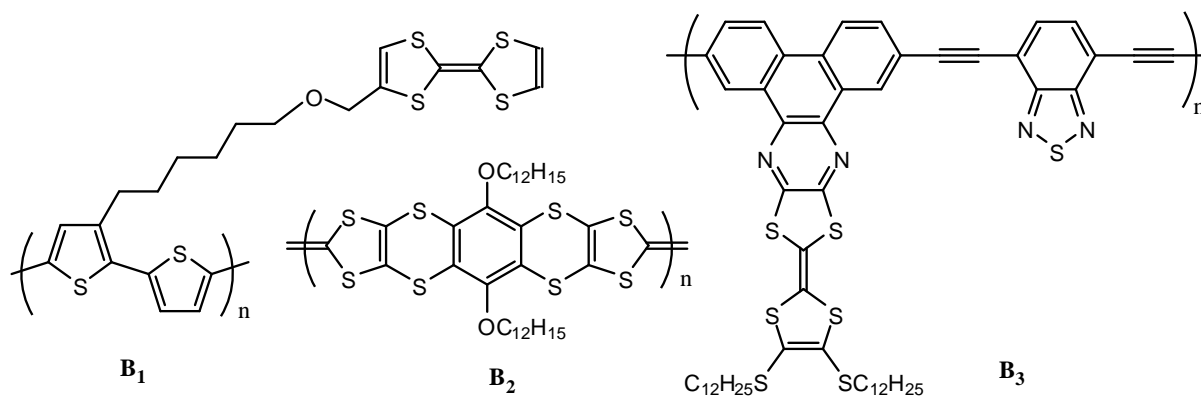
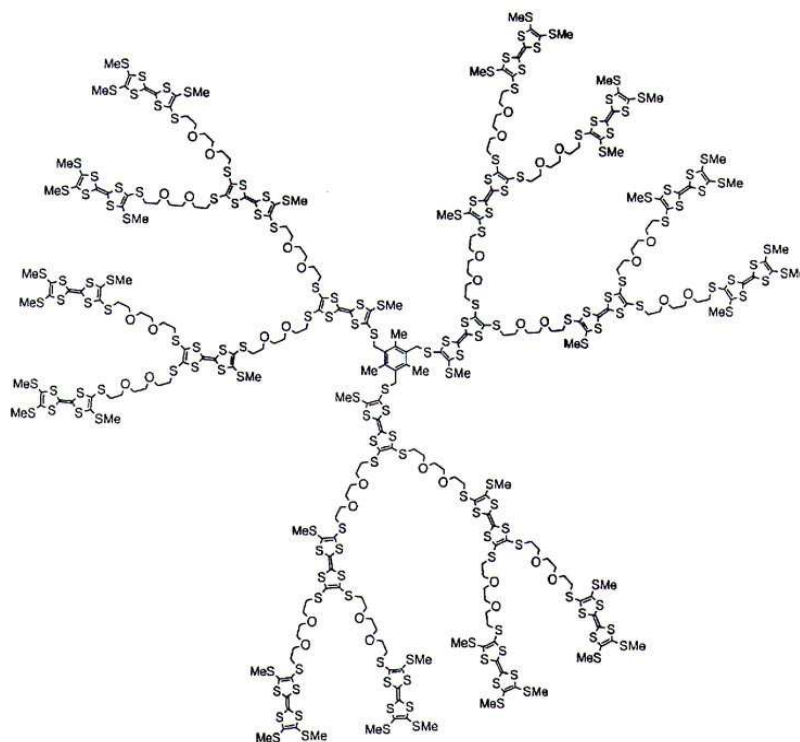


Schéma 7

- Les dendrimères, molécules possédant une structure tridimensionnelle parfaitement définie (**B₄**) (Schéma 8),²⁸ sont récemment apparus comme une nouvelle classe importante de matériaux, pouvant présenter les propriétés des polymères. La multiplication du nombre d'unités redox au sein de ces structures arborescentes est d'un intérêt tout particulier comme réservoir à électrons²⁹.



B₄
Schéma 8

²⁸ C.A. Christensen, L.M. Goldenberg, M.R. Bryce, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1998**, 509.

²⁹ A. J. Bard, *Nature*, **1995**, 374, 13.

f) Les interrupteurs et tunnels moléculaires

Le principe d'un système supramoléculaire susceptible de reconnaître et stocker l'information à l'échelle moléculaire a été démontré, par exemple dans le cas du caténaire C_1 chimiquement ou électrochimiquement commandable (Schéma 9)³⁰. Ainsi, lorsque l'unité TTF est à l'état neutre, celle-ci se situe entre les noyaux bipyridiniums en raison de l'interaction donneur-accepteur. L'oxydation en cation radical ou dication de l'entité TTF entraîne la rotation de l'éther-couronne et le remplacement du TTF par le système naphthalénique à l'intérieur de la cavité. Ce processus réversible s'accompagne d'un changement de couleur caractéristique.

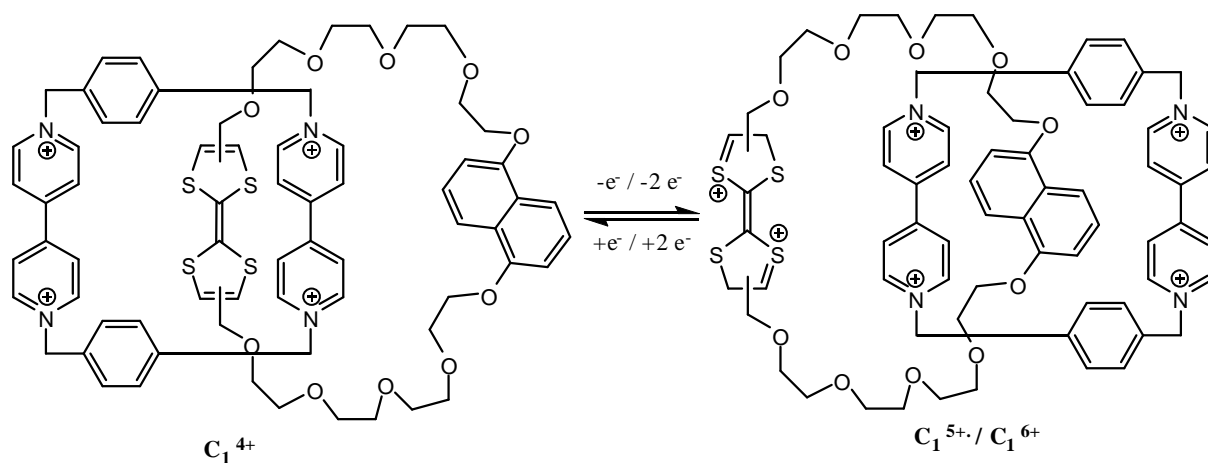


Schéma 9

Le principe des interrupteurs moléculaires a été étendu à la formation de tunnels moléculaires. Une chaîne comportant deux sites de reconnaissance du [2]-rotaxane (TTF et naphthalène) a permis de créer un système dans lequel le macrocycle se déplace en fonction de l'état d'oxydation du TTF (Schéma 10).³¹

³⁰ M. Asakawa, P.R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J.F. Stoddart, M.S. Tolley, M. Venturi, A.J.P. White, D.J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 333.

³¹ a) 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. Jeppesen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 960.

b) I. Aprahamian, W.R. Dichtel, T. Ikeda, J.R. Heath, J.F. Stoddart, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 1287.

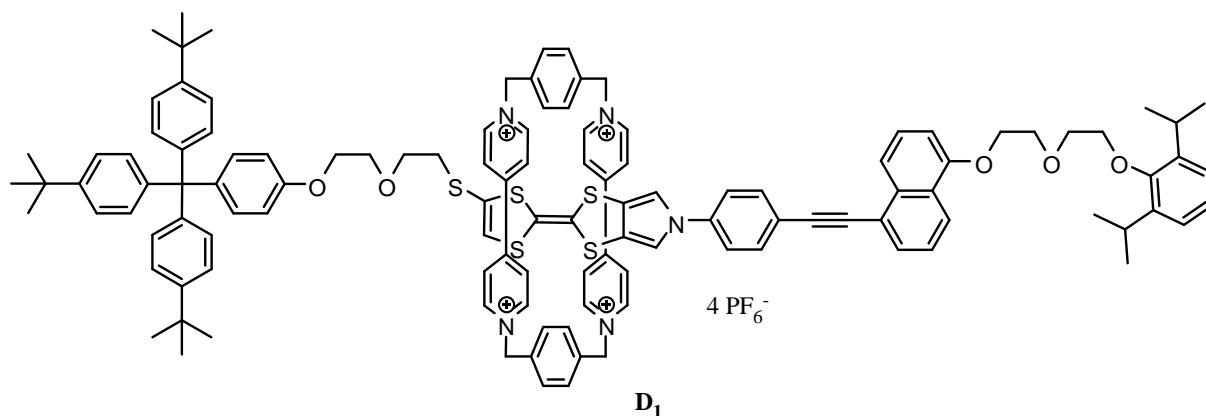


Schéma 10

Parmi les nombreuses déclinaisons de ce système apparues récemment, on peut citer l'association d'un système porphyrine- C_{60} au rotaxane. Le transfert d'électron photoinduit du TTF vers le C_{60} créant un état de charges séparées $TTF^{+}\cdot-P-C_{60}^{-}\cdot$ provoque le déplacement de la navette vers l'unité porphyrine (P) (Schéma 11).³²

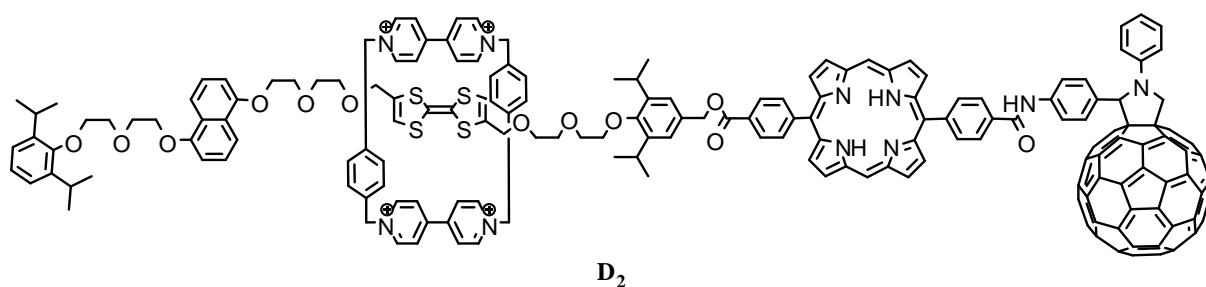


Schéma 11

2) Les systèmes TTF-Accepteur

a) Principes des systèmes D-A

L'association d'un motif donneur à un motif accepteur a pour vocation d'étudier les possibles transferts d'énergie ou d'électron et les applications qui en découlent. Ces transferts d'énergie et d'électron peuvent être de type inter ou intramoléculaire. Ces mécanismes de transfert conduisent à différentes applications dans les domaines de la conversion photovoltaïque, la photosynthèse artificielle ou encore l'électronique moléculaire.

³² S. Saha, A.H. Flood, J.F. Stoddart, S. Impellizzeri, S. Silvi, M. Venturi, A. Credi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12159.

b) Le TTF dans les systèmes D-A et A-D-A

Le TTF, possédant un fort caractère π -donneur, a été largement associé à différents motifs accepteurs (Schéma 12).³³

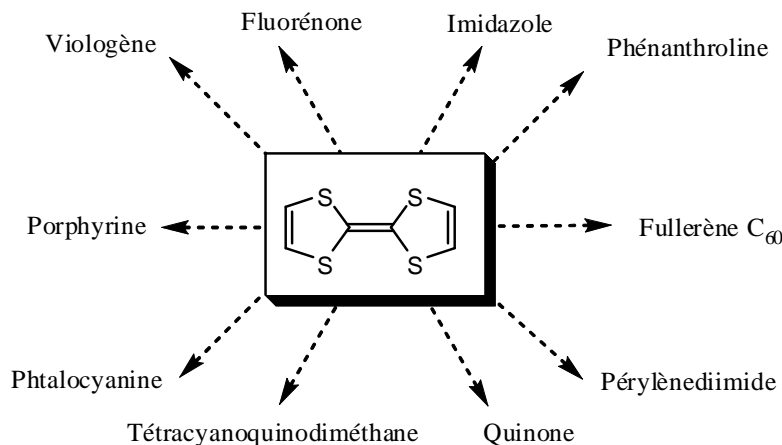


Schéma 12: Associations TTF - Accepteur

Plusieurs familles D-A sont présentées dans les paragraphes suivants.

c) Associations TTF - C₆₀

L'accrochage du TTF au fullerène C₆₀ est un domaine de recherche en pleine expansion³⁴. En effet, la possibilité d'un transfert électronique au sein de cette entité D-A peut conduire à des matériaux présentant des propriétés électroniques, optiques, magnétiques sans précédent, susceptibles de trouver des applications technologiques, en particulier l'élaboration de cellules photovoltaïques.^{34a}

Ainsi, plusieurs stratégies sont actuellement développées et, dans la plupart des cas, un transfert électronique intramoléculaire photoinduit, conduisant à un état de charges séparées à longue durée de vie, est démontré (Schéma 13).

³³ M. Bendikov, F. Wudl, D.F. Perepichka, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891.

³⁴ a) N. Martin, L. Sanchez, B. Illescas, I. Perez, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2527.

b) P. Hudhomme, *C. R. Chimie*, **2006**, 9, 881.

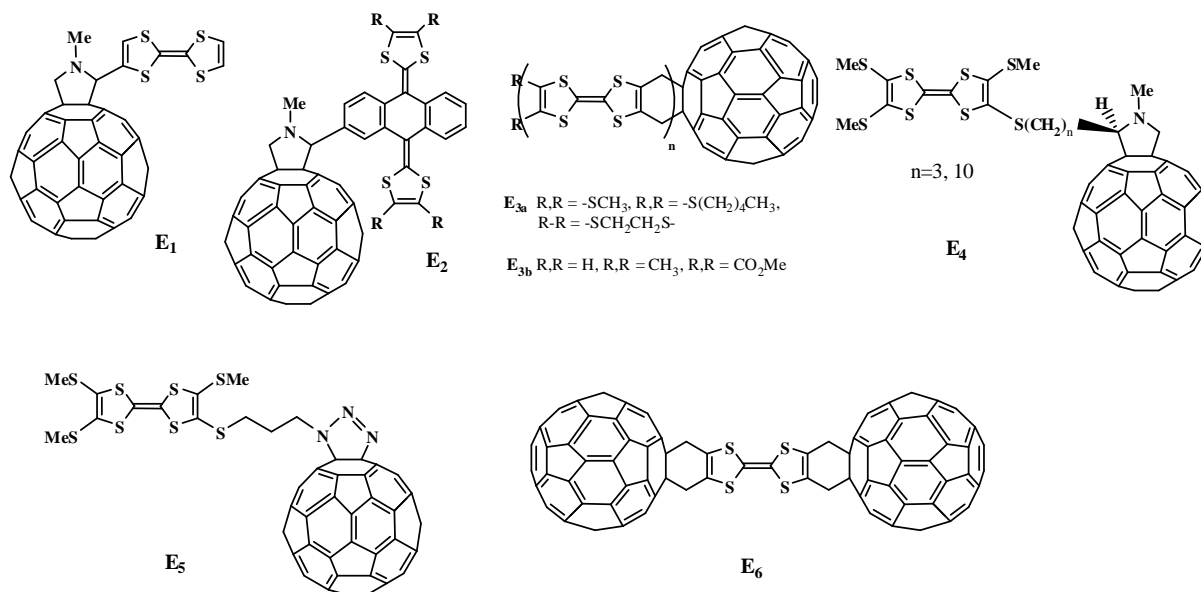


Schéma 13

Références : **E₁**³⁵, **E₂**³⁶, **E_{3a}**³⁷, **E_{3b}**³⁸, **E₄**³⁹, **E₅**⁴⁰, **E₆**⁴¹.

Récemment une “pince” pour fullerène C₆₀ a été synthétisée en utilisant un système TTF étendu (Schéma 14).⁴²

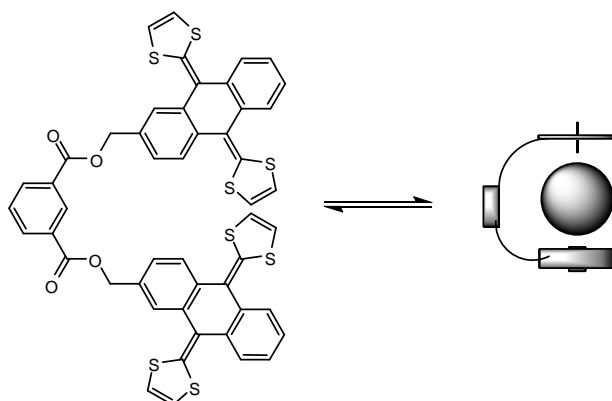


Schéma 14

³⁵ M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandonà, G. Farnia, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 5221.

³⁶ N. Martin, L. Sanchez, D.M. Guldi, *Chem. Commun.*, **2000**, 113.

³⁷ a) C. Boule, J.M. Rabreau, P. Hudhomme, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, J. Orduna, J. Garín, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3909.

b) P. Hudhomme, C. Boule, J.M. Rabreau, M. Cariou, M. Jubault, A. Gorgues, *Synth. Met.*, **1998**, 94, 73.

c) D. Kreher, M. Cariou, S.-G. Liu, E. Levillain, J. Veciana, C. Rovira, A. Gorgues, P. Hudhomme, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2137.

³⁸ a) J. Llacay, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, D. Powell, C. Rovira, *Chem. Commun.*, **1997**, 659.

b) J. Llacay, J. Veciana, J. Vidal-Gancedo, J.L. Bourdelande, R. González-Moreno, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5201.

³⁹ K.B. Simonsen, V.V. Konovalov, T.A. Konovalova, T. Kawai, M.P. Cava, L.D. Kispert, R.M. Metzger, J. Becher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1999**, 657.

⁴⁰ D.M. Guldi, S. Gonzalez, N. Martin, A. Anton, J. Garin, J. Orduna, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 1978.

⁴¹ S.-G. Liu, D. Kreher, P. Hudhomme, E. Levillain, M. Cariou, J. Delaunay, A. Gorgues, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3717.

⁴² a) E.M. Pérez, L. Sanchez, G. Fernandez, N. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7172.

b) E.M. Pérez, N. Martin, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1512.

d) Associations TTF - Pérylènediimide

Le pérylènediimide (PDI) est largement utilisé en chimie des matériaux en raison notamment de sa grande stabilité chimique et photochimique ainsi que de sa forte fluorescence.⁴³ Ainsi, il a été montré que la fluorescence du système TTF-PDI pouvait être modulée en fonction de l'état d'oxydation, le TTF conduisant ainsi à de nouveaux interrupteurs moléculaires (Schéma 15).⁴⁴

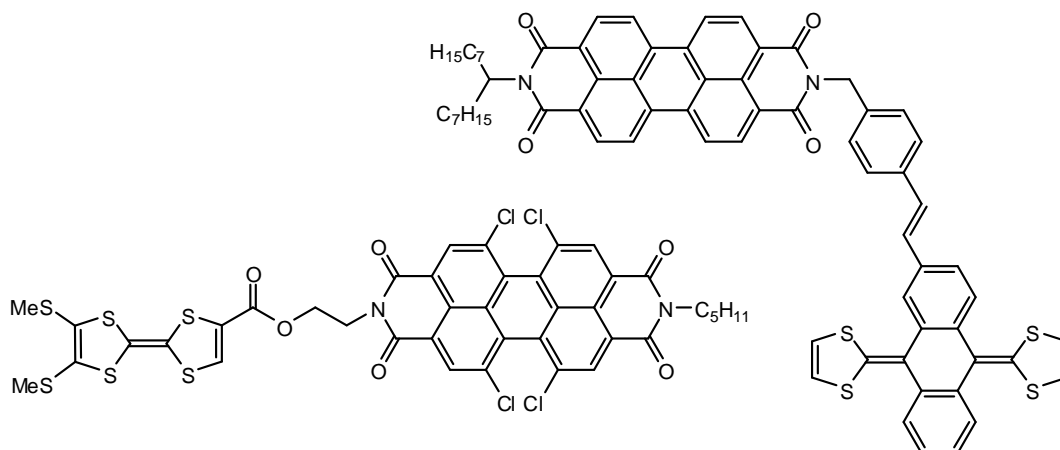


Schéma 15

e) Associations TTF - TCNQ

Associer de manière covalente le donneur TTF et l'accepteur TCNQ représente un défi pour nombre de chercheurs. Le premier système covalent envisagé est la molécule F₁ proposée par A. Aviram et M. Ratner en 1974 (Schéma 16).⁴⁵ Dans cette diode constituée d'une molécule unique, le donneur est relié à l'accepteur par un pont σ covalent non conjugué ([2.2.2]bicyclooctane). D'après ce modèle, si les molécules D- σ -A étaient orientées entre deux électrodes, alors l'asymétrie des orbitales de la molécule devrait permettre la conduction du courant dans une seule direction (principe de la rectification électrique).

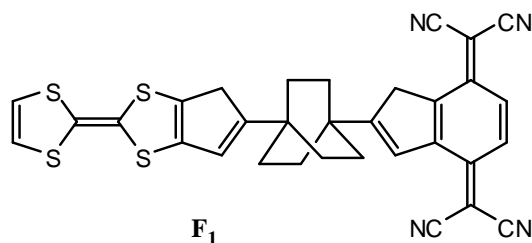


Schéma 16

⁴³ H. Langhals, *Heterocycles*, **1995**, 40, 477.

⁴⁴ a) S. Leroy-Lhez, J. Baffreau, L. Perrin, E. Levillain, M. Allain, M.-J. Blesa, P. Hudhomme, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 6313.

b) R. Gomez, C. Coia, J.L. Segura, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3225.

⁴⁵ A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 29, 277.

Ce rectifieur moléculaire, discuté à de nombreuses reprises notamment par R.M. Metzger⁴⁶, n'a jamais été synthétisé mais a servi de source d'inspiration aux chimistes qui ont cherché à synthétiser des molécules présentant une structure voisine. Le problème majeur pour la synthèse de tels systèmes est de prévenir la formation d'un complexe de transfert de charge intermoléculaire avant la création de la liaison covalente. Ce transfert de charge entre les unités TTF et accepteur conduit à la formation d'un précipité stable et généralement insoluble qui ne peut pas être traité ultérieurement.

Les molécules **F₂** et **F₃** furent les premiers composés TTF- σ -TCNQ décrits⁴⁷ mais elles ne furent que partiellement étudiées en raison de problèmes liés à leur purification, leur puretés n'étant pas analytiquement démontrée (Schéma 17).

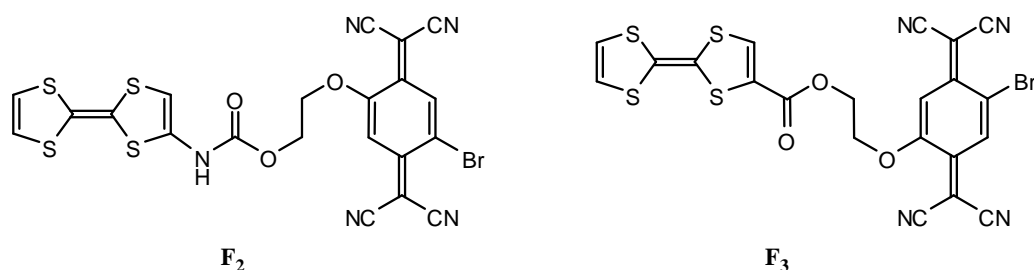


Schéma 17

M.R. Bryce et Coll. sont parvenus en 2003 à synthétiser la diade TTF-TCNQ (**F₄**)⁴⁸ parfaitement caractérisée et, deux années plus tard, J.Y. Becker et Coll. ont étudié la triade TCNQ-TTF-TCNQ (**F₅**)⁴⁹ (Schéma 18).

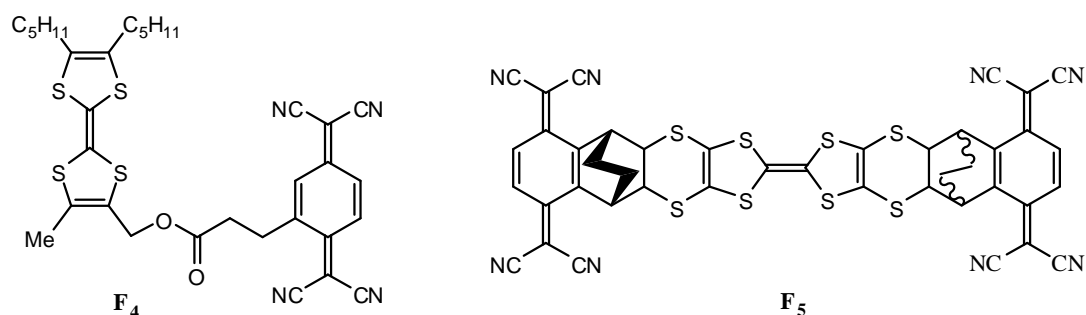


Schéma 18

⁴⁶ a) R.M. Metzger, C.A. Panetta, *Molecular Electronic Devices* (Ed: F.L. Carter), Marcel Dekker, **New York**, **1987**, 2, 5.

b) R.M. Metzger, R.R. Schumacher, M.P. Cava, R.K. Laidlaw, C.A. Panetta, E. Torres, *Langmuir*, **1988**, 4, 298.

⁴⁷ C.A. Panetta, J. Baghdadchi, R.M. Metzger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1984**, 107, 103.

⁴⁸ D. Perepichka, M.R. Bryce, C. Pearson, M.C. Petty, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 4636.

⁴⁹ E. Tsiperman, J.Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2005**, 44, 4015.

3) Les systèmes TTF - Quinone

a) Les systèmes covalents

Plusieurs types de systèmes TTF- σ -quinone ont été initialement étudiés (Schéma 19), mais aucun ne présente de bande de transfert de charge intramoléculaire spontané. Les premiers systèmes **G**₁ et **G**₂⁵⁰, préparés par M.P. Cava et R.M. Metzger, sont constitués d'un donneur et d'un accepteur liés par une chaîne alkyle, l'unité triptycène évitant le CTC intermoléculaire. Mais l'éloignement entre les deux unités redox ne permet aucune interaction entre les deux entités. Il en est de même pour le macrocycle **G**₃⁵¹ où la quinone est amenée au-dessus du TTF mais à une distance trop importante pour qu'un transfert de charge soit observé. Enfin, la stratégie utilisée pour le composé **G**₄⁵² où les deux entités redox sont reliées par un espaceur saturé et rigide -SCH₂- montre l'isolement du donneur et de l'accepteur, aucune interaction entre le TTF et la quinone n'étant alors décelable. En effet, la voltampérométrie cyclique révèle que le donneur et l'accepteur se comportent indépendamment l'un de l'autre, leurs caractères redox propres n'étant pas affectés.

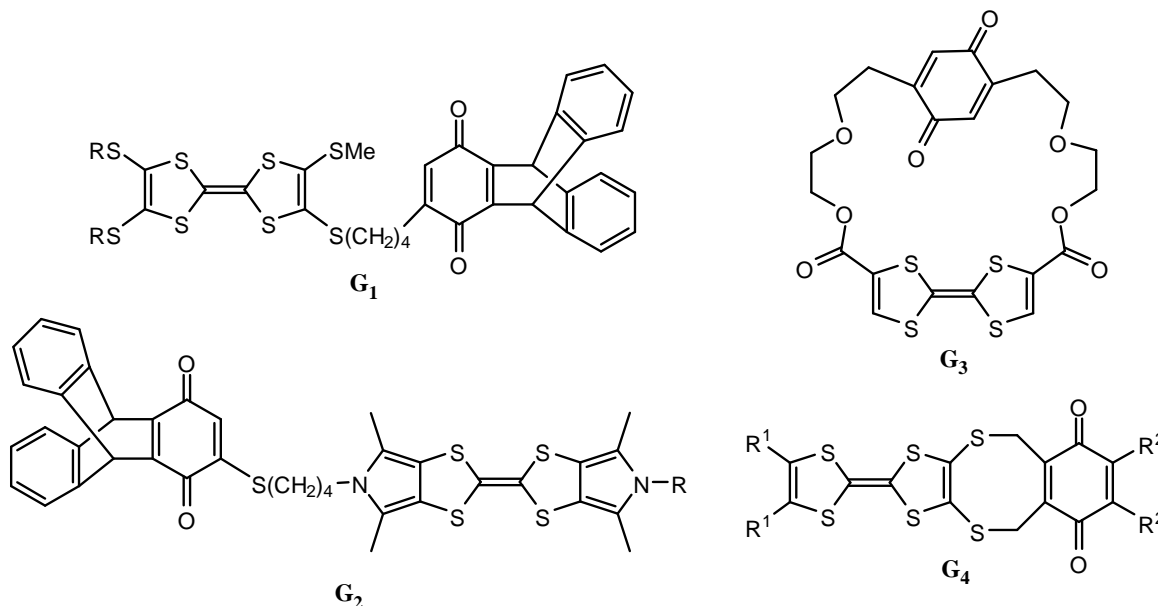


Schéma 19

⁵⁰ S. Scheib, M. P. Cava, J.W. Baldwin, R.M. Metzger, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1198.

⁵¹ R.M. Moriarty, A. Tao, R. Gilardi, Z. Song, S.M. Tuladhar, *Chem. Commun.*, **1998**, 157.

⁵² a) J.L. Segura, N. Martin, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron. Lett.*, **1996**, 37, 2503.

b) M. Gonzales, B. Illescas, N. Martin, J.L. Segura, C. Seoane, M. Hanack, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 2853.

La stratégie consistant dans le cas de l'exemple G_5 ⁵³ à rapprocher les unités redox de façon à permettre une interaction à travers l'espace favorise le processus de transfert de charge (Schéma 20). La structure cristallographique montre le positionnement de la quinone dans un plan parallèle au-dessus du TTF. La faible distance de 3.29 Å entre les deux plans rend possible des interactions faibles entre les deux entités redox.

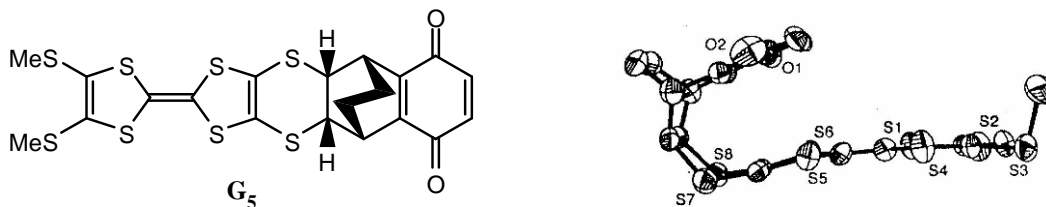


Schéma 20

Le spectre UV-Visible présente une large bande d'absorption entre 550 et 950 nm avec un maximum à 685 nm. Un transfert électronique intramoléculaire photoinduit est également détecté par un signal en résonance paramagnétique électronique (RPE) après irradiation de la molécule. Ceci constitue un des premiers exemples en série TTF de systèmes présentant des propriétés de transfert de charge intramoléculaire à travers l'espace. Plusieurs types de systèmes TTF- π -quinone ont ensuite été décrits (G_6 ⁵⁴, G_7 ⁵⁵, G_8 ⁵⁶) (Schéma 21) et une bande de transfert de charge intramoléculaire a pu être mise en évidence pour les cas des composés G_6 et G_7 , l'introduction d'un espaceur conjugué favorisant ce processus.

Dans le cas du composé G_8 comprenant un TTF étendu et une anthraquinone, aucune bande de transfert de charge intramoléculaire n'est observée sur le spectre UV-Visible. Ceci pourrait être attribué à la conformation "dite en papillon" (voir chapitre III) de la partie TTF étendu qui ne serait pas favorable à un tel phénomène. Enfin, la synthèse du composé G_9 ⁵⁷ a été récemment rapportée mais aucune étude relative au transfert de charge n'est décrite.

⁵³ E. Tsiperman, T. Regev, J.Y. Becker, J. Bernstein, A. Ellern, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Chem. Commun.*, **1999**, 1125.

⁵⁴ N. Gautier, N. Mercier, A. Riou, A. Gorgues, P. Hudhomme, *Tet. Lett.*, **1999**, 40, 5997.

⁵⁵ I. Perez, S.-G. Liu, N. Martin, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 3796.

⁵⁶ C.A. Christensen, M.R. Bryce, A.S. Batsanov, J.A. K. Howard, J.O. Jeppesen, J. Becher, *Chem. Commun.*, **1999**, 2433.

⁵⁷ W. Xu, D. Zhang, B. Zhang, D. Zhu, L. Fan, X. Jin, *Synth. Met.*, **2001**, 123, 245.

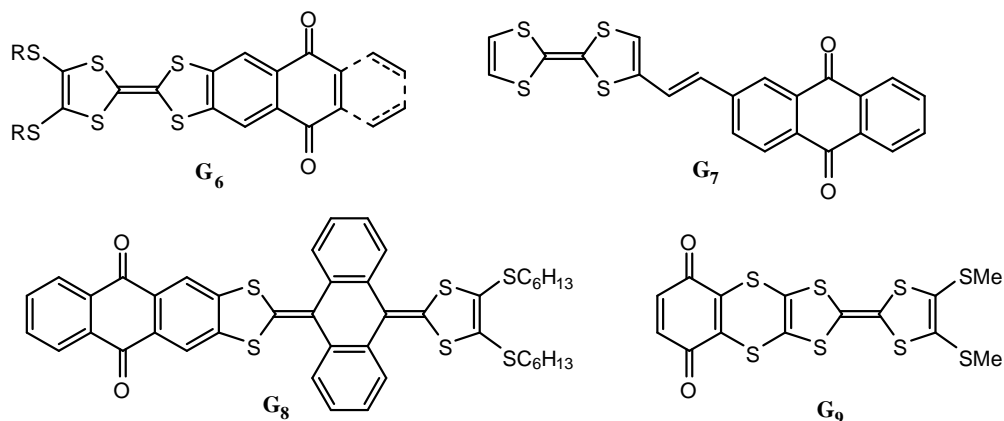


Schéma 21

Très récemment, un système regroupant les concepts de récepteur moléculaire *via* la chaîne polyéther et donneur - accepteur *via* les unités TTF et Quinone a été proposé par D. Zhu et Coll. La chélation de la chaîne polyéther par le métal provoque un changement de conformation qui permet le transfert d'électron du TTF vers la quinone (Schéma 22).⁵⁸

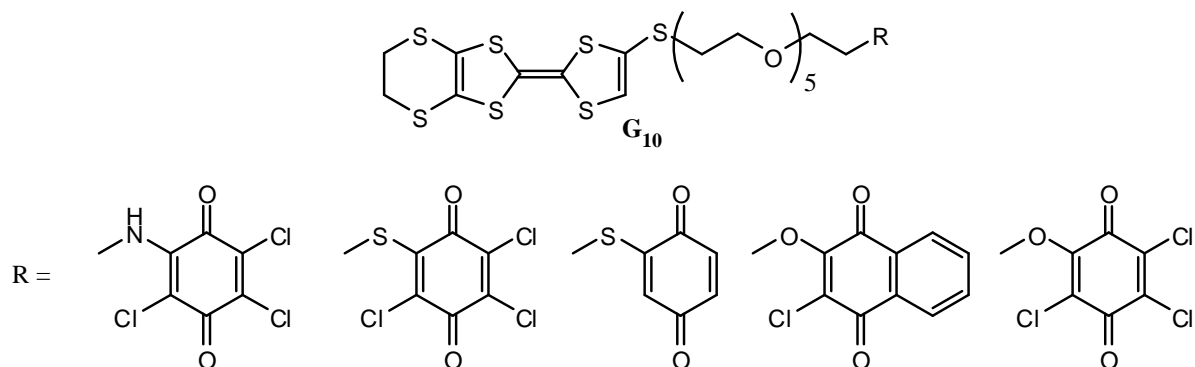


Schéma 22

b) Les systèmes fusionnés

A notre connaissance, les systèmes D-A fusionnés sans espaceur π n'ont que deux précédents dans la littérature, en l'occurrence un système A-D-A décrit par W. H. Watson⁵⁹ et un système D-A-D présenté par K. Müllen (Schéma 23)⁶⁰.

⁵⁸ a) H. Wu, D. Zhang, L. Su, K. Ohkubo, C. Zhang, S. Yin, L. Mao, Z. Shuai, S. Fukuzumi, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 6839.

b) H. Wu, D. Zhang, G. Zhang, D. Zhu, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4271.

⁵⁹ W. H. Watson, E. E. Eduok, R. P. Kashyap, M. Krawiec, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 3035.

⁶⁰ S. Frenzel, K. Müllen, *Synth. Met.*, **1996**, 175.

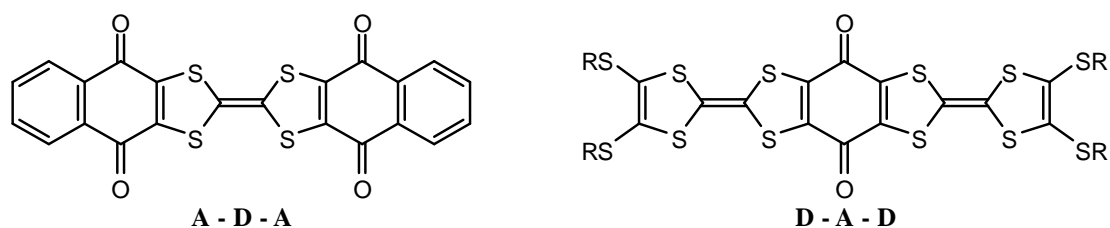


Schéma 23

Tout d'abord, W. H. Watson et Coll. ont décrit la synthèse du *bis*(1,4-naphthoquinone)TTF. Ce système A-D-A apparaît comme étant particulièrement insoluble et présente une vague de réduction ($E^{\circ}_{1/2} = -0.32\text{V}$). Cependant, aucun pic d'oxydation n'est détecté. La structure du composé a été avancée mais pas clairement démontrée et aucun transfert de charge n'a été détecté en raison des problèmes liés à son insolubilité.

K. Müllen s'est intéressé au système D-A-D en préparant la quinone fusionnée de part et d'autre à une entité TTF. L'étude en voltampérométrie cyclique montre deux vagues d'oxydation réversibles à deux électrons, conduisant tout d'abord à l'espèce dication-diradical (un électron est arraché à chaque TTF) puis à l'entité tétracation, respectivement à $E_{1/2} = +0,60\text{ V}$ et $E_{1/2} = +1,02\text{ V}$ (CH_2Cl_2 , 40°C , $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, ECS, $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$). L'étude de ce composé par spectroscopie UV-Visible met en évidence un transfert de charge intramoléculaire entre les unités D et A. Celui-ci est caractérisé par une bande d'absorption variable en fonction de la polarité du solvant [$\lambda_{\text{max}} = 787\text{ nm}$ (dioxane), 819 nm (toluène), 877 nm (CH_2Cl_2)] et indépendante de la concentration.

Un nouveau système A-D-A intégrant le donneur TTF à l'accepteur Quinone (Q) a été synthétisé au sein de notre laboratoire (Schéma 24).⁶¹ Ce système Q-TTF-Q soluble a pu être caractérisé sans ambiguïté et son étude a permis de mettre en évidence une propriété originale du TTF, ce dernier se comportant alors comme pont moléculaire (voir chapitre I). En effet, une transition intervalence à valence mixte (classe II) pour le monoanion radical $\text{Q}^{\cdot-}\text{-TTF-Q}$ a été mise en évidence par RPE.

⁶¹ a) N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 2765.

b) F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme, M. Masino, A. Girlando, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 2164.

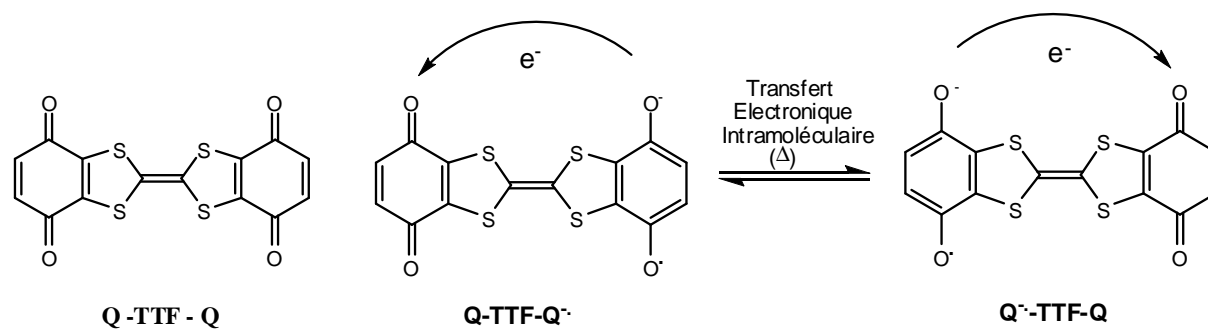


Schéma 24

Ce composé présente une bande de transfert de charge intramoléculaire dépendante de la polarité du solvant (λ_{max} : DMSO : 670 nm; CH_2Cl_2 : 782 nm ; CS_2 : 808 nm)

Ces mêmes travaux ont également conduit à la synthèse de systèmes fusionnés D-A ($\text{R} = \text{SC}_5\text{H}_{11}$)⁶¹ et ($\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$)⁶² (Schéma 25), composés dont les propriétés d'optique non linéaire (ONL) du 3^{ème} ordre (hyperpolarisabilité cubique γ) sont parmi les plus importantes décrites à ce jour.⁶³ Par ailleurs, le système *bis*(1,4-naphtoquinone)TTF initialement proposé par W. H. Watson⁵⁹ a été synthétisé par une voie différente et caractérisé sans ambiguïté d'un point de vue chimique et électrochimique. Notons que l'ensemble de ces composés fusionnés TTF-Q et Q-TTF-Q présente une bande de transfert de charge intramoléculaire.

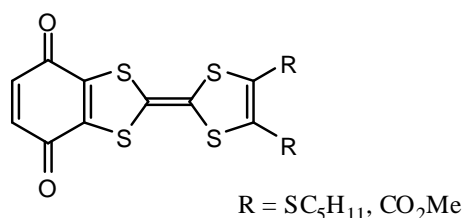


Schéma 25

⁶² J. Baffreau, F. Dumur, P. Hudhomme, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 1307.

⁶³ I. Fuks-Jancarek, J. Luc, B. Sahraoui, F. Dumur, P. Hudhomme, J. Berowski, I. Kityk, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 10179.

4) Les systèmes TTF - 1,10-Phénanthroline

Des complexes de transfert de charge associant le donneur TTF et l'accepteur 1,10-phénanthroline (Phen) ont été décrits,⁶⁴ mais leur association de manière covalente a fait l'objet de peu de développements. Tout d'abord, J.-P. Sauvage et Coll. ont synthétisé le système D-A (**H**₁) qui fut utilisé comme brique moléculaire principale pour la formation du caténane **H**₂ correspondant en utilisant l'effet template de l'ion Cu⁺ (Schéma 26).⁶⁵

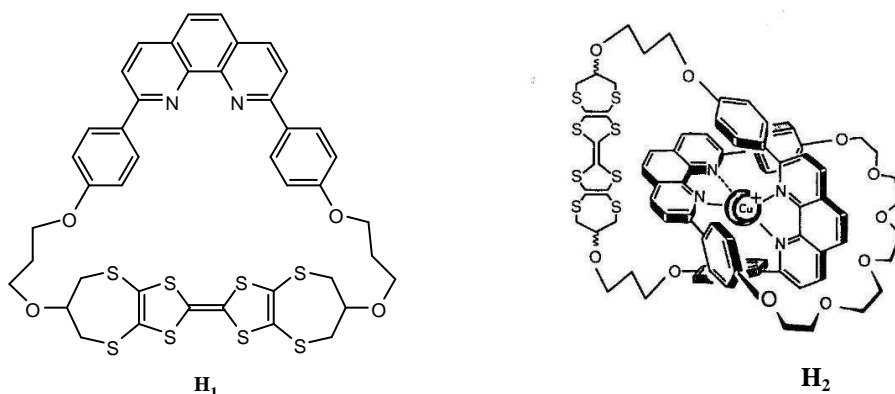


Schéma 26

Selon un concept analogue, les macrocycles **H**₃ et **H**₄ ont été préparés et utilisés pour la reconnaissance de cations (Cu⁺, Ag⁺, Li⁺) (Schéma 27).⁶⁶

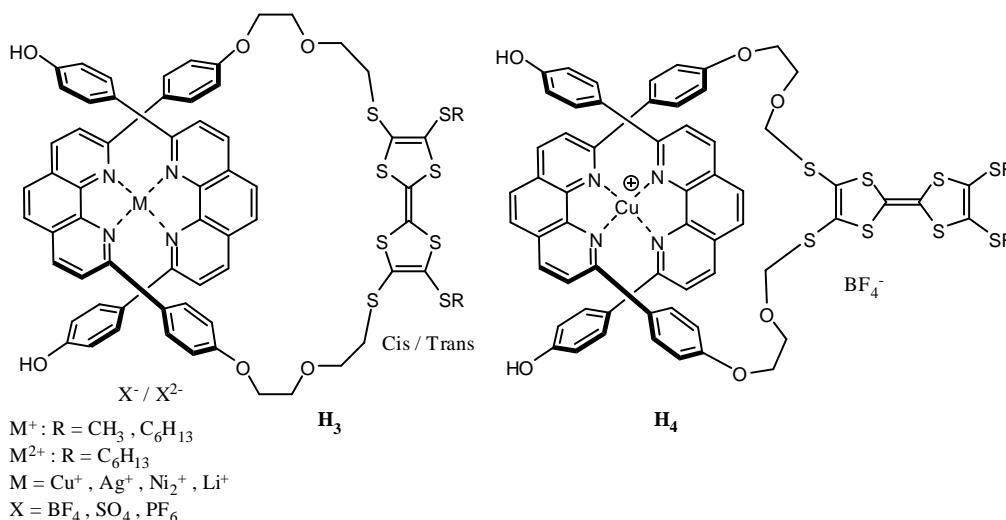


Schéma 27

⁶⁴ a) S.S. Turner, D. Le Pevelen, P. Day, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2739.

b) E. Z. Kurmaev, A. Moewes, S. G. Chiuzbian, L. D. Finkelstein, M. Neumann, S. S. Turner, P. Day, *Phys. Rev. B*, **2002**, 65, 235106.

c) F. Setifi, S. Golhen, L. Ouahab, S. S. Turner, P. Day, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, 4, 1.

d) S. S. Turner, D. Le Péleven, P. Day, K. Prout, *J. Sol. State Chem.*, **2002**, 168, 573.

e) S. S. Turner, S. G. Carling, P. Day, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, *J. Phys. IV France*, **2004**, 114, 585.

f) S. Wang, P. Day, L. M. Toma, M. Julve, J. D. Wallis, *Inorg. Chim. Act.*, **2006**, 359, 3283.

⁶⁵ T. Jorgensen, J. Becher, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 4339.

⁶⁶ K. S. Bang, M. B. Nielsen, R. Zubarev, J. Becher, *Chem. Commun.*, **2000**, 215.

Plus récemment, et parallèlement au présent travail de thèse, S. Decurtins et Coll. ont présenté le premier assemblage fusionné **H₅** associant le donneur TTF et l'accepteur dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine (dppz), unité qui intègre le motif 1,10-phénanthroline (Schéma 28).⁶⁷ L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique de ce système D-A montre les deux vagues d'oxydation $E_{1/2} = + 0,73$ V et $E_{1/2} = + 1,08$ V (CH_2Cl_2 , $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag/AgCl) correspondant à l'apparition des espèces cation-radical $\text{TTF}^{\cdot+}$ puis dication TTF^{2+} et une vague de réduction $E_{1/2} = - 1,17$ V correspondant à la formation de l'espèce anion-radical $\text{dppz}^{\cdot-}$. Il s'avère que le second processus d'oxydation n'est pas réversible et l'hypothèse de l'instabilité du dication est avancée et attribuée à une probable rupture de conjugaison entre les unités TTF^{2+} et dppz. D'autre part, une bande de transfert de charge intramoléculaire centrée vers 540 nm est observée. L'unité dppz présente un site de coordination intéressant et l'addition de cations Fe^{2+} et Zn^{2+} se traduit par un changement de couleur du pourpre vers le bleu et un déplacement bathochrome 50 nm de la bande de transfert de charge. La coordination du site phénanthroline par un métal correspond à une réduction de la densité électronique sur le système aromatique et donc un abaissement du niveau énergétique de l'orbitale basse vacante (BV).

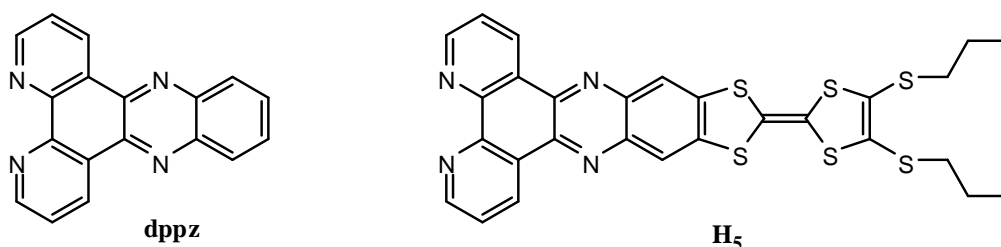


Schéma 28

Ce travail a été étendu à la préparation et à l'étude des propriétés photophysiques des complexes de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-n}(\text{TTF-dppz})_n](\text{PF}_6)_2$ (avec $n = 1-3$ et bpy = 2,2'-bipyridine) (Schéma 29).⁶⁸ Ces complexes de ruthénium (II) présentent une bande de transfert de charge intraligand (ILCT) et un transfert d'électron est mis en évidence au sein de ce système conduisant à un état de charges séparées $\text{TTFdppz}^{\cdot-}\text{-Ru}^{2+}\text{-dppzTTF}^{\cdot+}$ présentant une durée de vie particulièrement intéressante d'environ 2,3 μs (CH_2Cl_2).

⁶⁷ C. Jia, S.-X. Liu, C. Tanner, C. Leiggener, A. Neels, L. Sanguinet, E. Levillain, S. Leutwyler, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 3804.

⁶⁸ C. Goze, C. Leiggener, S.-X. Liu, L. Sanguinet, E. Levillain, A. Hauser, S. Decurtins, *Chem. Phys. Chem.*, **2007**, 8, 1504.

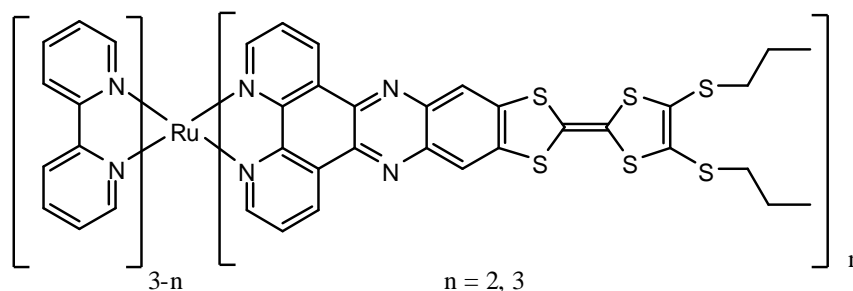


Schéma 29

5) Objectifs du travail

Les exemples présentés précédemment démontrent l'importance des systèmes moléculaires Donneur-Accepteur à base de TTF. Compte tenu de leur intérêt, des travaux antérieurs réalisés au laboratoire, associant le TTF au noyau quinone Q, et de la propriété attrayante d'utiliser le TTF comme pont moléculaire au sein de systèmes Q-TTF-Q, nous nous sommes orientés vers la conception de composés Q-TTF-Q analogues fusionnés comportant un espaceur conjugué au niveau du cœur TTF (Schéma 30). Etant donné qu'un espaceur conjugué a pour effet d'abaisser le potentiel d'oxydation du TTF, il semblait intéressant de vérifier si un transfert d'électron utilisant le TTF étendu comme pont moléculaire entre les deux unités Quinone restait possible et de déterminer les caractéristiques d'un éventuel système à valence mixte. L'objectif était également de déterminer la longueur limite accessible pour un tel transfert d'électron intramoléculaire (voir chapitre I).

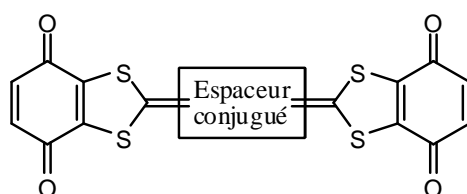
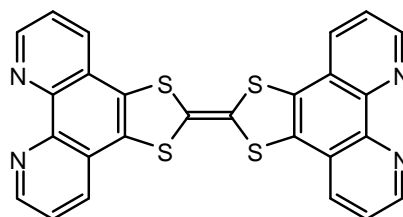


Schéma 30

Etant donné qu'au début de ce travail, aucun système fusionné associant le TTF et la 1,10-Phénanthroline (Phen) n'avait été décrit, nous avons également souhaité examiner la synthèse du système fusionné Phen-TTF-Phen (Schéma 31) (voir chapitre II).



Phen - TTF - Phen

Schéma 31

La possibilité de moduler l'interaction électronique entre deux chromophores ou unités électroactives par un stimulus externe (réaction redox, photochimique...) est une approche prometteuse dans le domaine des matériaux et dispositifs nanostructurés en vue d'applications notamment en électronique moléculaire. Ainsi, les complexes des métaux de transition, tels que les complexes de type ruthénium(II) ou osmium(II), sont particulièrement intéressants dans la conception de dispositifs photoactifs du fait de leurs propriétés photophysiques (existence d'états excités de transfert de charge métal-ligand luminescents) et d'oxydoréduction. C'est pourquoi, nous avons envisagé dans un premier temps d'accéder au complexe symétrique de ruthénium (II) du système Phen-TTF-Phen afin d'étudier si une possible communication entre les deux métaux pouvait exister utilisant le TTF comme pont moléculaire (Schéma 32).

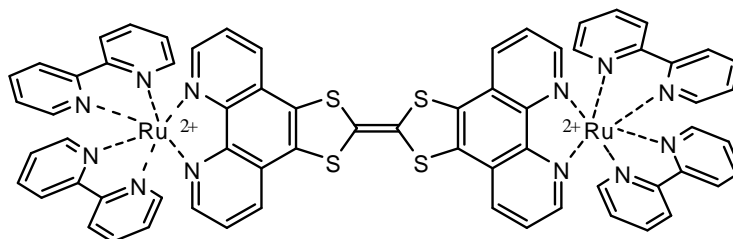


Schéma 32

Un dernier objectif visait à synthétiser des systèmes fusionnés incorporant un motif TTF étendu à une unité dipyridoquinoxaline (dpq). Un tel système correspond également à un système D-A fusionné, mais met en œuvre un dérivé étendu du TTF et un site de connection différent par rapport aux architectures existantes. Une telle structure constitue ainsi une nouvelle approche dans le design d'assemblages D-A, propice à une meilleure compréhension des mécanismes de transfert mis en jeu. Par ailleurs, ils permettront d'étudier la complexation de l'unité Phen avec des cations, en utilisant le TTF comme sonde redox ou optique (Schéma 33) (voir chapitre III).

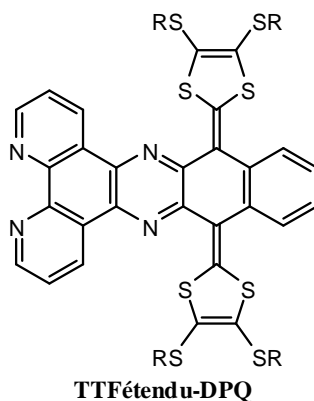


Schéma 33

III-CHAPITRE I

FONCTIONNALISATION DU TTF : VERS DE NOUVEAUX SYSTEMES TTF- Q ET Q-TTF-Q

(Q = *p*-benzoquinone)

1) Introduction et objectifs

Parmi les systèmes Donneur-Accepteur (D-A) intégrant le TTF et la *p*-benzoquinone (Q), les assemblages fusionnés sont certainement, de par les contraintes structurales imposées, les moins étudiés jusqu'à présent. Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire ont porté sur l'étude des assemblages TTF-benzoquinone fusionnés du type D-A (TTF-Q) **1** et A-D-A (Q-TTF-Q) **2**.⁶¹ Ces matériaux se caractérisent par un gap HO-BV faible et la présence d'un transfert de charge intramoléculaire. Parmi les résultats les plus remarquables sur cette série, la démonstration grâce à la RPE d'une transition intervalence à valence mixte (classe II) pour le monoanion radical Q⁻-TTF-Q a permis de mettre en évidence une nouvelle propriété du TTF, celui-ci pouvant alors jouer le rôle de pont moléculaire.

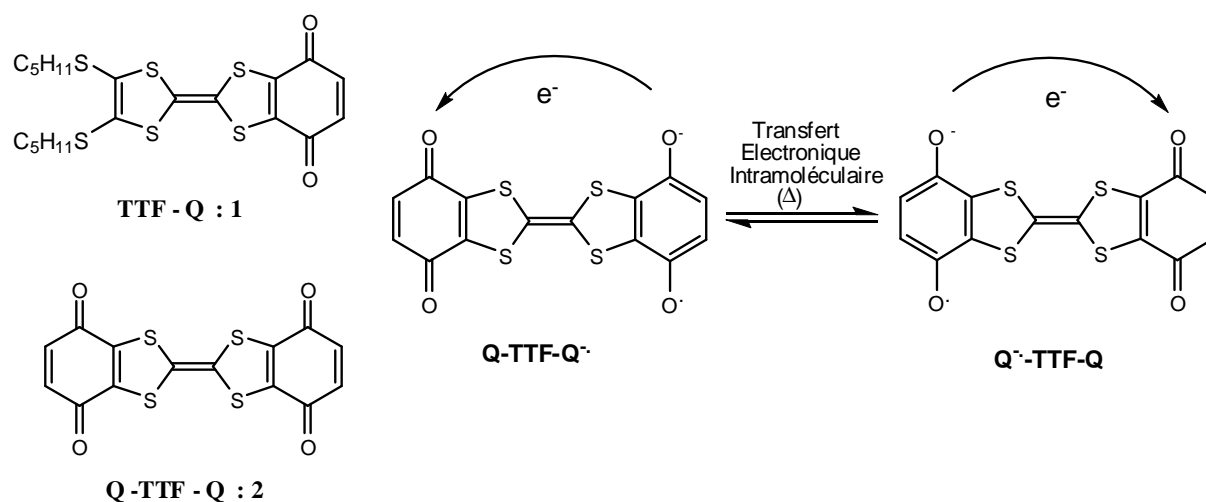
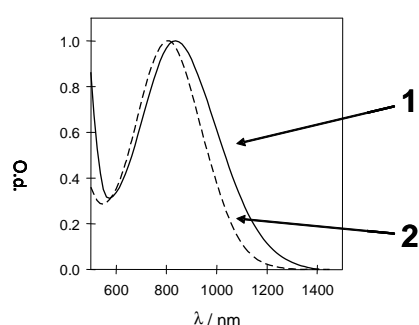
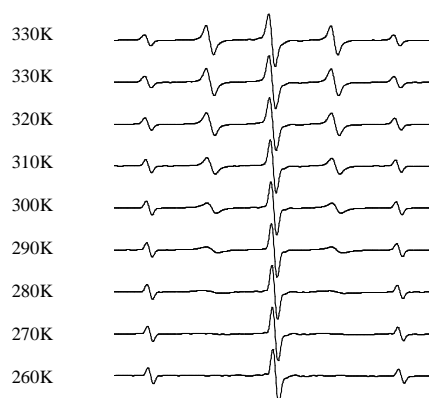


Schéma 34



Spectres UV-Visible normalisés montrant la bande de transfert de charge pour les composés TTF-Q **1** et Q-TTF-Q **2**. Le coefficient d'extinction molaire, calculé dans le toluène, est de $425 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la diade **1** et de $780 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour la triade **2**.



Spectres RPE montrant le transfert électronique intramoléculaire en fonction de la température au sein du système Q^{•-}-TTF-Q (**2^{•-}**)

Figure 3

La triade **2** est réduite chimiquement et sélectivement en radical anion $2^{\cdot-}$ (Schéma 35). Cet état est accessible car si le voltampérogramme cyclique montre les deux vagues d'oxydation monoélectronique réversible du TTF à + 0,99 et + 1,36 V, il montre également une dégénérescence avec deux vagues de réduction monoélectronique à - 0,20 et - 0,28 V indiquant que les deux fonctions quinone sont susceptibles d'interagir l'une avec l'autre.

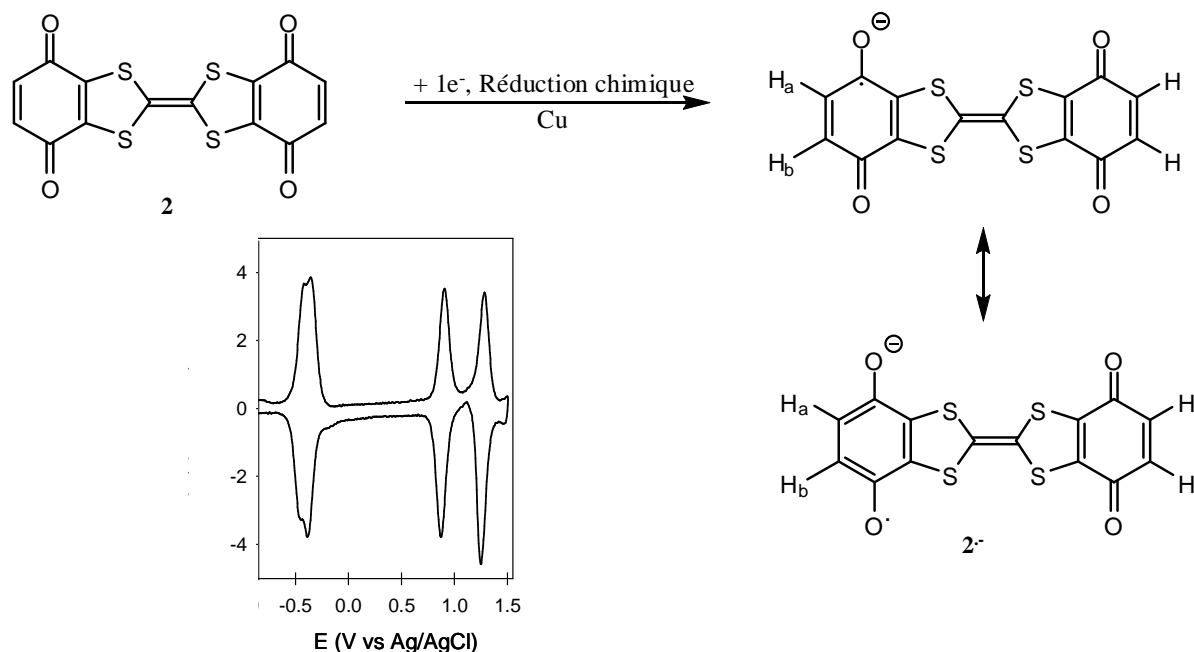


Schéma 35

Le spectre RPE du radical anion $2^{\cdot-}$ (Figure 3) montre qu'à basse température l'électron est localisé sur une seule quinone avec l'observation d'un triplet, résultant d'un couplage de l'électron avec seulement les protons Ha et Hb. L'élévation de la température rend possible le transfert électronique intramoléculaire d'une quinone à l'autre avec l'apparition d'un quintuplet signifiant que l'électron est alors couplé avec l'ensemble des quatre protons des fonctions quinone.

Cette nouvelle propriété d'utilisation du TTF comme pont moléculaire ouvre un grand champ d'investigation dans le domaine des matériaux moléculaires et notamment pour l'élaboration de fils électriques à l'échelle nanométrique. Pour valoriser ce résultat très prometteur, nous avons souhaité développer d'autres structures comparables Q-TTF-Q afin de déterminer l'influence des paramètres suivants sur la qualité du transfert électronique:

- La longueur du pont
- Le potentiel d'oxydation du TTF
- La nature de l'accepteur

Les deux premiers paramètres peuvent être étudiés grâce à l'introduction d'un espaceur conjugué au cœur même du TTF. En plus de l'augmentation de la distance entre les deux unités quinone, un abaissement significatif des potentiels des deux oxydations successives du TTF est attendu. Le troisième paramètre fait l'objet d'une nouvelle molécule cible (Phen-TTF-Phen) qui sera développé au chapitre II.

Plus récemment, le composé **3** comportant deux fonctions méthoxycarboxyles disponibles sur le motif TTF a été synthétisé selon deux stratégies bien distinctes (Schéma 36).⁶² La voie A est basée sur l'hétérocouplage non sélectif en présence de trialkylphosphite alors que la voie B s'appuie sur une réaction sélective de type Wittig.

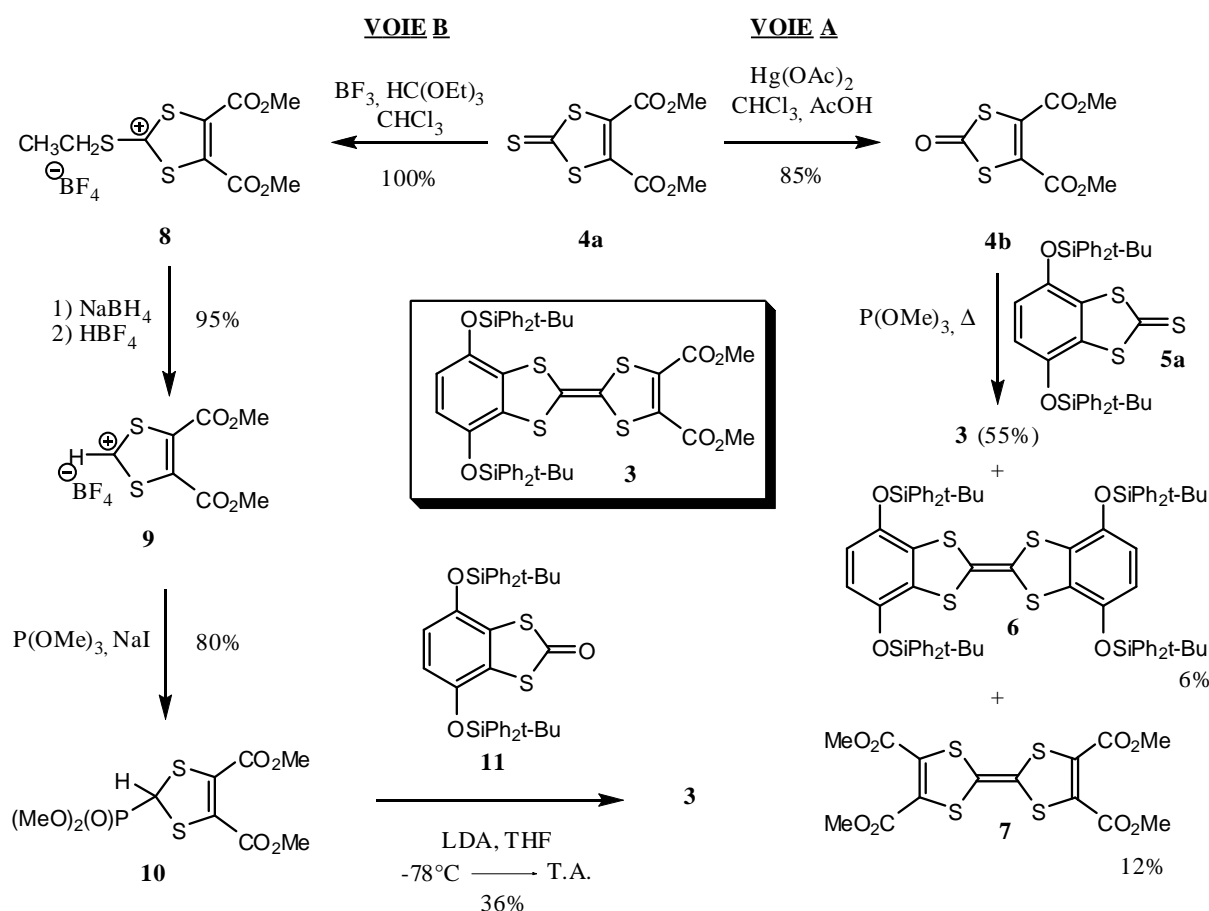


Schéma 36

De ces deux stratégies, la voie A bien que non sélective est privilégiée en raison du nombre d'étapes moins élevé, d'un rendement global supérieur de plus la différence importante de polarité entre les composés **3**, **6** et **7** autorise une purification relativement aisée du TTF dissymétrique.

La déprotection des groupements silylés conduit à l'hydroquinone intermédiaire **12** qui peut être isolée. Si cette fonction hydroquinone est susceptible d'être utilisée comme source de liaisons hydrogène pouvant avoir un rôle clé dans l'organisation cristalline de sels de cations radicaux,⁶⁹ elle fut tout d'abord exploitée pour conduire par oxydation au système TTF-Q **13** et par estérification à la triade C₆₀-TTF-C₆₀ **14** (Schéma 37).

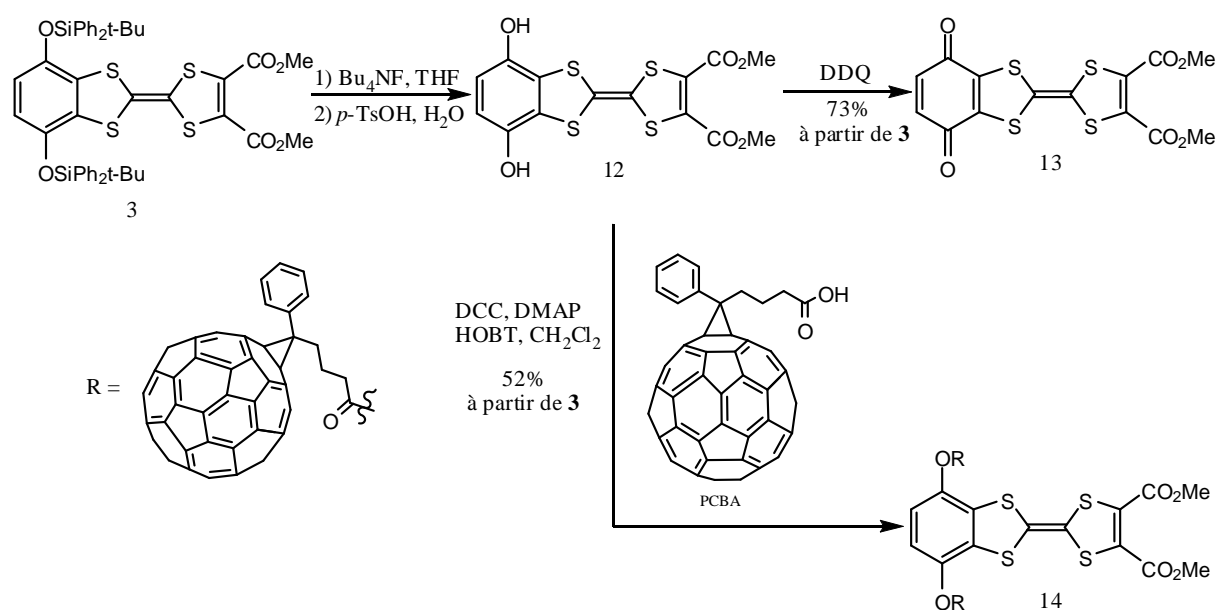


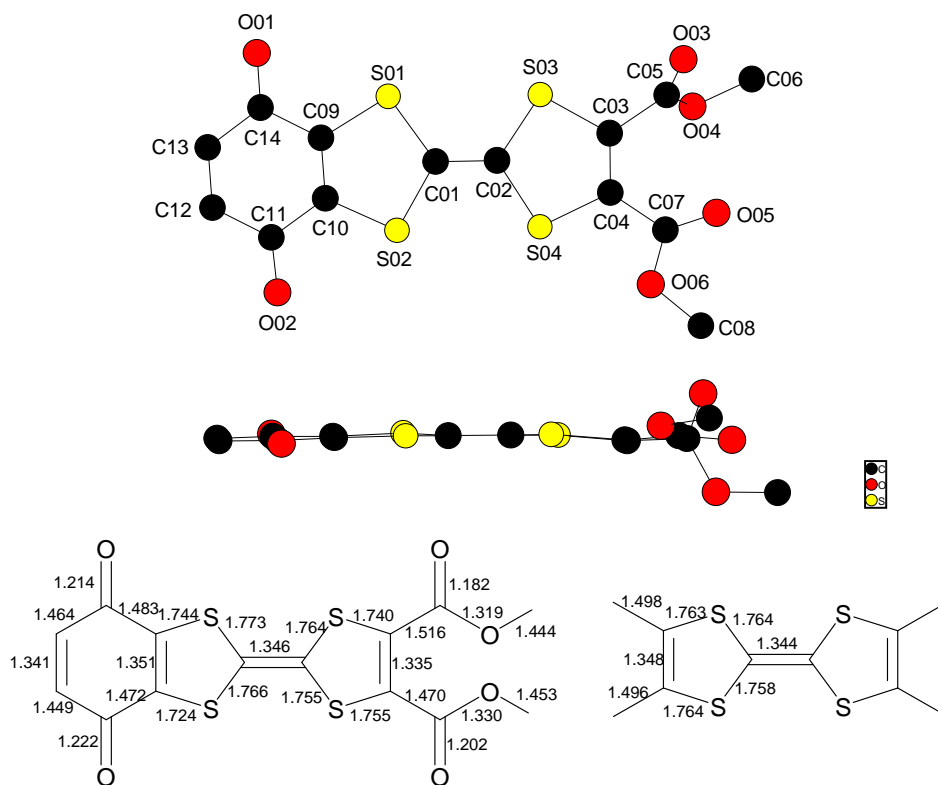
Schéma 37

La fonction diester présente sur le TTF **3** a également été mise à profit avec sa réduction en dialcool selon une méthode développée par P. Blanchard⁷⁰ conduisant au composé **15**. Le passage au TTF dibromé **16** selon une méthodologie mise au point au laboratoire⁷¹ est suivi d'une élimination réductrice^{37c} fournissant le diène intermédiaire qui est piégé par le C₆₀ selon une cycloaddition [4+2] de type Diels-Alder pour obtenir la dyade TTF-C₆₀ **17**.^{34b}

⁶⁹ M. Fourmigué, P. Batail, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5379.

⁷⁰ P. Blanchard, G. Duguay, J. Cousseau, M. Sallé, M. Jubault, A. Gorgues, K. Boubekeur, P. Batail, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 2113.

⁷¹ P. Hudhomme, S.-G. Liu, D. Kreher, M. Cariou, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 2927.



Comparaison des longueurs de liaison (en Å) d'après les structures RX du TTF-quinone et du TM-TTF
Schéma 40

L'empilement colonnaire se caractérise par une orientation alternée des molécules de TTF. De plus, au sein de ces empilements, les molécules de TTF sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres.

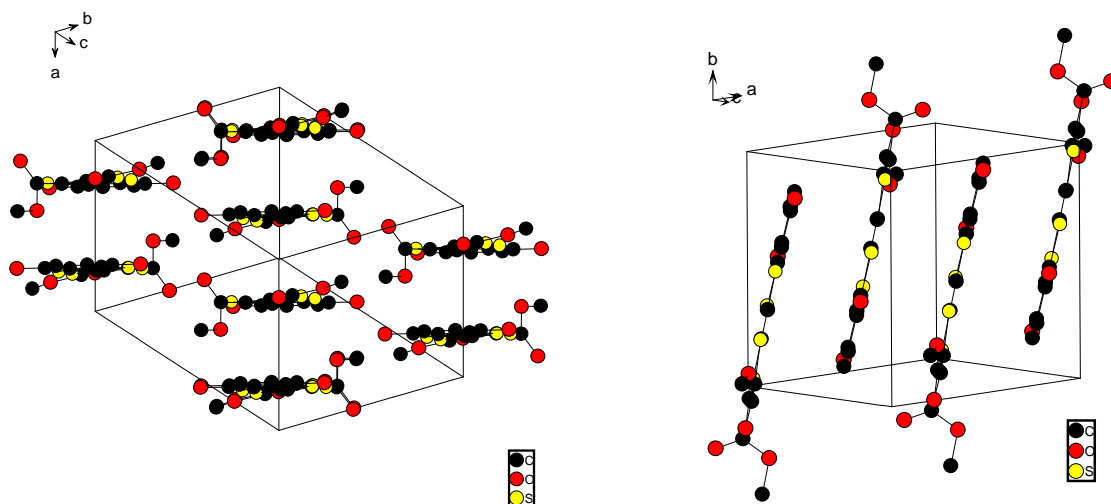


Figure 4

Les molécules se trouvent être associées sous forme de dimères et la distance entre les deux plans définis par les noyaux TTF est égale à 3,49 Å. La distance séparant les atomes de soufre entre deux TTF est égale à 3,80 Å, ce qui est supérieur à la somme des rayons de Van der Waals (r_{vW}) du soufre ($r_{vW} = 1,40$ Å pour l'atome d'oxygène et $r_{vW} = 1,85$ Å pour l'atome de soufre). Un tel empilement au sein d'un dimère n'est pas favorable à une interaction entre le donneur TTF et l'accepteur quinone (Figure 5).

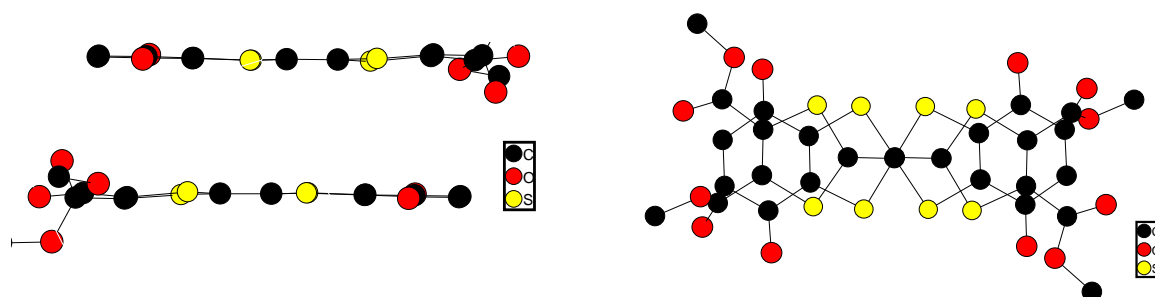


Figure 5

2) Introduction d'un espaceur conjugué au cœur du TTF

Le principal intérêt de l'insertion d'un espaceur conjugué au sein du TTF est l'abaissement des potentiels d'oxydation de celui-ci. Par ailleurs, l'extension spatiale d'un motif TTF entraîne une meilleure stabilisation des états oxydés et une diminution des répulsions coulombiennes dans les états polycationiques.⁷³ Cette extension entraînerait au niveau de ces systèmes étendus TTF-Q une diminution de l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (BV).

a) Tentative d'insertion d'une unité thiophène au sein du TTF

Une réaction de couplage entre une thione et une fonction aldéhyde en présence d'un trialkylphosphite a été initialement présentée comme une nouvelle voie synthétique de TTF-vinylogues (Schéma 41).⁷⁴

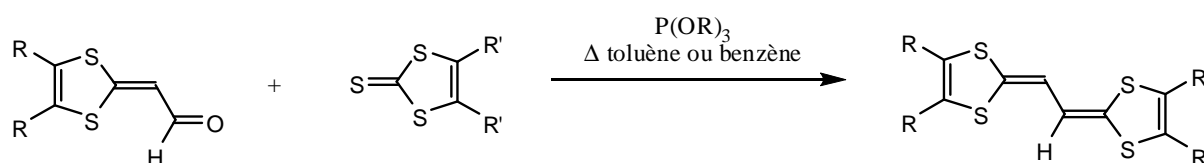


Schéma 41

⁷³ P. Frère, P.J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 69.

⁷⁴ T. Imakubo, T. Iijima, K. Kobayashi, R. Kato, *Synth. Met.*, **2001**, 120, 899.

Cette stratégie fut ensuite appliquée pour l'introduction d'une unité thiophène entre deux fonctions 1,3-dithiole (Schéma 42).⁷⁵ La méthodologie utilise la réaction de couplage entre une fonction thione et une fonction aldéhyde en présence d'un trialkylphosphite.

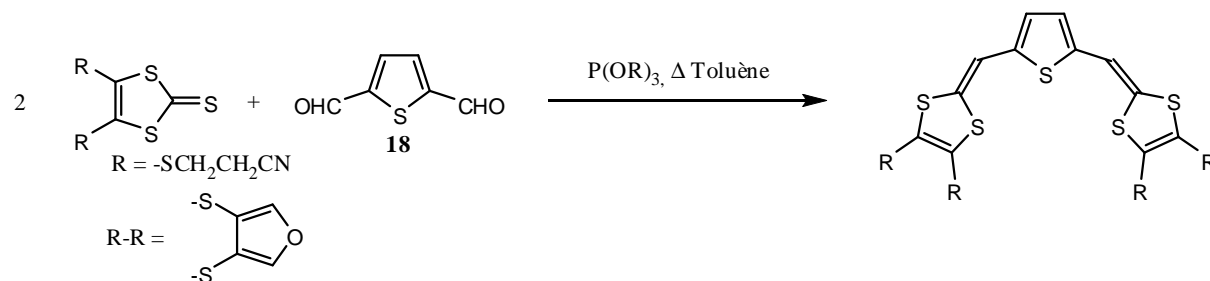


Schéma 42

Dans notre cas, les composés **5** sont préparés selon le schéma réactionnel suivant (Schéma 43). Différents groupements protecteurs sont envisagés (**5a** : tert-butyl-diphénylsilyle, **5b** : acétate, **5c** : tert-butyl-diméthylsilyle).

Une réaction de type Michaël entre le sel de dithiocarbamate et la *p*-benzoquinone suivie d'une réaction d'aromatisation conduit à l'hydroquinone **19** avec un rendement de 96%. Après déshydrogénation par la *p*-benzoquinone, le traitement par l'acide acétique fournit par une réaction de cyclisation intramoléculaire le sel d'iminium **20** avec un rendement de 98% pour les deux étapes. L'action du sulfure de sodium sur ce composé **20** conduit avec un excellent rendement à la 2-thioxo-1,3-dithiole **21**.

L'utilisation de l'anhydride acétique en présence de triéthylamine, du tert-butylchlorodiphénylsilane ou du tert-butylchlorodiméthylsilane en présence d'imidazole procure l'hydroquinone protégée **5 a-c** avec des rendements satisfaisants.

⁷⁵ P. Leriche, S. Roquet, N. Pillere, G. Mabon, P. Frère, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1623.

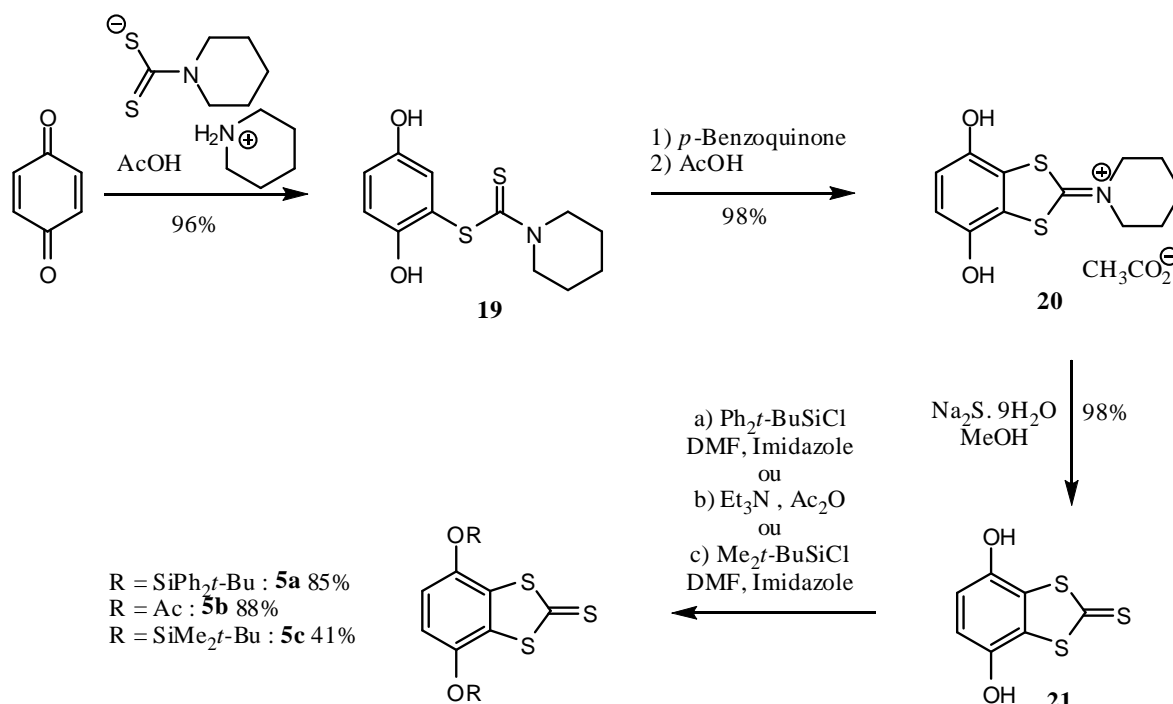


Schéma 43

A partir des composés **5**, nous avons tenté un couplage avec le 2,5-dicarbaldéhyde thiophène **18** préparé grâce à une double formylation du thiophène (Schéma 44).⁷⁶

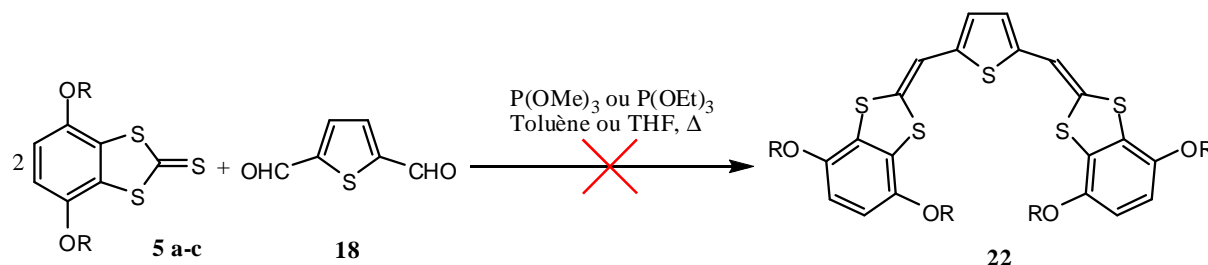


Schéma 44

Cependant, nous ne sommes pas parvenus à obtenir la molécule désirée **22** quelles que soient les conditions opératoires mises en œuvre en faisant varier la nature du groupement protecteur et du trialkylphosphite ou encore le solvant de réaction afin d'augmenter la température de chauffage. Toutes les possibilités de couplage faisant intervenir les trois types de groupement protecteur pour **5**, les réactifs de couplage $\text{P}(\text{OMe})_3$ et $\text{P}(\text{OEt})_3$ et les solvants THF ou toluène ont été testées mais sans succès.

⁷⁶ B.L. Feringa, R. Hulst, R. Rickers, L. Brandsma, *Synthesis*, **1988**, 316.

Ces essais infructueux pourraient s'expliquer par l'encombrement stérique de la molécule cible. Un assemblage de ce type se caractérise par une conformation spécifique gouvernée par des interactions S...S importantes⁷⁷ (Figure 6).

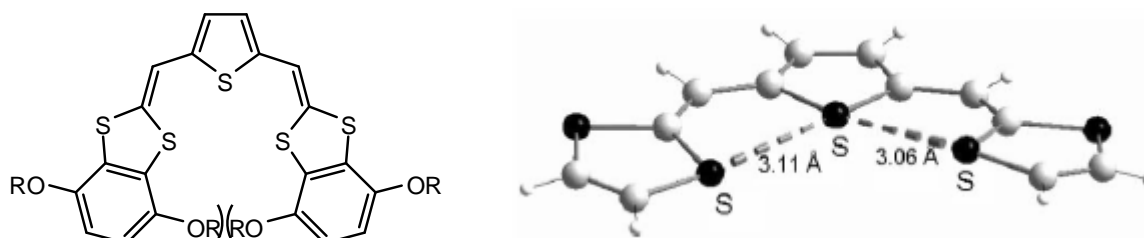


Figure 6 : Représentation de l'interaction soufre-soufre

Afin de contourner cette difficulté, nous avons envisagé l'insertion d'un espaceur plus long.

b) Insertion d'une unité dithiénylènevinylène

Notre second choix s'est orienté vers une déclinaison de l'espaceur thiophène par l'insertion d'un groupement vinylogue entre deux unités thiophènes. La synthèse décrite de cet espaceur fait appel à une réaction de McMurry suivie d'une double formylation (Schéma 45).⁷⁸

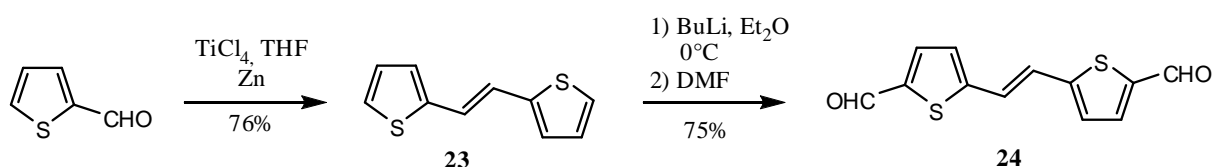


Schéma 45

La réaction de couplage est plus performante lorsqu'elle est réalisée dans le THF en présence de triéthylphosphite et à partir de la thione **5a** (Schéma 46). En effet, le rendement en composé **25** est dans ce cas de 67% alors que pour la thione **5b** portant les groupements protecteurs acétates, le rendement n'est que de 48%.

⁷⁷ J. Roncali, L. Rasmussen, C. Thobie-Gautier, P. Frère, H. Brisset, M. Sallé, J. Becher, O. Simonsen, T.K. Hansen, A. Benahmed-Gasmi, J. Orduna, J. Garin, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 841.

⁷⁸ J. Nakayama, T. Fujimori, *Heterocycles*, **1991**, 32, 991.

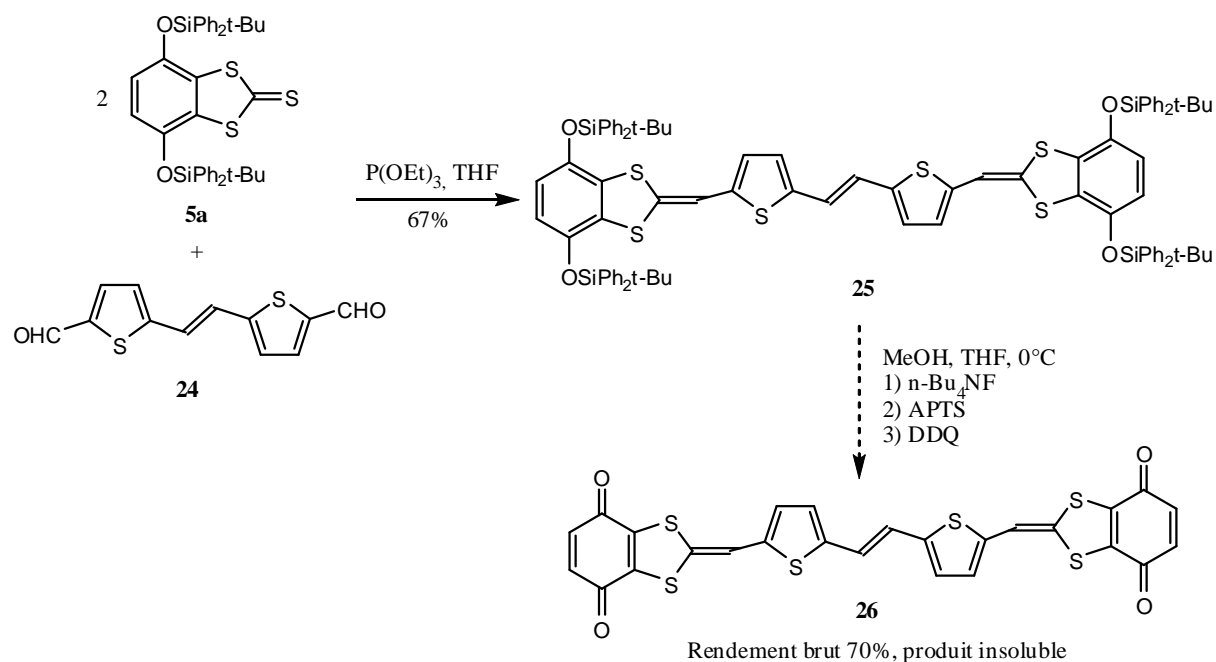


Schéma 46

Les études préliminaires de la séquence de déprotection – oxydation semblent avoir fourni la molécule désirée **26**. L'insolubilité du composé ne nous a pas permis de réaliser une caractérisation correcte. Néanmoins, la bande IR à 1652 cm^{-1} , caractéristique de la fonction C=O des quinones, ouvre de bonnes perspectives.

L'optimisation géométrique⁷⁹ du composé **26** (Figure 7), montre la planéité du système sur l'ensemble du TTF étendu.

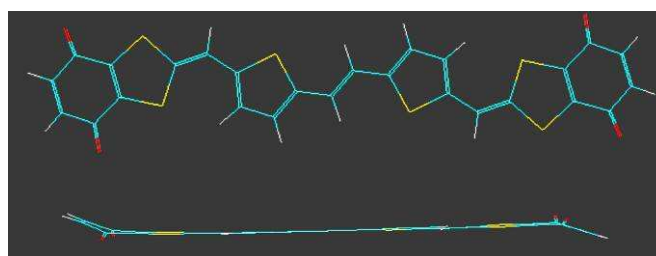


Figure 7 : Optimisation géométrique du composé 26

Le spectre UV-Visible du composé **6** présente 3 maxima d'absorption à 229 nm, 266 nm et 314 nm, les coefficients d'extinction molaire étant d'environ 43 000, 37 800 et 28 800 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Le spectre UV-Visible du composé **25** présente quant à lui notamment deux maxima à 477 nm ($\epsilon = 46800\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 232 nm ($\epsilon = 48000\text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

⁷⁹ Optimisation géométrique réalisée à l'aide du logiciel Hyperchem par une méthode semi empirique.

Le fort déplacement bathochrome est révélateur de l'abaissement de l'écart énergétique entre la HO et la BV induit par l'insertion d'un espaceur conjugué. La position de la bande d'absorption centrée à 477 nm est en accord avec des résultats observés sur des TTF étendus analogues comportant un espaceur de type dithiényléthylène.⁸⁰

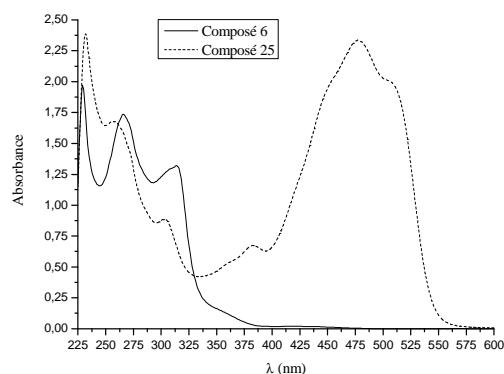
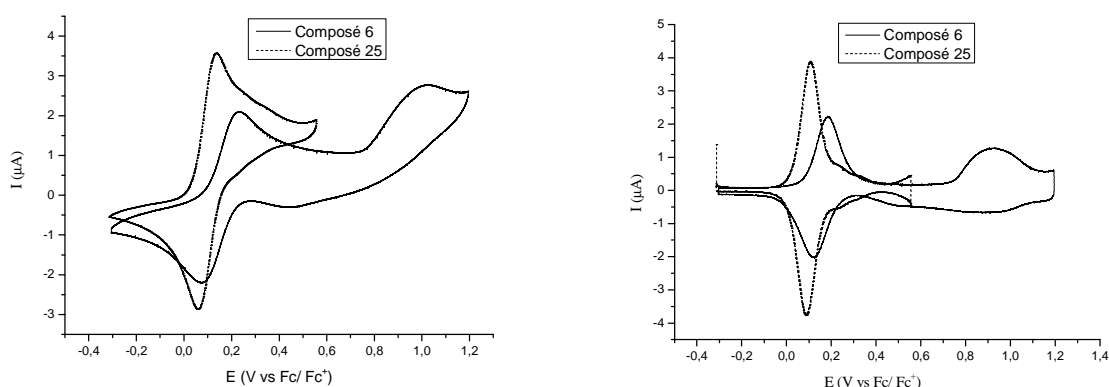


Figure 8 : Spectres UV-Visible des composés **6** et **25** ($C = 5.10^{-5}$ M dans CH_2Cl_2)

L'étude en voltampérométrie cyclique (Figure 9) menée sur les composés **6** et **25** dans les mêmes concentrations corrobore ce premier point par l'abaissement des potentiels d'oxydation du TTF. Le TTF **6** présente deux vagues d'oxydation $E_{1/2\text{ ox}1} = +0,15\text{V}$ et $E_{1/2\text{ ox}2} = +0,92\text{V}$ soit un $\Delta E = E_{1/2\text{ ox}1} - E_{1/2\text{ ox}2} = 0,77\text{ V}$. Il faut néanmoins souligner que la seconde oxydation du TTF **6** n'est pas réversible, ceci traduisant une possible instabilité du dication. L'introduction d'un espaceur entre les deux moitiés 1,3-dithiole se caractérise par une seule vague d'oxydation à deux électrons du TTF étendu à $E_{1/2} = 0,1\text{ V}$. La déconvolution de ces deux voltampérogrammes montre clairement que la vague d'oxydation du composé **25** est biélectronique tandis que les deux vagues d'oxydation du composé **6** sont monoélectroniques.



Voltampérogrammes des TTF **6** et **25**

Voltampérogrammes déconvolués des TTF **6** et **25**

Electrode de Pt ; $n-Bu_4NPF_6$ 0,1 M CH_2Cl_2 ; $C = 5.10^{-4}$; $V = 100\text{ mV.s}^{-1}$

Figure 9

⁸⁰ E.H. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, P. Richomme, M. Jubault, A. Gorgues, *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 390.

c) Insertion d'une unité dithiénylènevinylène substituée

Pour résoudre ce problème d'insolubilité, deux positions de greffage de chaînes alkyles solubilisantes sont accessibles, soit sur les motifs quinone, soit sur les unités thiophènes. Cependant, le mode principal de caractérisation du transfert électronique est la spectroscopie RPE. Par conséquent, l'interaction entre l'électron et les hydrogènes portés par le noyau benzoquinone doit être maintenue. L'insertion de chaînes alkyles au niveau des unités benzoquinone étant de ce fait à proscrire, nous nous sommes orientés vers le greffage de chaînes alkyles sur les motifs thiophènes (Schéma 47). Pour cela nous avons suivi la procédure décrite pour l'incorporation de chaînes hexyles⁸¹ appliquée à un groupement 2-éthylhexyle.

Les principales caractéristiques de cette synthèse sont ainsi décrites. La purification de la molécule **28** peut être réalisée par distillation sous vide. Cependant le sous-produit principal, le 5,8-diéthylodécane résultant du couplage de Würtz, est très difficile à éliminer. La quantité de ce produit pouvant être estimée par RMN ¹H, nous avons donc enchaîné les étapes suivantes après une simple purification par chromatographie sur gel de silice. La molécule **30** étant isolée sous forme d'un solide, le produit de couplage de Würtz est éliminé grâce à la précipitation du composé désiré. La double formylation fournit le nouvel espaceur **31** avec un rendement de 88%.

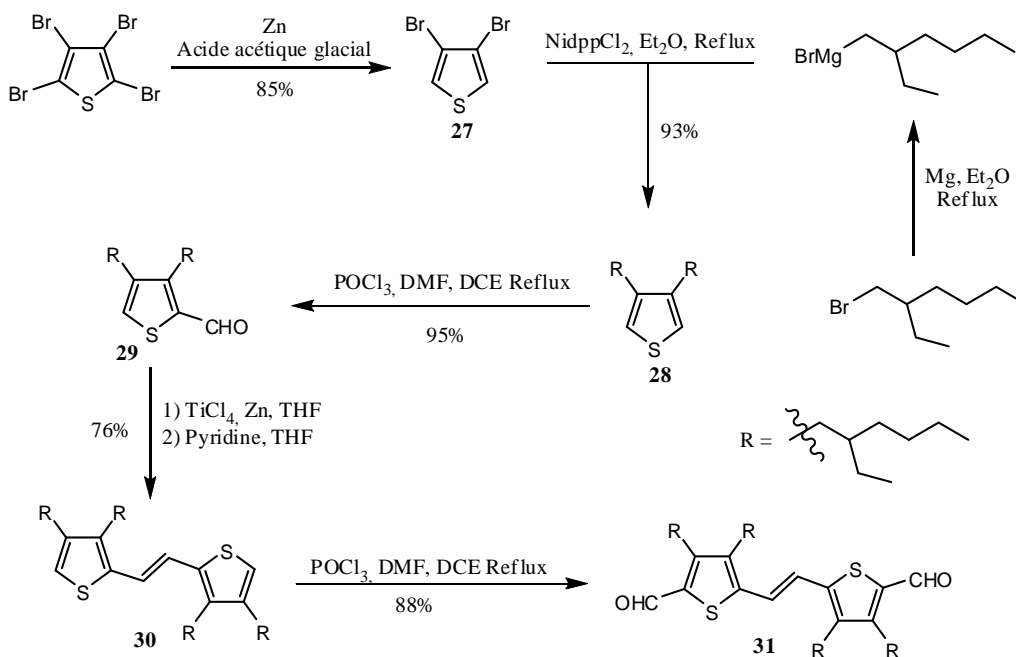


Schéma 47

⁸¹ a) I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8150.
 b) I. Jestin, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, 37, 942.

Le couplage en présence de triéthylphosphite conduit au système protégé avec un rendement de 48% (Schéma 48).

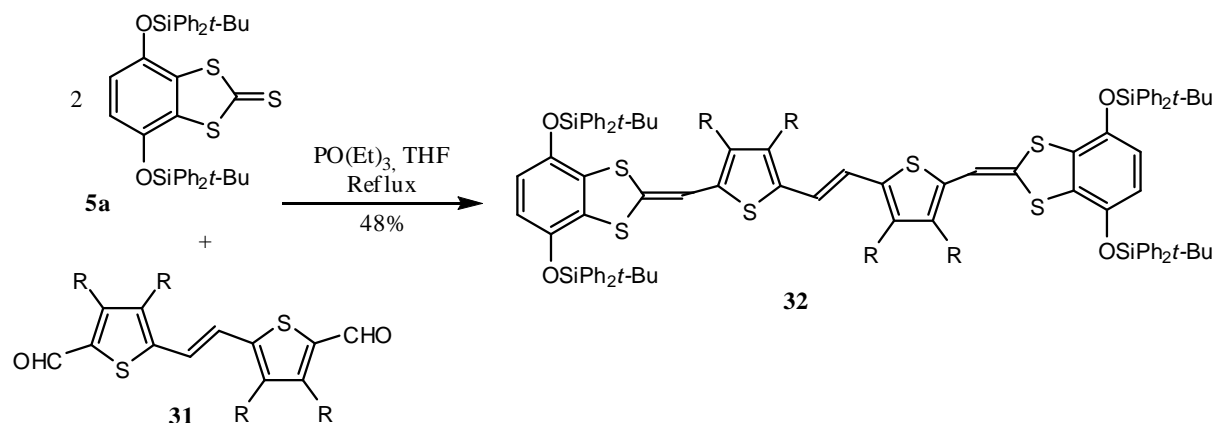


Schéma 48

Le système Q-TTF étendu-Q n'a pas pu être isolé à la suite de la séquence déprotection – oxydation. L'étape d'oxydation de l'unité hydroquinone qui conduit aux différents systèmes donneur-accepteur envisagés est très délicate, notamment pour deux raisons essentielles. La première concerne la possible formation du complexe de transfert de charge entre le TTF-hydroquinone intermédiaire et le TTF-*p*-benzoquinone, par analogie avec la quinhydrone (Schéma 49).

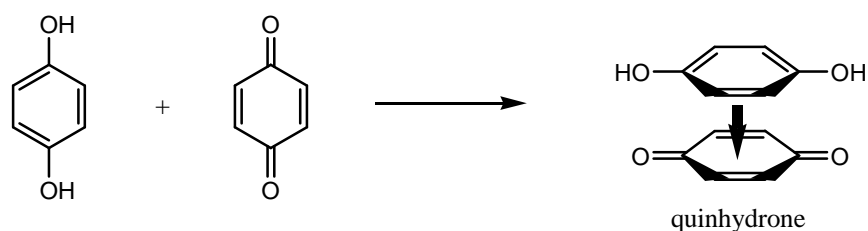


Schéma 49

La seconde concerne le potentiel d'oxydation de l'hydroquinone (+ 0,92 V, vs Ag/AgCl, PhNO₂)⁸² qui est largement supérieur à celui du TTF étendu. Ainsi, la réaction compétitive de formation du complexe de transfert de charge entre le TTF étendu et le réactif DDQ peut être envisagée, à moins que le réactif DDQ n'intervienne spécifiquement et préférentiellement

⁸² F. D'Souza, G.R. Deviprasad, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 4601.

selon une réaction de déshydrogénation⁸³ que l'on souhaite dans notre cas prépondérante (Schéma 50).

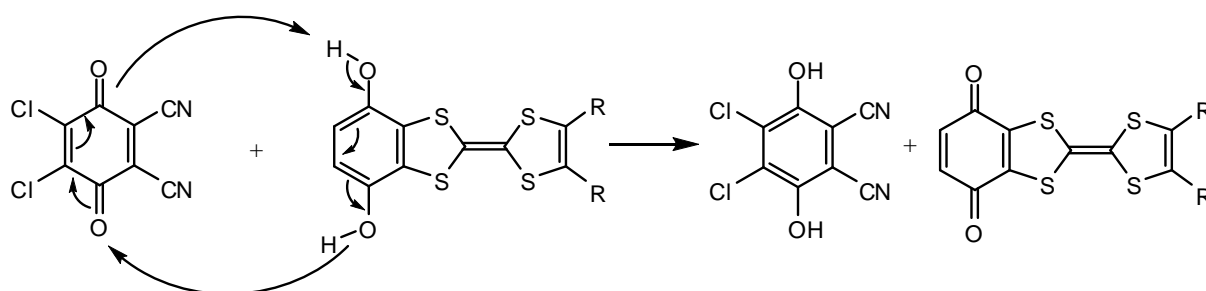


Schéma 50

d) Insertion d'une unité phénylène vinylique

L'introduction d'un espaceur de type phénylène vinylique est réalisée en mettant en jeu la thione **5c** et le 1,4-diformyl-2,5-dihexyloxybenzène **33**, obtenu en 3 étapes à partir de la *p*-hydroquinone.^{84, 85} (Schéma 51). La molécule **34** est obtenue avec un rendement de 57%.

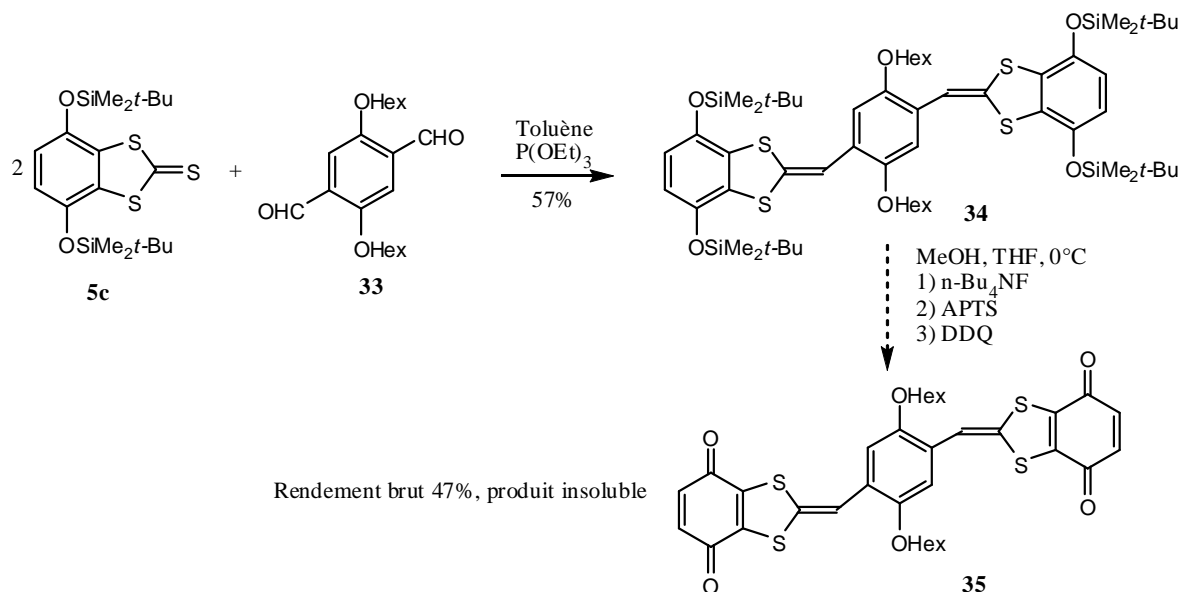


Schéma 51

La dernière étape conduisant à la molécule **35** fournit un solide qui présente une bande en IR à 1627 cm^{-1} . Cependant, et contre toute attente, nous avons été confrontés au même problème d'insolubilité, malgré la présence de chaînes hexyle.

⁸³ a) D. Walker, J.D. Hiebert, *Chem. Rev.*, **1978**, 67, 153.

b) P.P Fu, R.G. Harvey, *Chem. Rev.*, **1978**, 78, 317.

⁸⁴ W.-X. Jing, A. Kraft, S.C. Moratti, J. Grüner, F. Cacialli, P.J. Hamer, A.B. Holmes, R.H. Friend, *Synth. Met.*, **1994**, 67, 161.

⁸⁵ A.M. Sarker, L. Ding, P.M. Lahti, F.E. Karasz, *Macromol.*, **2002**, 35, 223.

Le spectre UV-Visible du composé **34** présente également deux maxima d'absorption principaux à 415 nm ($\epsilon = 38800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 232 nm ($\epsilon = 37000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), le déplacement bathochrome étant moins important que dans le cas du composé **25** (50 nm de moins). Cette observation est en accord avec la voltampérométrie cyclique du composé **34** qui présente deux vagues d'oxydation ($E_{1/2ox1} = + 0,08 \text{ V}$ et $E_{1/2ox2} = + 0,32 \text{ V}$) avec un $\Delta E = 0,24 \text{ V}$ bien inférieur à celui déterminé pour le TTF **6** mais supérieur à celui déterminé pour le TTF **25**.

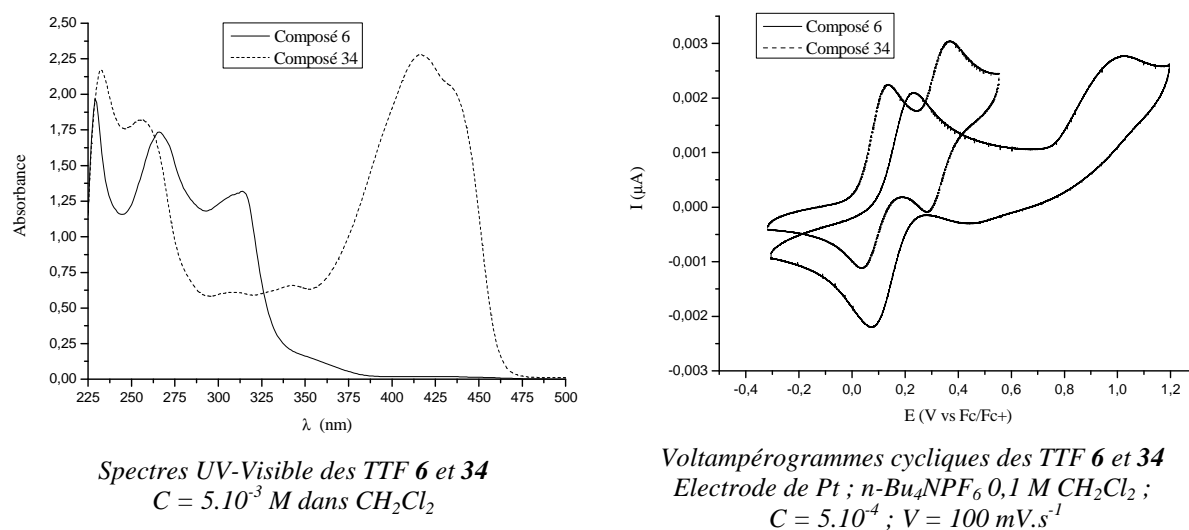


Figure 10

3) Modifications fonctionnelles du TTF-hydroquinone protégé

a) Transformations fonctionnelles

Nous avons souhaité développer la fonctionnalisation de la brique moléculaire **3**. La monodécarboxyméthylation du composé **3** conduirait au monoester correspondant qui pourrait ensuite être transformé en monoaldéhyde, monoacide ou monoalcool. Ces fonctions présentent un grand intérêt pour envisager une accroche de cette dyade à partir de la fonction alcool ou acide (réaction d'estérification) ou aldéhyde (réaction de Wittig). Tout particulièrement, des accroches de cette dyade TTF-Q sur des supports polymères ou dendrimères sont envisagées pour tirer profit au maximum de la propriété de transfert de charge intramoléculaire.

La monodécarboxyméthylation sélective du TTF diester **3** est donc réalisée avec un rendement de 92% selon une méthode décrite dans la littérature⁸⁶ (Schéma 52).

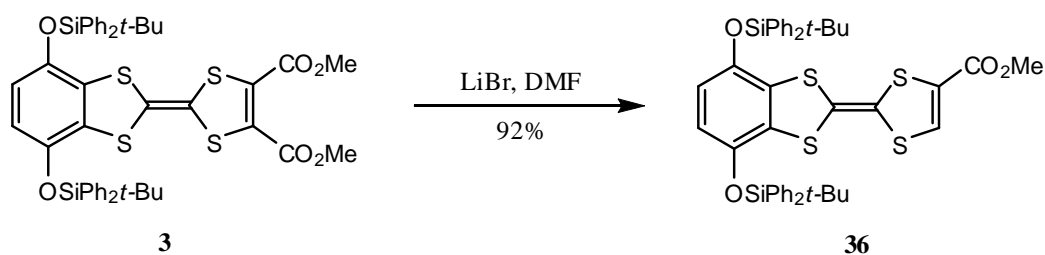


Schéma 52

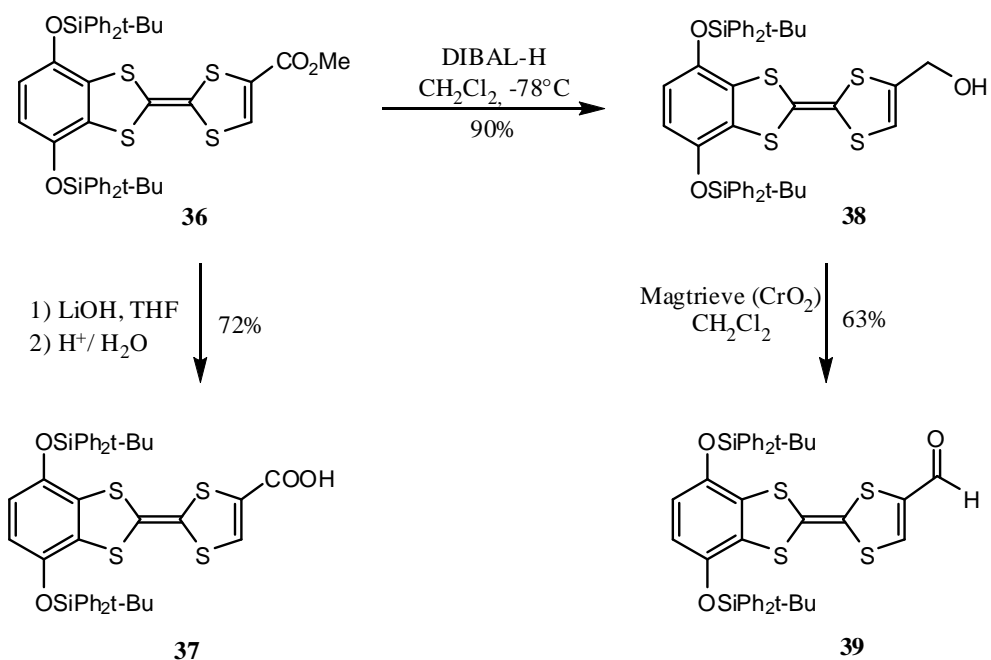
Le monoester **36** est alors engagé dans différentes réactions de transformation fonctionnelle (Schéma 53). Plusieurs points sont à noter sur ces différentes synthèses. La réduction en alcool est réalisée avec un meilleur rendement (90%) lorsque le DIBAL-H est en solution dans l'hexane plutôt que dans le toluène (61%). La saponification des fonctions ester par l'hydroxyde de lithium conduit sélectivement après hydrolyse acide au monoacide attendu **37**, sans affecter les groupements protecteurs silylés.

Le composé aldéhyde **39** est également accessible avec un rendement de 63% tout à fait satisfaisant par oxydation sélective du monoalcool **38** en utilisant le Magtrieve[®] (CrO₂) comme réactif d'oxydation.⁸⁷ Cette réaction appliquée en série TTF⁸⁸ est particulièrement efficace en raison d'une purification aisée du TTF-monoaldéhyde.

⁸⁶ R.P. Parg, J.D. Kilburn, M.C. Petty, C. Pearson, T.G. Ryan, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1609.

⁸⁷ R.A. Lee, D.S. Donald, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3857.

⁸⁸ P. Hudhomme, M. Sallé, N. Gautier, A. Belyasmine, A. Gorgues, *Arkivoc*, **2006**, 49.



b) Propriétés spectroscopiques et électrochimiques des briques moléculaires

Les voltampérogrammes cycliques des composés **36**, **38** et **39** montrent deux vagues d'oxydations monoélectroniques réversibles (Figure 11, Tableau 1).

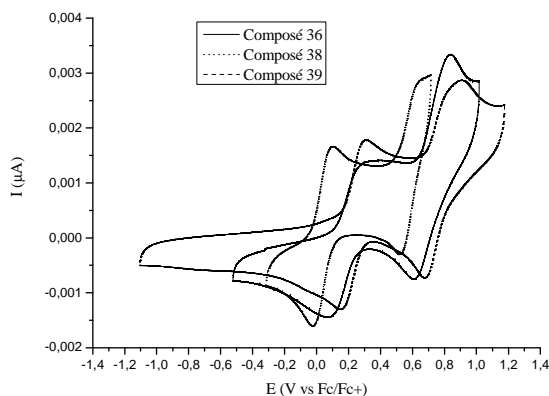


Figure 11 : Voltampérogrammes cycliques des TTFs **36**, **38** et **39**

	$E_{1/2 \text{ ox1}}$	$E_{1/2 \text{ ox2}}$	ΔE
36	+ 0,18	+ 0,71	0,53
38	+ 0,03	+0,58	0,55
39	+ 0,24	+0,80	0,56

Tableau 1 : potentiels d'oxydations des TTFs **36**, **38** et **39**

L'évolution observée est à mettre en relation avec le caractère donneur ou accepteur du substituant présent sur le TTF, un groupement donneur abaissant le potentiel d'oxydation alors qu'un groupement attracteur l'augmente.

4) Conclusion et perspectives

L'obtention des nouvelles briques moléculaires fusionnant les unités TTF et hydroquinone protégée offre la possibilité d'accéder à divers matériaux fonctionnels. L'accrochage d'une autre unité électroactive ou l'accrochage de ce système à une structure type polymère ou dendrimère pourrait être réalisé soit par une réaction d'estérification à partir des fonctions alcool ou acide, soit par une réaction de Wittig à partir de la fonction aldéhyde.

Concernant la question de l'insertion d'un espaceur conjugué au sein du système initial Q-TTF-Q, les difficultés rencontrées semblent essentiellement liées à l'insolubilité des molécules cibles. Cependant, des problèmes de sélectivité lors de la transformation de la fonction hydroquinone en *p*-benzoquinone ne sont pas exclus.

Divers réactifs d'oxydation de l'hydroquinone en *p*-benzoquinone (MnO_2)⁵⁷ ou des éthers silylés de l'hydroquinone transformés directement en *p*-benzoquinone (PCC)⁸⁹ pourront être testés pour réaliser cette oxydation sélective lors de la dernière étape.

La difficulté rencontrée lors de l'étape d'oxydation pourrait éventuellement être évitée par une modification du schéma réactionnel. En effet, cette étape d'oxydation intervient en dernier lieu car les groupements *p*-benzoquinone doivent être protégés lors du couplage par le trialkylphosphite. Pour éviter la compétition précédemment décrite, la création du motif *p*-benzoquinone pourrait précéder celle du cœur TTF. Dans cette optique, le schéma rétrosynthétique suivant est proposé :

⁸⁹ Z. Wang, L.S. Jimenez, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 6049.

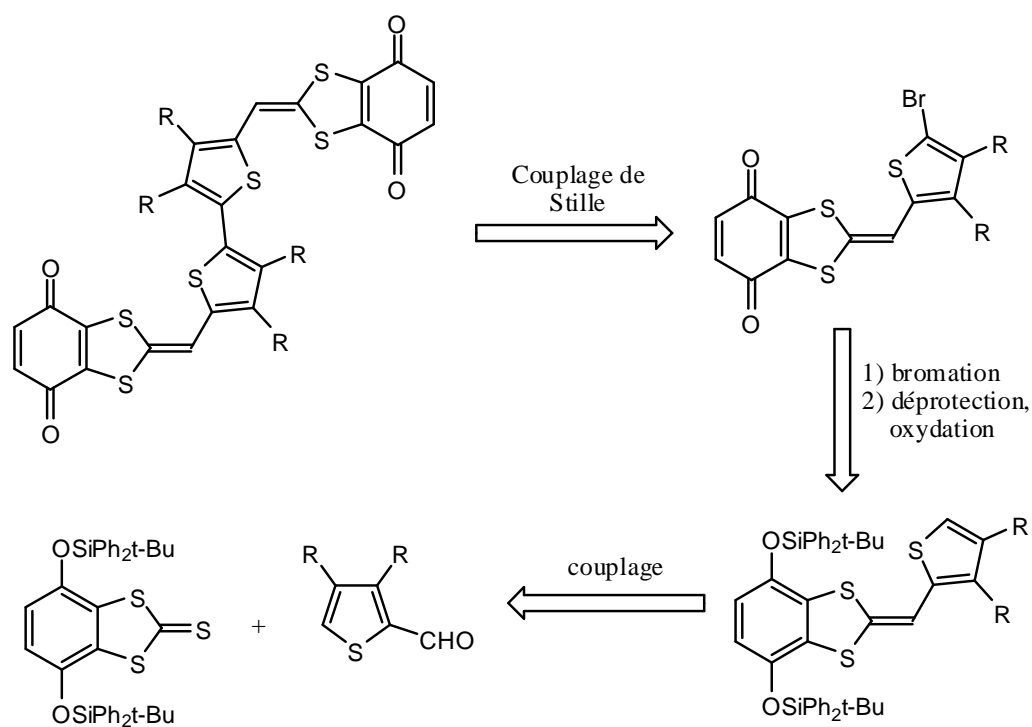


Schéma 54

Néanmoins, la stratégie présentée dans ce chapitre semble prometteuse et les analyses spectroscopiques et électrochimiques des systèmes encore protégés vont dans le sens désiré.

IV-CHAPITRE II :

NOUVEAUX DERIVES 5,6-DITHIO-1,10-PHENANTHROLINE

Le noyau 1,10-phénanthroline constitue un motif possédant un potentiel d'applications très important en raison de ses propriétés acceptrice et coordinante. Ainsi, le développement de phénanthrolines fonctionnalisées présente un grand intérêt pour l'accès en particulier à de nouveaux matériaux. De façon surprenante, la fonctionnalisation de ce noyau 1,10-phénanthroline reste relativement limitée.⁹⁰ Les fonctionnalisations sur les positions 2 et 9 d'une part,⁹¹ et 3 et 8 d'autre part,⁹² sont parmi les plus importantes. L'un de nos projets étant d'accéder au système fusionné Phen-TTF-Phen, le premier objectif consistait donc à étudier la fonctionnalisation de ce motif 1,10-phénanthroline par l'introduction de fonctions soufrées sur les positions 5 et 6. Avant de détailler ce travail, nous présentons l'état de l'art de la fonctionnalisation sur ces positions 5 et 6 du noyau 1,10-phénanthroline.

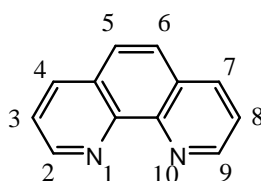


Schéma 55

1) Etat de l'art de la fonctionnalisation en positions 5 et 6 du noyau 1,10-phénanthroline

a) Halogénéation de la 1,10-phénanthroline

La monohalogénéation est décrite à partir de dérivés de la 2-nitroaniline. Ceux-ci subissent une réaction de Skraup suivie d'une réduction conduisant aux dérivés bromés ou chlorés de la 8-aminoquinoline. Le traitement par du glycérol en milieu acide fournit les dérivés 5-halogéno-1,10-phénanthroline (Schéma 56).⁹³

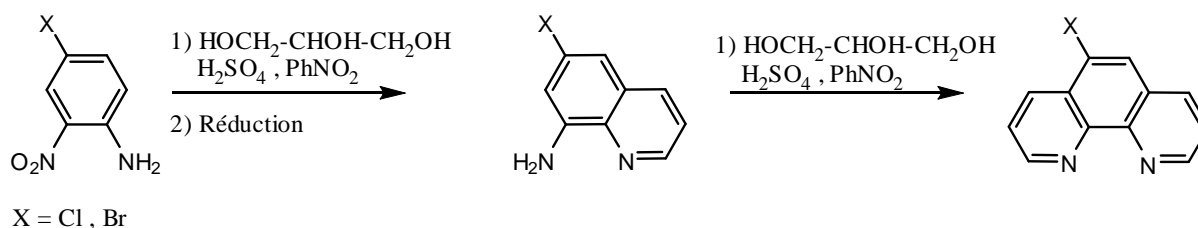


Schéma 56

⁹⁰ L.A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1978**, 22, 1.

⁹¹ a) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 5291.

b) P.-L. Vidal, M. Billon, B. Divisia-Blohorn, G. Bidan, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **1998**, 629.

c) M. Ammann, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 4143.

d) G.B. Bates, D. Parker, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 267.

e) F. Lam, K.S. Chan, B.-J. Liu, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 6261.

⁹² a) J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, G. Bidan, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1287.

b) P. Gaviña, S. Tatay, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 3471.

⁹³ F. Richter, G.F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 396.

Quelques années plus tard, F. H. Case propose une synthèse de la 5,6-dibromo-1,10-phénanthroline basée sur le même principe en utilisant comme substrat la 5,6-dibromo-8-aminoquinoléine.⁹⁴ Mais ce n'est que 30 ans plus tard que J. Młochowski décrit une méthode de bromation directe utilisable sur différents types de noyaux phénanthroline (Schéma 57).⁹⁵ Cette méthode a ensuite été adaptée avec un oléum 30% en tube scellé à 120°C pendant 12h.⁹⁶

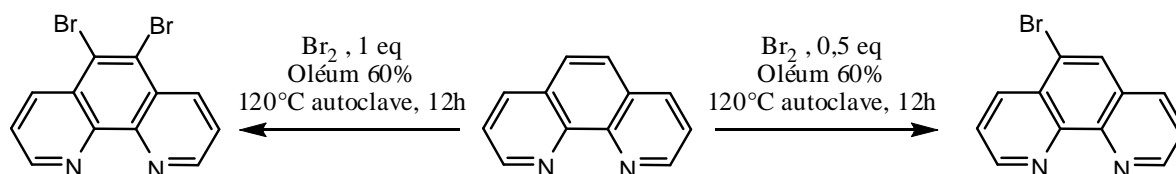


Schéma 57

Peu après, une tétrabromation a été décrite par V. Dénes et Coll. pour conduire à la 3,5,6,8-tétrabromo-1,10-phénanthroline.⁹⁷ Cependant, la purification s'est avérée fastidieuse et un mélange de produits résultant de différents degrés de bromation fut finalement isolé. La préparation sélective de ce composé a été récemment améliorée par S. Rau et Coll. (Schéma 58).⁹⁸

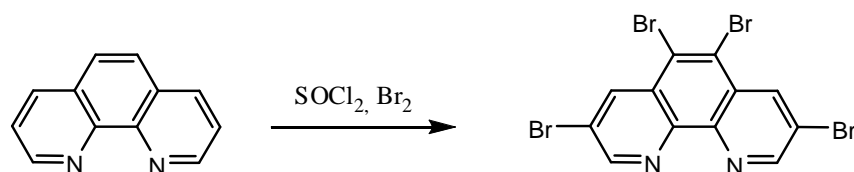


Schéma 58

b) Réactivité des dérivés 5,6-dihalogéno-1,10-phénanthroline

L'obtention de ces dérivés bromés a donc conduit à des réactions de couplage palladocatalysé réalisées avec des dérivés zinciques⁹⁶, des acides boroniques⁹⁹ ou encore des thiols¹⁰⁰ (Schéma 59).

⁹⁴ F.H. Case, *J. Org. Chem.*, **1951**, 16, 941.

⁹⁵ J. Młochowski, *Roczniki Chemii*, **1974**, 48, 2145.

⁹⁶ M. Feng, K.S. Chan, *Organometallics*, **2002**, 21, 2743.

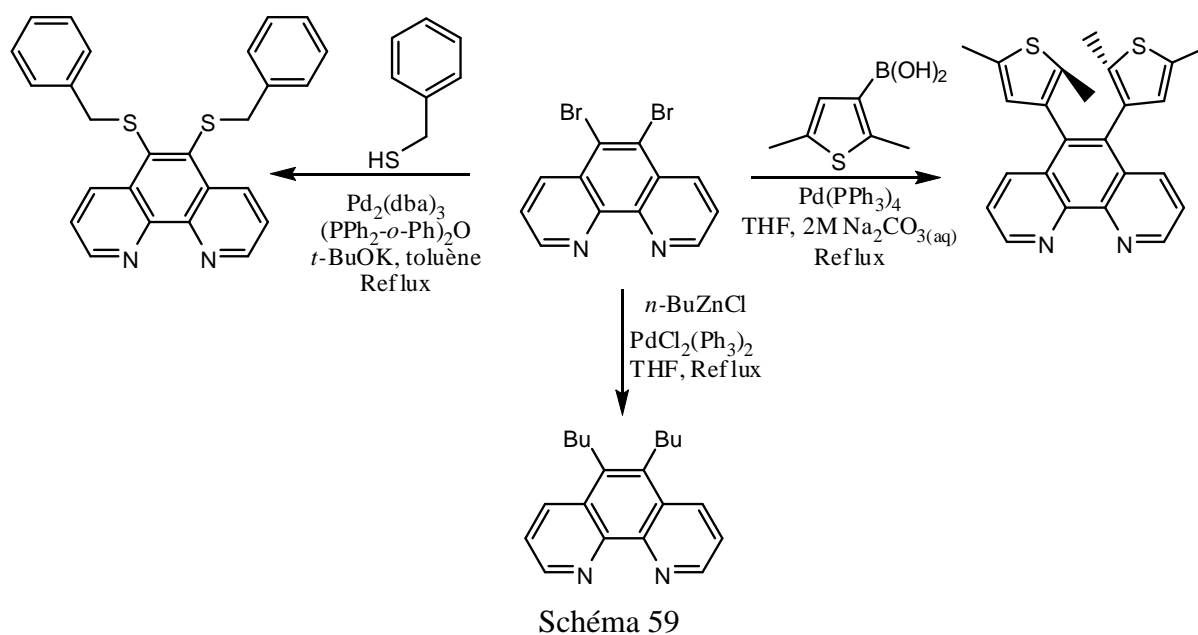
⁹⁷ V. Dénes, R. Chira, *J. Prakt. Chem.*, **1978**, 320, 172.

⁹⁸ S. Rau, R. Fischer, M. Jäger, B. Schäfer, S. Meyer, G. Kreisel, H. Görls, M. Rudolf, W. Henry, J.G. Vos, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2001.

⁹⁹ a) V.W.-W. Yam, C.-C. Ko, N. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12734.

b) C.-C. Ko, W.-M. Kwok, V.W.-W. Yam, D.L. Phillips, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 5840.

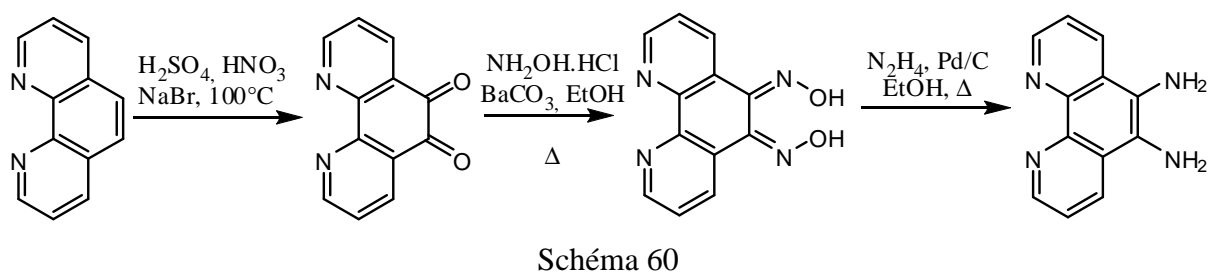
¹⁰⁰ S. Rabaça, M.C. Duarte, I.C. Santos, L.C.J. Pereira, M. Fourmigué, R.T. Henriques, M. Almeida, *Polyhedron*, **2008**, 27, 1999.



Des tentatives d'échange halogène - métal sur la 5,6-dibromo-1,10-phénanthroline ont été rapportées comme infructueuses.¹⁰⁰

c) Oxydation de la 1,10-phénanthroline

L'oxydation en milieu acide nitrique / acide sulfurique permet d'obtenir la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (Schéma 60).¹⁰¹



Cette dicétone a été largement utilisée car elle permet par la suite de synthétiser une diamine par l'intermédiaire de la dioxime. Celle-ci permet également par le biais d'une double condensation d'accéder à différents hétérocycles fusionnés type dipyridoquinoxaline (dpq) ou dipyridophénazine (dppz) (Schéma 61).

¹⁰¹ a) M. Yamada, Y. Tanaka, Y. Yoshimoto, S. Kuroda, I. Shimao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, 65, 1006.
b) J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 7584.

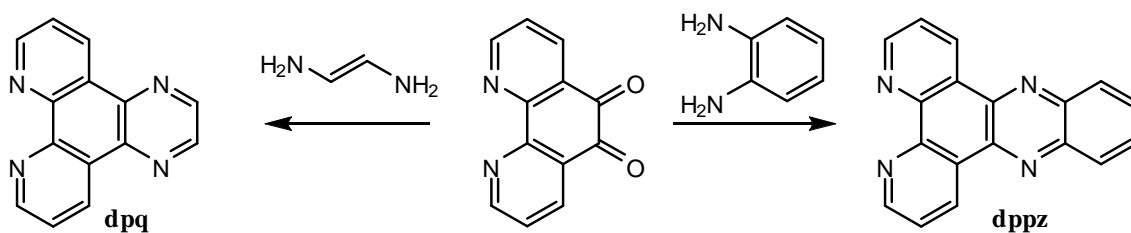


Schéma 61

d) Nitration de la 1,10-phénanthroline

La 5-nitro-1,10-phénanthroline peut être obtenue de manière classique en série aromatique. En effet, l'action d'un mélange oléum 25% / acide nitrique permet l'introduction d'un groupement nitro par substitution électrophile aromatique (Schéma 62).¹⁰²

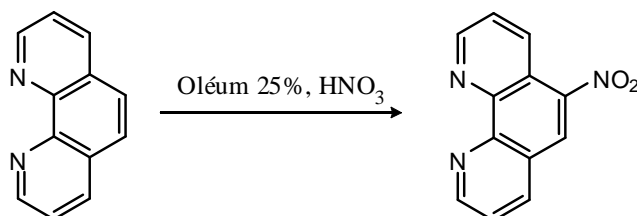


Schéma 62

e) Sulfonation de la 1,10-phénanthroline

Une méthode de sulfonation par l'hydrogénosulfate de sodium a été mise au point par D.E. Blair et H. Diehl mais un mélange de dérivés possédant une fonction acide sulfonique en positions 3 ou 5 est obtenu (Schéma 63).¹⁰³

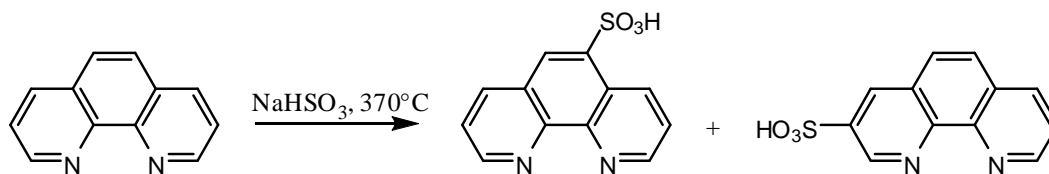


Schéma 63

¹⁰² G.F. Smith, F.W.Jr Cagle, *J. Org. Chem.*, **1947**, 12, 781.

¹⁰³ D.E. Blair, H. Diehl, *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 867.

2) Accès à la 1,10-phénanthroline 5,6-dithiosubstituée

a) Synthèse de la 5,6-dibenzylthio-1,10-phénanthroline

Comme évoqué précédemment, M. Fourmigué et Coll. ont présenté ce qui constitue à notre connaissance, la première synthèse de dérivé 5,6-dithio-1,10-phénanthroline (Schéma 64).¹⁰⁰ En l'occurrence, la 5,6-dibromo-1,10-phénanthroline est traitée par le benzylthiol en présence de catalyseurs *tris*(dibenzylidèneacétone)dipalladium(0) ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) et bis-[2-diphénylphosphino]phényl]éther (PDE-phos) pour conduire au 5,6-dibenzylthio-1,10-phénanthroline avec un rendement de 71%.

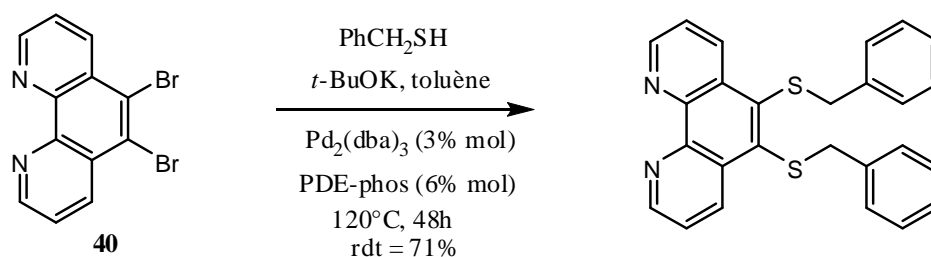


Schéma 64

Pour notre part, nous nous sommes intéressés à l'introduction d'un groupement 2-cyanoéthylsulfanyle sur les deux positions 5 et 6. Ce groupement, initialement développé par le groupe de J. Becher en série TTF¹⁰⁴ puis en série thiophène par P. Blanchard et Coll.,¹⁰⁵ présente le grand intérêt de pouvoir être aisément utilisé comme groupement protecteur. D'autre part, dans le cas d'un système doublement substitué par ce groupement 2-cyanoéthylsulfanyle, leur déprotection sélective en milieu basique puis l'alkylation du thiolate correspondant conduit à des molécules dissymétriques (Schéma 65).¹⁰⁶

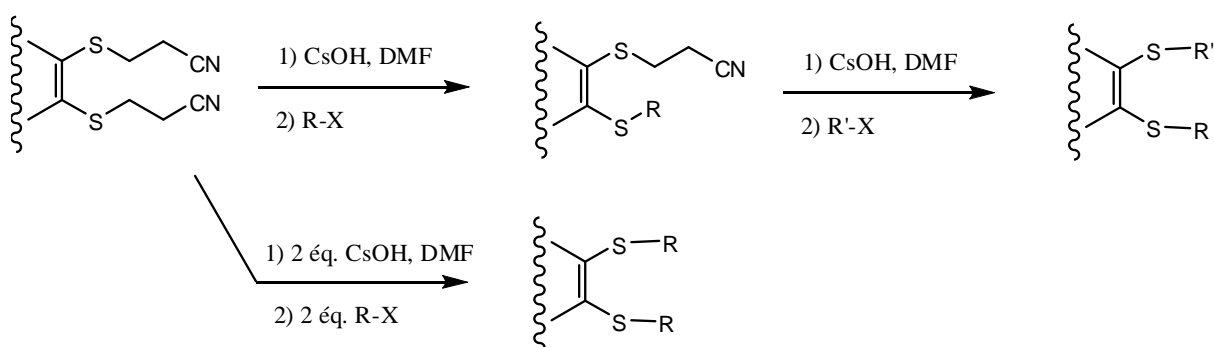


Schéma 65

¹⁰⁴ a) N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T.K. Hansen, J. Becher, *Synthesis*, **1994**, 809.

b) J.O. Jeppesen, K. Takimiya, N. Thorup, J. Becher, *Synthesis*, **1999**, 803.

c) K.B. Simonsen, J. Becher, *Synlett*, **1997**, 1211.

¹⁰⁵ P. Blanchard, B. Jousselme, P. Frère, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3961.

¹⁰⁶ a) J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mørk, N. Svenstrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2715.

b) K.B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G.J. Kristensen, J. Becher, *Synthesis*, **1996**, 407.

b) Introduction des groupements 2-cyanoéthylsulfanyle en série 1,10-phénanthroline

La première étape correspond à la préparation de la 5,6-dibromo-1,10-phénanthroline (Schéma 66). Face à l'impossibilité de nous fournir en oléum 60% ou 30%, nous avons été contraints de mettre au point de nouvelles conditions opératoires à partir d'oléum 20%, conditions différentes de celles décrites dans la littérature.^{95, 96} Les premiers essais réalisés à 120°C ont conduit à un mélange de 5-bromo et 5,6-dibromo-1,10-phénanthroline.

Finalement, les meilleures conditions opératoires conduisant sélectivement au composé **40** correspondent à un chauffage à 150°C dans un tube de Schlenk pendant 60h.

Enfin lors des premiers essais et tout au long de cette optimisation, le milieu réactionnel était dégazé par plusieurs gel/dégel consécutifs. Nous avons vérifié que la pureté et le rendement (62%) du produit **40** n'étaient pas affectés par l'omission de cette précaution.

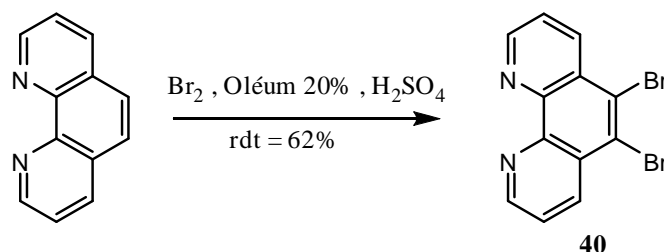


Schéma 66

L'introduction des groupements 2-cyanoéthylsulfanyle a tout d'abord été envisagée selon une séquence éprouvée à partir du 3,4-dibromothiophène.¹⁰⁵ Le double échange halogène-métal est réalisé par traitement avec BuLi à -78°C. L'addition du soufre sur l'organolithien qui conduit au dithiolate correspondant est suivie de l'alkylation par action du 2-bromopropionitrile.

Les différents essais réalisés en modifiant les conditions opératoires n'ont pas permis d'isoler le composé **41** (Schéma 67). M. Fourmigué et Coll. ont également remarqué cette absence de réactivité lors de tentatives de substitution nucléophile par l'intermédiaire du composé lithié.¹⁰⁰

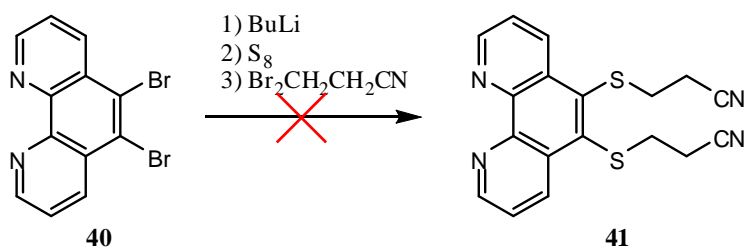
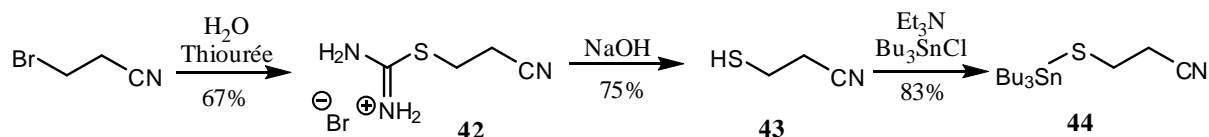


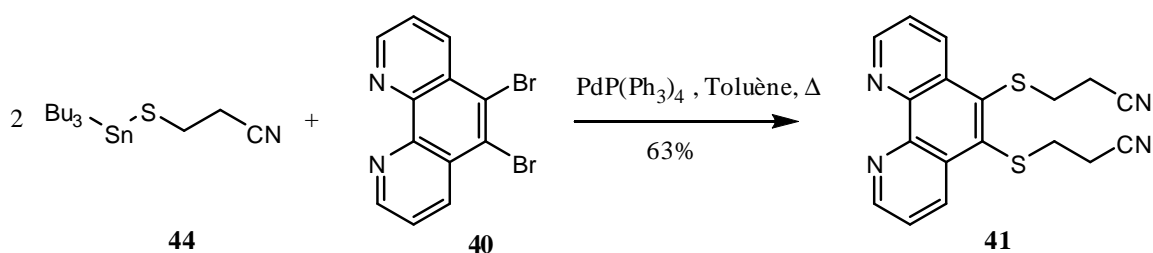
Schéma 67

Nous avons envisagé comme alternative l'utilisation d'une méthodologie mettant en jeu un réactif stannique développé par P. Blanchard et Coll.¹⁰⁷ Le réactif **44** est obtenu en 3 étapes (Schéma 68). Tout d'abord, l'action de la thiourée sur le 3-bromopropionitrile conduit à un sel, qui, traité par de la soude puis de l'acide sulfurique, fournit le 3-mercaptopropionitrile. Le réactif **44** est obtenu par action du chlorure de tributylétain avec un rendement brut de 83%.



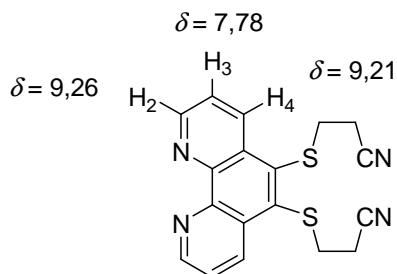
Le couplage de Stille catalysé par Pd(PPh₃)₄ (15% en mole par site de couplage) réalisé à reflux du toluène a conduit à la molécule **41** avec un rendement de 63% (Schéma 69).

La purification des produits issus de couplage de Stille est parfois difficile en raison de la présence de dérivés d'étain. Cependant, le composé **41** précipite dans le toluène (solvant de réaction). C'est pourquoi, la purification de notre composé s'est avérée aisée. En effet une première filtration sur Büchner permet de retirer le palladium. Le gâteau est alors rincé par du dichlorométhane. Le filtrat est ensuite concentré puis à nouveau filtré pour fournir le composé **41** pur. De plus, le réactif stannique étant utilisé en large excès (8 équivalents), sa purification préalable n'est pas nécessaire et aucune chute de rendement n'a été remarquée avec l'utilisation d'un réactif non purifié par distillation.

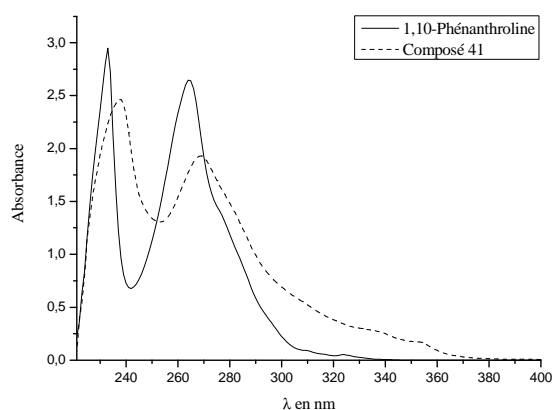


¹⁰⁷ D. Demeter, P. Blanchard, I. Grosu, J. Roncali, *Electrochemistry Communications*, **2007**, 9, 1587.

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3) du composé 5,6-*bis*(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,10-phénanthroline **41** indique les déplacements relatifs à chacun des protons pyridiniques avec $\delta_{\text{H}_2} = 9,26$ ppm, $\delta_{\text{H}_3} = 7,78$ ppm, $\delta_{\text{H}_4} = 9,21$ ppm avec des constantes de couplages $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 4,5$ Hz et $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_4} = 8,5$ Hz et $^4J_{\text{H}_2-\text{H}_4} = 1,5$ Hz.



Le spectre UV-Visible (Figure 12) montre un léger effet bathochrome (5 nm) pour les deux maxima d'absorption du composé **41** par rapport à la 1,10-phénanthroline.



$$C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M } (\text{CH}_3\text{CN})$$

Figure 12 : Spectres UV-Visible du composé **41** et de la 1,10-phénanthroline

3) Utilisation de la brique moléculaire 5,6-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,10-phénanthroline

a) Accès à des dérivés de la 5,6-dialkylsulfanyl-1,10-phénanthroline

Pour accéder à des dérivés 5,6-dialkylsulfanyl-1,10-phénanthroline symétriques et dissymétriques, nous avons appliqué la méthodologie de simple et double déprotection / alkylation du composé **41**. Conformément à la littérature, les premiers essais de déprotection furent réalisés avec l'hydroxyde de césium. Cette méthode de déprotection s'est révélée lente mais surtout incomplète. L'utilisation d'une base plus forte, le *tert*-butoxyde de potassium permet d'obtenir de manière rapide et sans détection de sous-produit les différents dithiolates désirés (Schéma 70). Nous avons alors pu mettre en œuvre la substitution nucléophile sur des 1-iodoalcanes pour obtenir les molécules **45**, **46** et **47** avec des rendements respectivement de 57%, 82% et 74%.

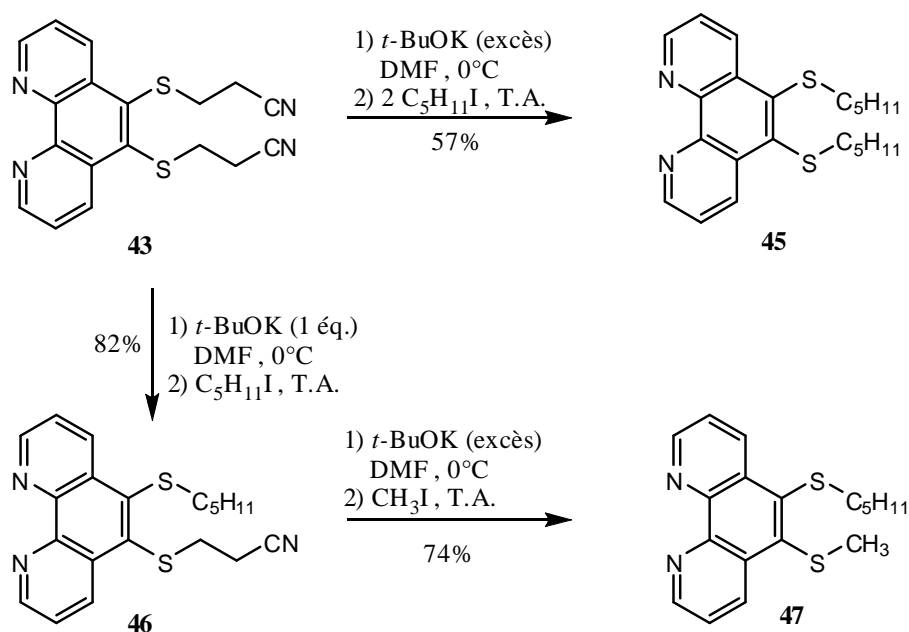


Schéma 70

Ces résultats prometteurs devraient permettre l'accès à différents matériaux fonctionnels par greffage d'unités électroactives selon cette stratégie sur le motif 1,10-phénanthroline.

b) Tentatives d'accès à des complexes de dithiolène

Les complexes dithiolène présentent des propriétés redox remarquables qui ont spécifiquement été mises à profit pour l'élaboration de matériaux conducteurs ou magnétiques.¹⁰⁸ Ces propriétés ont ainsi motivé de nombreuses recherches dans ce domaine. Ces complexes sont formés d'un métal et d'un ou plusieurs ligands éthylène-1,2-dithiolato. Sa forme dithiolate peut être oxydée réversiblement successivement en anion radical puis en 1,2-dithione, qui conduit par réarrangement à l'hétérocycle 1,2-dithiète (Schéma 71).

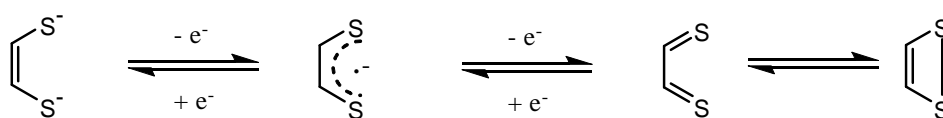
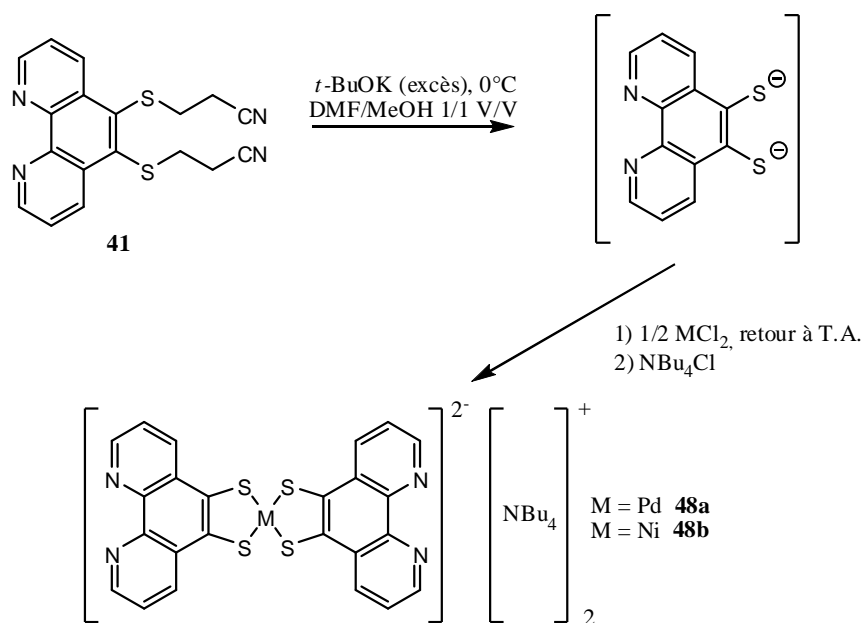


Schéma 71

Etant en mesure de générer directement le ligand 5,6-dithiolato-1,10-phénanthroline, nous avons souhaité obtenir des complexes de dithiolène par addition de métaux largement utilisés dans ce type de complexe, le palladium et le nickel (Schéma 72).

¹⁰⁸ a) R. Kato, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5319.

b) A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5243.



Le traitement de la molécule **41** par le *tert*-butoxyde de potassium conduit en effet au dithiolate qui se complexe directement au métal dès l'introduction de celui-ci dans le milieu réactionnel. Le contre-ion nécessaire est alors ajouté par l'intermédiaire d'un sel d'ammonium. Le produit est ensuite récupéré par simple filtration sur Büchner.

Le spectre de masse MALDI-TOF du composé **48a** montre la présence du produit désiré ; cependant, un sous-produit de complexation de la partie 1,10-phénanthroline a pu être détecté (Figure 13).

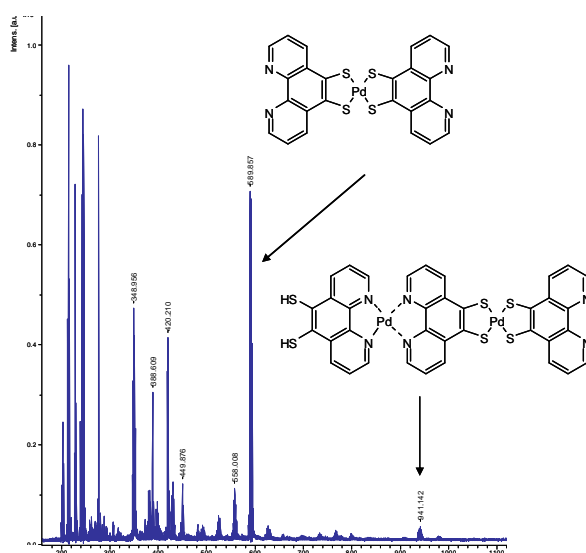


Figure 13 : Spectre Maldi-TOF du complexe 48a

Si les complexes de dithiolène semblent donc avoir été synthétisés, leurs caractérisations demeurent difficiles. En effet, les spectres RMN ^1H présentent des signaux non définis laissant supposer la présence d'entités paramagnétiques.

c) Synthèse des dérivés 1,3-dithiol-2-(thi)one fusionnés à la phénanthroline

L'un de nos objectifs étant l'accès au système Phen-TTF-Phen, la synthèse des 2-oxo et 2-thioxo-1,3-dithioles fusionnés à la phénanthroline constituent des intermédiaires clés pour la synthèse de TTF.¹⁰⁹ Utilisant le même principe de double déprotection, l'alkylation par le phosgène ou le thiophosgène conduit respectivement aux composé 2-oxo (ou 2-thioxo)-1,3-dithioles **49a** et **49b** (Schéma 73).

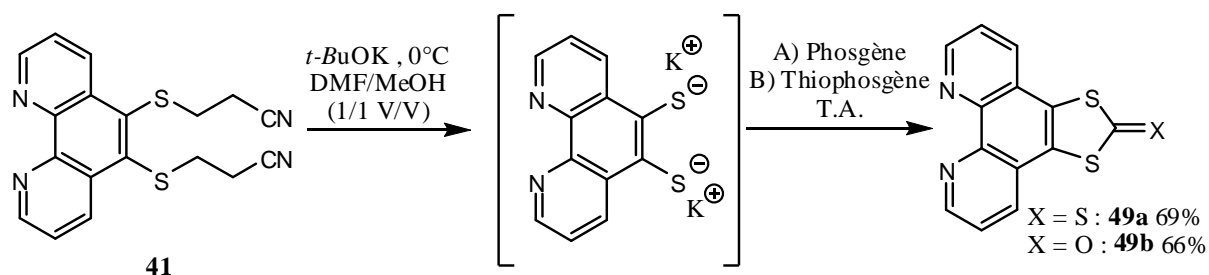


Schéma 73

La caractérisation de ces deux molécules s'est avérée être limitée en raison de leur totale insolubilité. Les rendements bruts des composés **49a** et **49b** sont respectivement de 69% et 66%. Les deux spectres de masse par impact électronique montrent les pics moléculaires ($m/z = 286$ pour **49a**, $m/z = 270$ pour **49b**). Dans le cas du composé **49b**, un pic de fragmentation correspondant au départ de C=O ($m/z = 242$) est également présent. Par ailleurs, l'analyse par spectroscopie IR conforte l'obtention des deux composés (bande à 1616 cm^{-1} **49b** (C=O), bande à 1071 cm^{-1} **49a** (C=S)).

Les composés neutres **49a** et **49b** sont donc des précurseurs de choix pour espérer accéder par les méthodes de couplage usuelles aux dérivés Phen-TTF-Phen neutres ou doublement complexés.

¹⁰⁹ a) Five-membered rings with two or more oxygen H. Gotthardt, sulfur or nitrogen atoms (chapter 4.32: 1,3-dithioles), in Comprehensive Heterocycl. Chem. I, Katritzky, A. R.; Rees. C. W., Eds.; Elsevier: Oxford, **1984**, 6, 813.

b) R. Csuk, B.I. Glänzer, Five-membered rings with two heteroatoms and fused carbocyclic derivatives (chapter 3.12: 1, 3-dithioles), Katritzky in Comprehensive Heterocycl. Chem. II, A. R.; Rees. C. W.; Scriven, E. F. V., Eds.; Elsevier: Oxford, **1995**, 3, 607.

4) Tentatives d'accès au système fusionné Phénanthroline-TTF-Phénanthroline

a) Les différentes stratégies de formation du cœur TTF

Différentes méthodes de création du cœur TTF ont été mises au point au départ de différents réactifs (Schéma 74).¹¹⁰

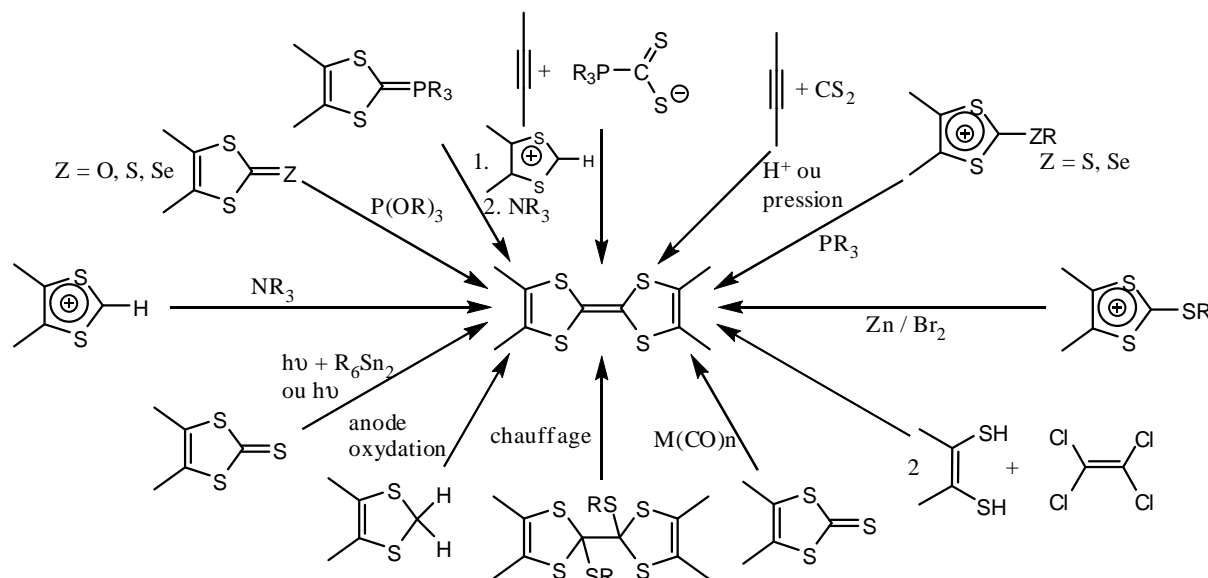


Schéma 74

b) Tentatives de couplage utilisant un trialkylphosphite

La méthode la plus largement utilisée est le couplage utilisant un trialkylphosphite. Cependant, cette méthode n'est pas prévisible et il est en effet impossible de prévoir quel chalcogène et quelle phosphite donneront les meilleurs rendements. De plus, les substituants influent grandement sur l'efficacité du couplage. Le mécanisme de ce couplage a fait l'objet de plusieurs suggestions,¹¹¹ la proposition la plus récente se base sur le schéma suivant (Schéma 75).¹¹²

¹¹⁰ a) G. Schukat, A.M. Richter, E. Fanghaenel, *Sulfur Rep.*, **1987**, 7, 155.

b) G. Schukat, E. Fanghaenel, *Sulfur Rep.*, **1993**, 14, 245.

c) G. Schukat, E. Fanghaenel, *Sulfur Rep.*, **1995**, 18, 1.

¹¹¹ a) G. Scherowski, J. Weiland, *Chem. Ber.*, **1974**, 109, 3155.

b) M.G. Miles, J.S. Wager, J.D. Wilson, A.R. Siedle, *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, 2575.

c) S. Yoneda, T. Kawase, M. Inaba, Z.-I. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 595.

¹¹² R.D. McCullough, M.A. Petruska, J.A. Belot, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 9979.

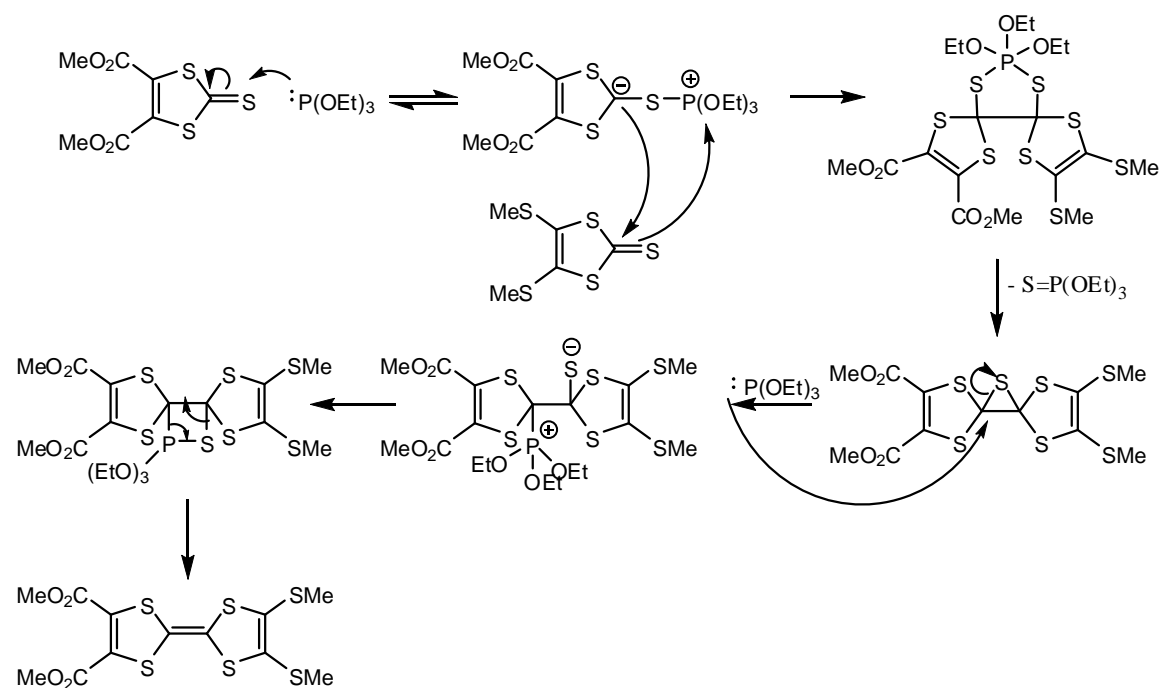


Schéma 75

Toutes les combinaisons de couplage utilisant le triméthyl ou triéthylphosphite à partir de la 1,3-dithiol-2-one **49b** et de la 1,3-dithiol-2-thione **49a** ont été envisagées (Schéma 76).

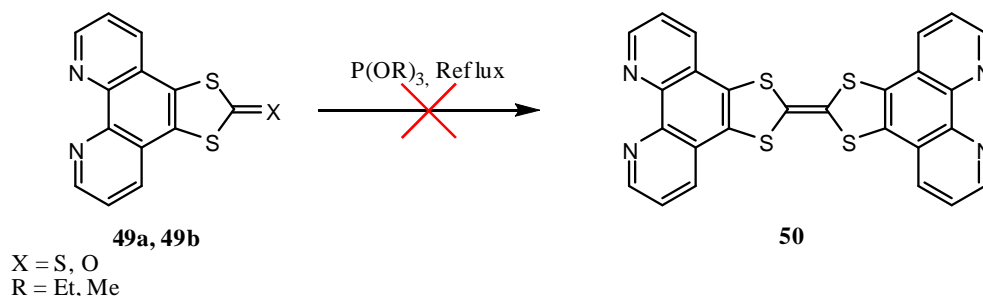


Schéma 76

Le tableau suivant répertorie les divers modes opératoires mis en œuvre.

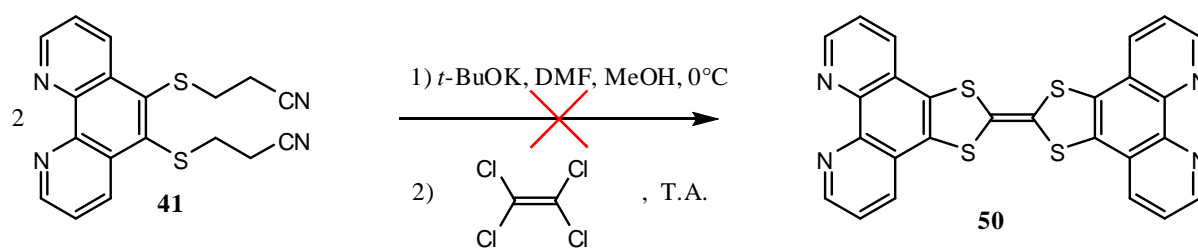
2-chalcogénone-1,3-Dithiole	Trialkylphosphite
49a	$\text{P}(\text{OEt})_3$
49a	$\text{P}(\text{OMe})_3$
49b	$\text{P}(\text{OEt})_3$
49b	$\text{P}(\text{OMe})_3$
49a et 49b	$\text{P}(\text{OEt})_3$
49a et 49b	$\text{P}(\text{OMe})_3$

Tableau 2

Malheureusement, aucune tentative ne s'est révélée fructueuse ; l'insolubilité des composés **49a** et **49b** pourrait être à nouveau à l'origine de ce manque de réactivité.

c) Tentative de formation du cœur TTF par réaction avec le tétrachloroéthylène

La stratégie utilisant le tétrachloroéthylène est moins utilisée mais elle permet notamment l'accès au dibenzo-TTF.¹¹³ La préparation du dithiolate intermédiaire à partir du composé **41** est suivie du traitement avec le tétrachloroéthylène. Cependant, aucun produit intéressant pouvant correspondre au système Phen-TTF-Phen n'a pu être décelé (Schéma 77).



Les différents échecs lors de ces réactions de couplage ou formation du cœur TTF ont pour cause essentiellement le manque de solubilité des produits de départ. Les complexes de ruthénium (II) correspondants étant susceptibles de présenter une meilleure solubilité, nous avons étudié la complexation de ces réactifs.

5) Etat de l'art sur les complexes organométalliques du type Phen-Ru(bpy)₂

a) Présentation générale

Les complexes de ruthénium de type polypyridyle sont considérés avec beaucoup d'intérêt depuis une quinzaine d'années. Ceci s'explique notamment par les multiples propriétés affichées par ces complexes :

- Stabilité chimique
- Propriétés redox
- Réactivité à l'état excité
- Emission de luminescence
- Durée de vie de l'état excité

¹¹³ W.R.H. Hurtsley, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2263.

De par ces multiples facettes, les complexes de ruthénium ont été utilisés entre autre pour la conversion photovoltaïque^{114,115} et pour leurs interactions avec l'ADN¹¹⁶.

L'une des caractéristiques de ces complexes réside dans le transfert de charge intramoléculaire entre l'unité métallique vers les ligands (Metal to Ligand Charge Transfer : MLCT). Ce phénomène se traduit en spectroscopie UV-Visible par l'apparition d'une bande de transfert de charge entre 400 et 500 nm environ. A noter que les complexes de Ruthénium (II) de ce type présentent une chiralité au niveau du métal (isomère Λ ou Δ).

b) Synthèse

Les complexes de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}$ sont synthétisés par traitement avec du chlorure de *cis(bis)*bipyridine de ruthénium (II) ($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$).¹¹⁷ Le motif 1,10-phénanthroline est complexé avec ce dérivé au reflux de l'éthanol (Schéma 78). Les contre-ions, initialement des chlorures, peuvent être simplement remplacés par métathèse anionique au cours du traitement et la stabilisation par des ions PF_6^- est la plus répandue.

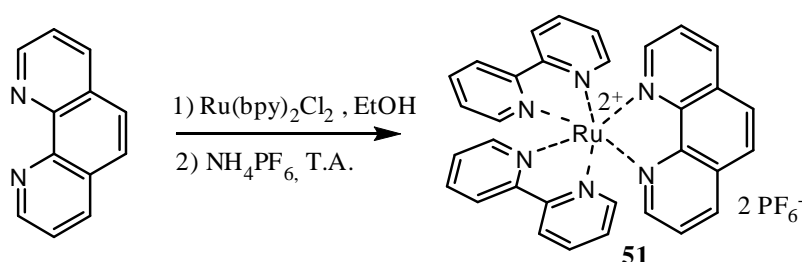


Schéma 78

c) Un exemple récent

Un exemple qui illustre bien les différences de propriétés entre le ligand libre et son complexe de ruthénium associé est la diade ferrocène-imidazophénanthroline.¹¹⁸ Cette diade, obtenue à partir de la 1,10-phénanthroline-5,6-dione (Schéma 79), est utilisée comme capteur pour la reconnaissance d'anions. Cette reconnaissance se fait au niveau de l'azote secondaire de l'imidazole par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène, le cycle ferrocénique assistant celle-ci. Le ligand libre présente des affinités avec plusieurs anions tels que le fluorure, le pyrophosphate d'hydrogène, l'adénosine diphosphate (ADP) et l'adénosine triphosphate (ATP) alors que le complexe associé ne présente une affinité qu'avec les ions chlorures.

¹¹⁴ K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159.

¹¹⁵ A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.

¹¹⁶ A.M. Pyle, J.K. Barton, *Prog. Inorg. Chem.*, **1990**, 38, 413.

¹¹⁷ B.P. Sullivan, D.J. Salmon, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3334.

¹¹⁸ F. Zapata, A. Caballero, A. Espinosa, A. Tarraga, P. Molina, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4034.

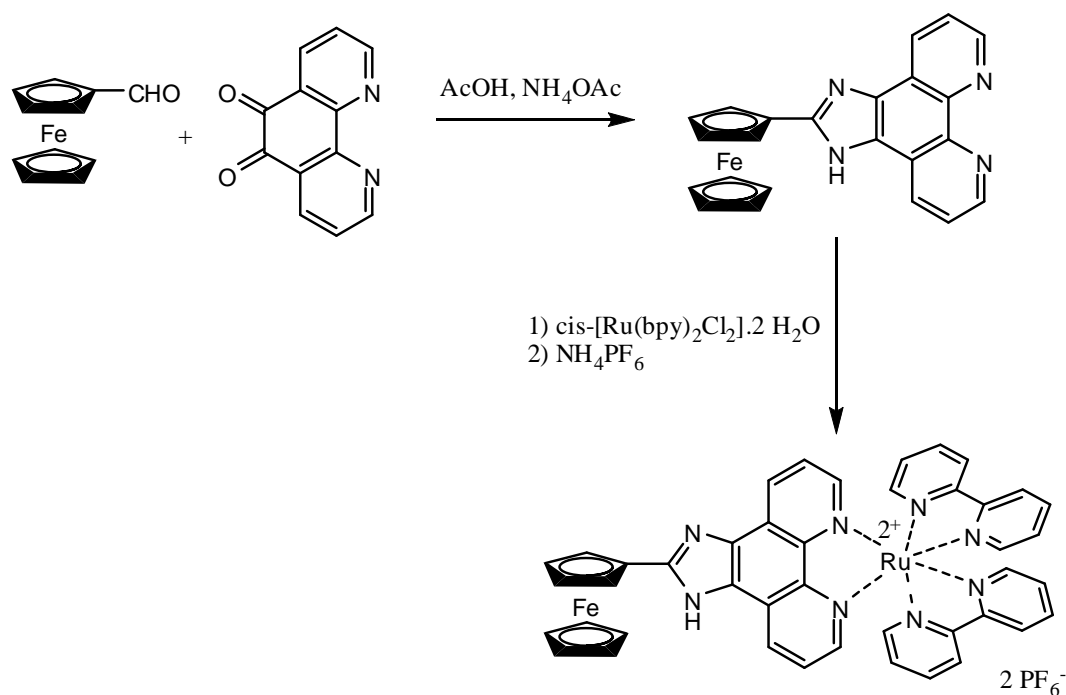


Schéma 79

6) Etat de l'art sur les systèmes Phénanthroline-Espaceur-Phénanthroline

a) Présentation du principe

Les systèmes de type métal-ligand-métal (Schéma 80) ont été étudiés avec le développement de systèmes supramoléculaires au sein desquels intervient un transfert de charge ou d'électron.¹¹⁹ Dans ce cas, les ligands et les espaceurs utilisés ont une influence déterminante :

- Les sites coordinants et les ligands terminaux déterminent les propriétés redox et spectroscopiques du métal
- Les espaceurs ainsi que leur connexion avec le site coordinant déterminent la structure de l'assemblage supramoléculaire
- La nature chimique de l'ensemble espaceur-sites coordinants contrôle la communication électronique entre les métaux

¹¹⁹ V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 759.

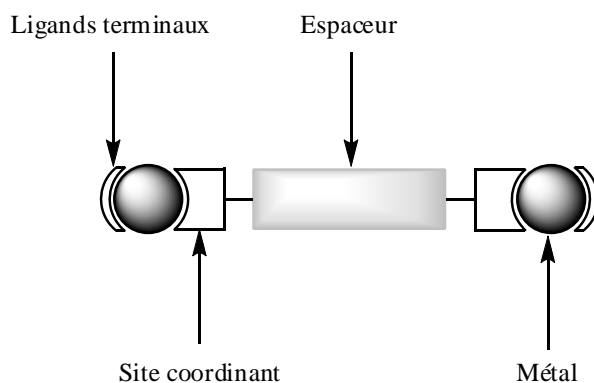


Schéma 80 : Représentation schématique des complexes dinucléaires

Les unités dérivées de motifs pyridine ont été largement utilisées dans ce type de système. La bipyridine, la 1,10-phénanthroline et ses dérivés sont des ligands bidentates qui présentent une possibilité de complexation à un grand nombre de métaux.¹²⁰ Le motif 1,10-phénanthroline étant rigide et plan, contrairement à la 2,2'-bipyridine (Schéma 81), la complexation est *a priori* beaucoup plus rapide.

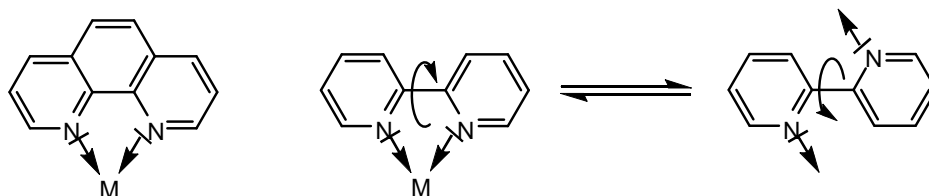


Schéma 81

La 1,10-phénanthroline présente une affinité avec une large gamme de métaux de transition tels que le ruthénium, l'osmium, le fer etc... Compte tenu de cette grande diversité donnant lieu à de nombreuses applications (reconnaissance moléculaire, interaction avec l'ADN notamment, voir chapitre III) nous nous concentrerons ici sur les complexes de ruthénium, métal le plus largement utilisé.

b) Les systèmes symétriques avec double complexation par le ruthénium

Parmi les différents systèmes symétriques intégrant la phénanthroline complexée par le ruthénium, les ponts moléculaires peuvent être divisés en deux grandes catégories : les ponts conjugués et les ponts non conjugués (Schéma 82). La longueur de ces ponts varie de manière significative.

¹²⁰ a) C. Kaes, A. Katz, M.W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3553.

b) L.A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1984**, 35, 281.

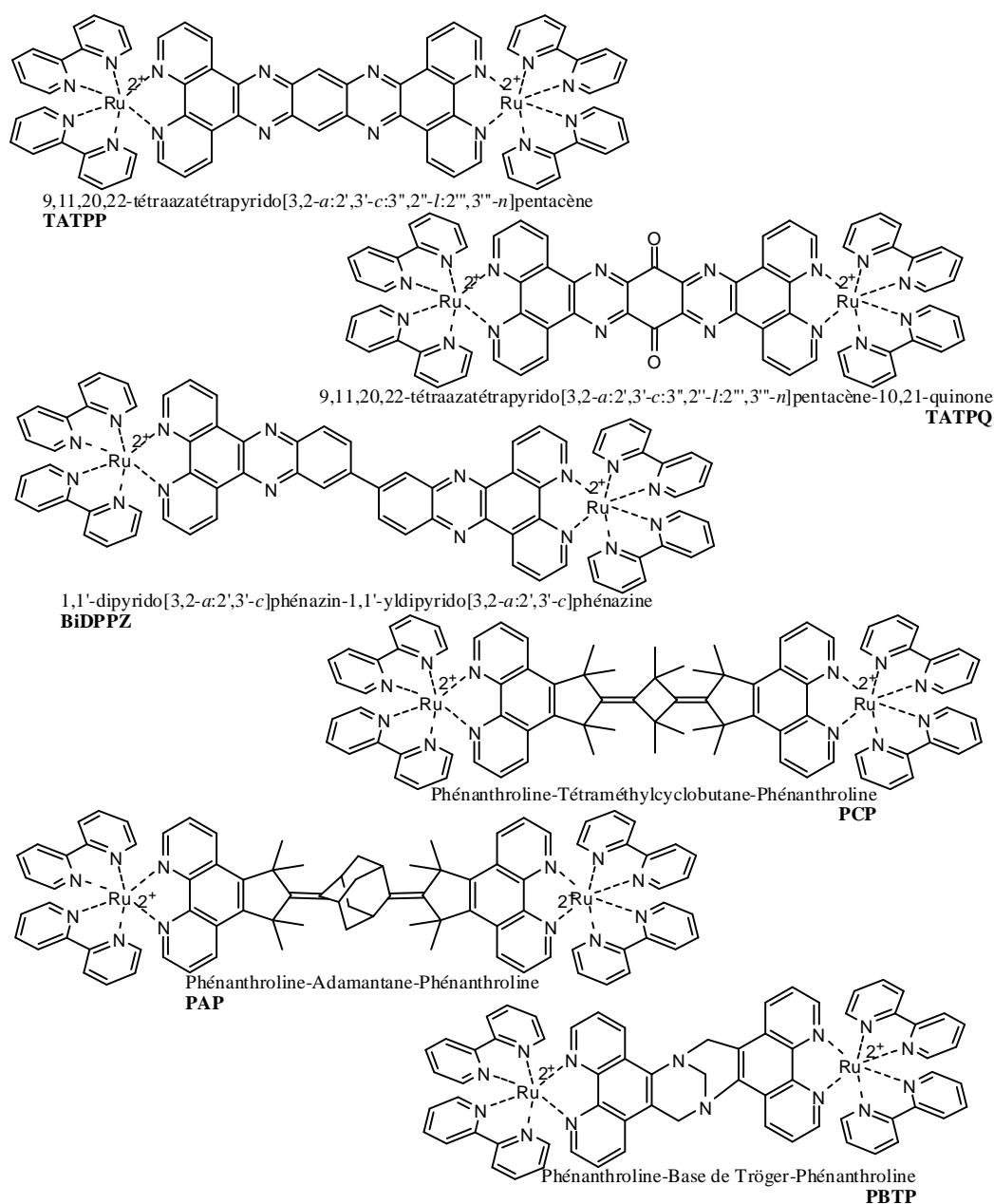


Schéma 82

L'ensemble de ces composés présente une large bande d'absorption entre 400 et 500 nm correspondant à la bande MLCT. La nature du ligand est très influente sur ce transfert de charge.

Ainsi, en comparant les systèmes TATPP et TATPQ¹²¹, la perte de conjugaison due à la présence de l'unité quinone divise le coefficient d'extinction molaire d'un facteur 2. La longueur du pont influe également, en effet, dans le cas du BiDPPZ¹²², le pont est plus long

¹²¹ a) M.-J. Kim, R. Konduri, H. Ye, F.M. Macdonnell, F. Puntoriero, S. Serroni, S. Campagna, T. Holder, G. Kinsel, K. Rajeshwar, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2471.

b) R. Konduri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, F.M. Macdonnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11621.

¹²² a) M. Staffilani, P. Belser, L. De Cola, F. Hartl, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 335.

b) M. Staffilani, P. Belser, F. Hartl, C.J. Kleverlaan, L. De Cola, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 9242.

mais conjugué et le coefficient d'extinction molaire se situe entre les deux précédents. Dans les cas du PAP¹²³ et du PCP¹²⁴, le coefficient rejoint celui du TATPQ, prouvant ainsi l'importance de la conjugaison du ligand pontant. Enfin, dans le cas du PBTP¹²⁵ aucune interaction entre les deux métaux ruthénium n'a été notée. Comparé à un complexe mononucléaire correspondant, l'insertion d'une seconde unité métallique implique une diminution de la densité électronique sur le ligand et par continuité sur le premier métal. Le potentiel d'oxydation de ce dernier est donc déplacé vers les potentiels positifs et cette oxydation implique une nouvelle diminution de la densité électronique suscitée qui décale vers les potentiels positifs l'oxydation du second métal ce qui induit une interaction entre les deux unités métalliques.

c) Les systèmes dissymétriques avec complexation par deux métaux différents

Les systèmes présentant une coordination à deux métaux différents ont également fait l'objet de nombreuses investigations.¹²⁶ Les deux métaux les plus utilisés sont le ruthénium et l'osmium. Chélater deux noyaux métalliques différents apporte une propriété supplémentaire à ce type de système par création d'un système donneur-accepteur (Schéma 83).

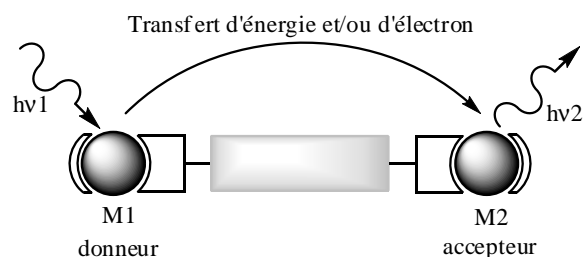


Schéma 83

Pour illustrer ce concept, nous pouvons noter que le PAP a fait l'objet de comparaisons entre les systèmes homonucléaires (ruthénium, osmium) et le système hétéronucléaire avec ces deux métaux.¹²⁷ La bande MLCT se situe également entre 400 et 500 nm mais les deux points isobestiques correspondant au changement des métaux coordinants (Ru/Ru, Os/Os et Ru/Os) montrent les différences d'absorption des trois systèmes.

¹²³ S. Bernhard, P. Belser, *Synthesis*, **1996**, 192.

¹²⁴ S. Bernhard, P. Belser, *Synthetic Commun.*, **1996**, 26, 3559.

¹²⁵ O. Van Gijte, A. Tatibouët, M. Demeunynck, J. Lhomme, A. Kirsch-de-Mesmaeker, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1567.

¹²⁶ L. De Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 177, 301.

¹²⁷ P. Belser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. De Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190-192, 155.

7) Dérivés 5,6-dithio-1,10-phénanthroline complexés et applications

a) Complexation de la 5,6-bis(2-cyanoéthylthio)-1,10-phénanthroline

Le complexe **52** est préparé par traitement du composé **41** avec le réactif $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ **54** (préparé à partir du trichlororuthénium)¹¹⁷ et est isolé sous forme de son sel d'hexafluorophosphate avec un rendement de 67% (Schéma 84).

La méthodologie de double déprotection des groupements 2-cyanoéthyles conduit au dithiolate correspondant qui est piégé par le thiophosgène. Le complexe **53a** est isolé avec un rendement de 83%.

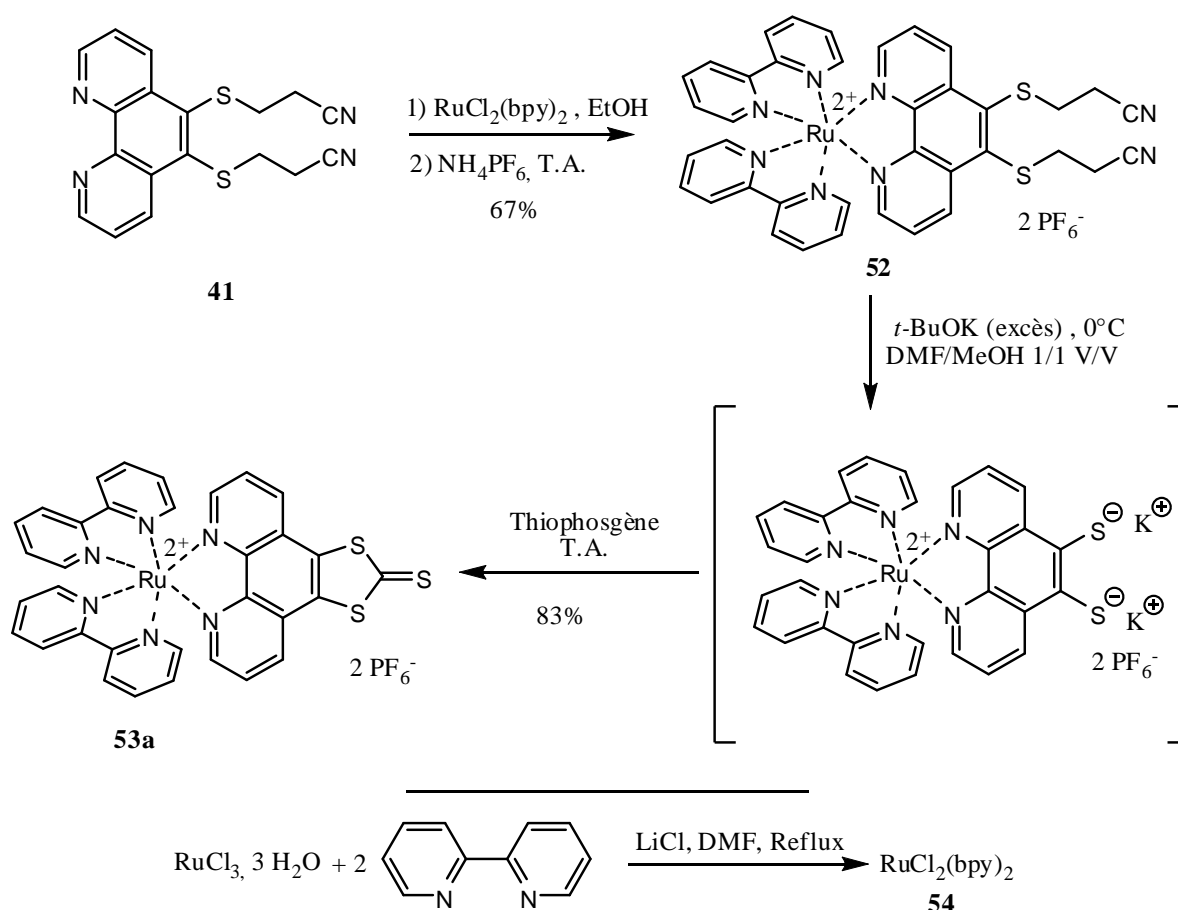


Schéma 84

Notons que le traitement de la dithiol(thi)one **49a** ou **49b** avec l'espèce $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ **54** (Schéma 85) n'a pas permis d'isoler les dérivés **53a** ou **53b**. L'insolubilité des produits de départ est certainement responsable du manque de réactivité observée.

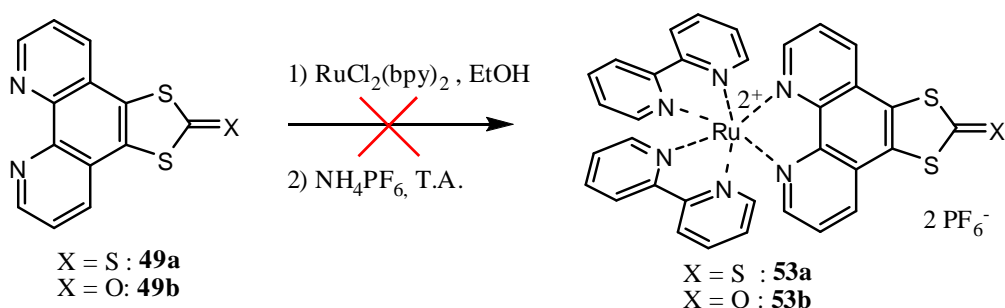


Schéma 85

Par ailleurs, la faisabilité d'une monodéprotection du complexe **52** a été démontrée selon le même principe (Schéma 86). Le complexe de la 1,10-phénanthroline dissymétrique **55** correspondant est obtenu avec un rendement de 73%.

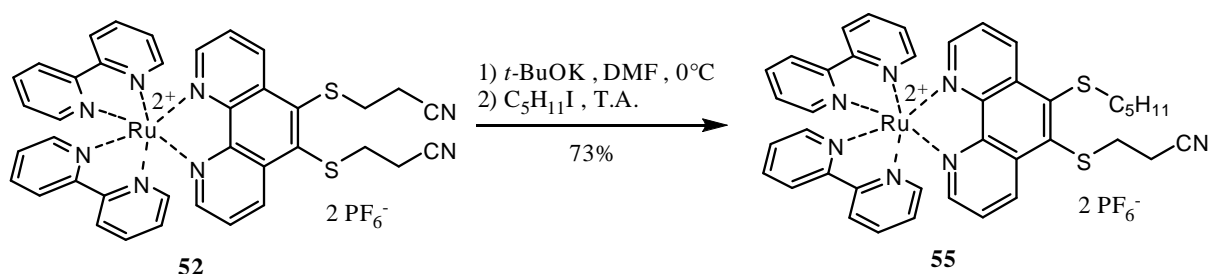


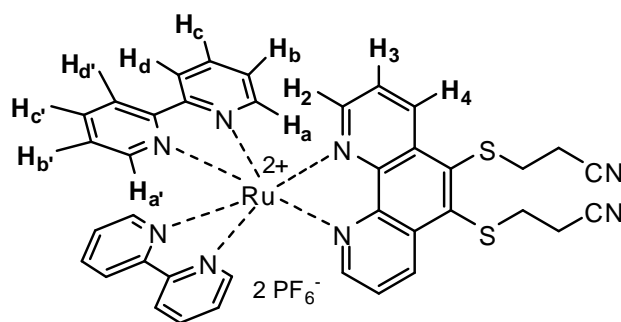
Schéma 86

b) Propriétés physico-chimiques

L'étude du spectre RMN ^1H du complexe de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$ **52** avec $\text{L} = 5,6\text{-bis}(2\text{-cyanoéthylsulfanyl})\text{-}1,10\text{-phénanthroline}$ montre un fort blindage du proton H_2 ($\delta\text{H}_2 = 8,12$ ppm) (Figure 14). Cette variation de déplacement chimique est en accord avec les données de la littérature sur des complexes du type $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Phen}]^{2+}$ étudiés avec précision d'un point de vue de leur spectroscopie RMN.¹²⁸ Par ailleurs, on constate que, dans les complexes octaédriques du type $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$, les protons du ligand bipyridine se caractérisent par des déplacements chimiques qui suivent l'ordre décroissant H_d ou $\text{H}_d' > \text{H}_c$ ou $\text{H}_c' > \text{H}_a$ ou $\text{H}_a' > \text{H}_b$ ou H_b' . Toutefois, il est noté que le déplacement chimique des protons H_a et H_a' peut varier en fonction de la nature du ligand L.¹²⁹

¹²⁸ B.-H. Hui, L.-N. Ji, F. Xue, T. C. W. Mak, *Transition Met. Chem.*, **1999**, 24, 8.

¹²⁹ P.B. Hitchcock, K.R. Seddon, J.E. Turp, Y.Z. Yousif, J.A. Zora, E.C. Constable, O. Wernberg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1988**, 1837.



L'attribution des signaux pour le composé **52** est ici présentée :

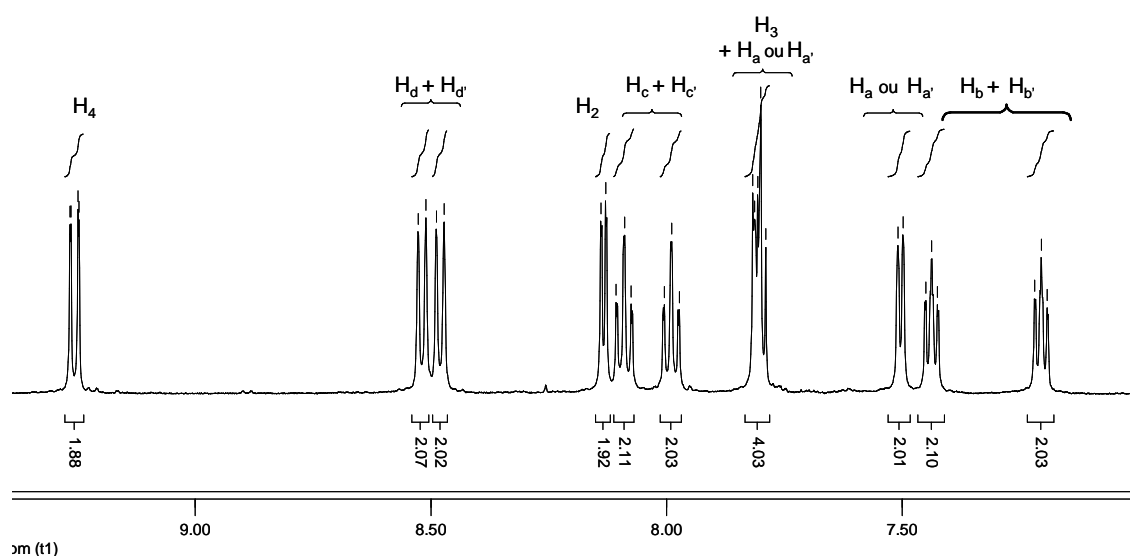
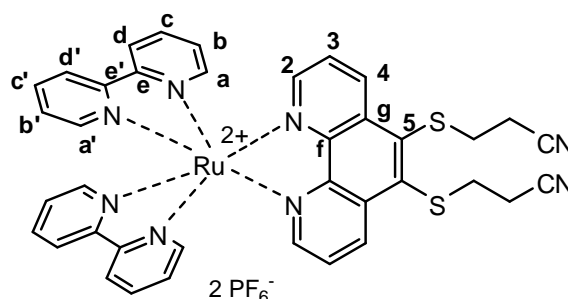


Figure 14 : Partie aromatique du spectre RMN ¹H du complexe **52**

La corrélation HMQC utilisant le spectre RMN ¹H et le spectre RMN ¹³C permet d'attribuer les déplacements chimiques aux carbones correspondants. Concernant les carbones notés C₅, C_f et C_g, la table d'incrémentations faisant intervenir la nature et la position des substituants sur un noyau benzénique a été utilisée pour leur attribution (Figure 15).



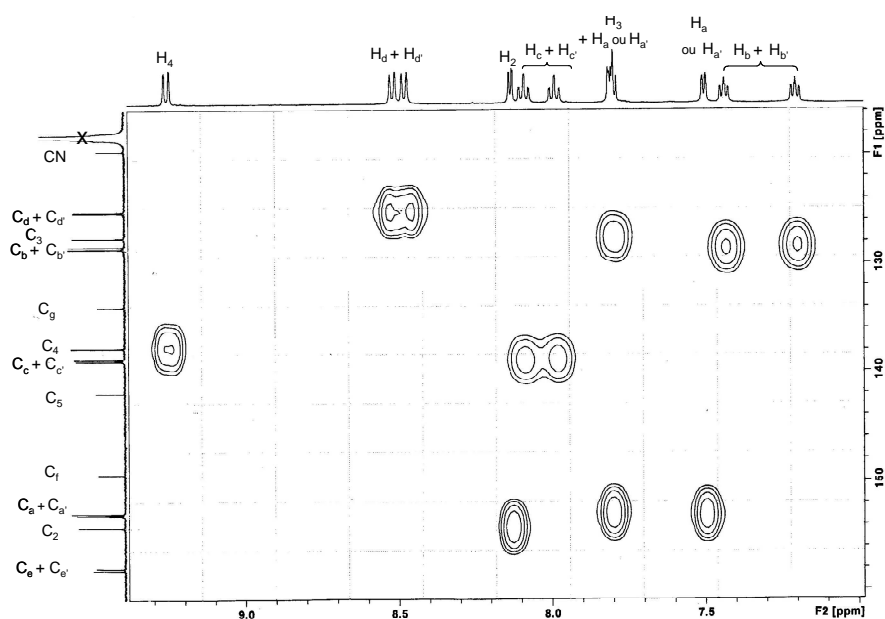
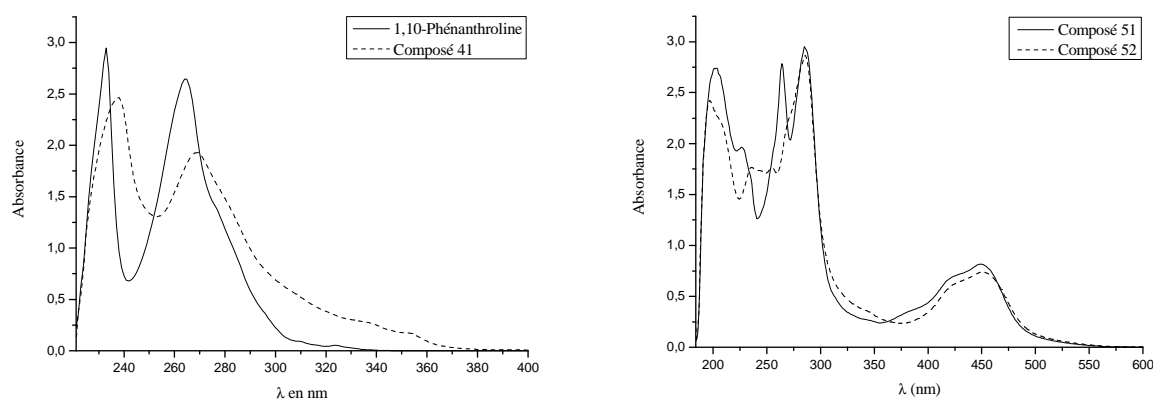


Figure 15 : Corrélation HMQC de la partie aromatique pour le complexe **52**

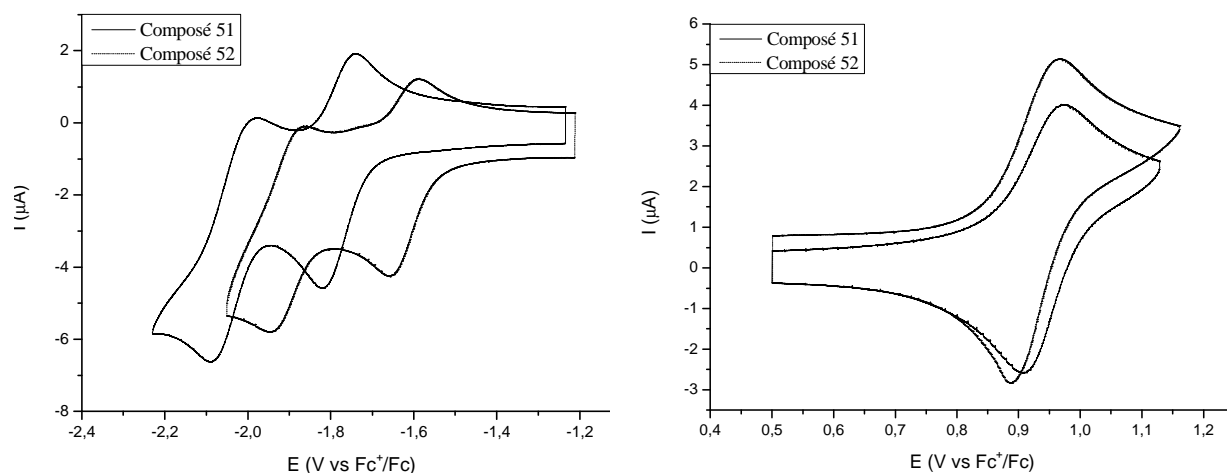
Les spectres UV-Visible du complexe **52** et de la molécule **41** (Figure 16) montrent bien l'apparition de la bande MLCT entre 400 et 500 nm. Cependant, par comparaison avec le complexe de référence, cette même bande MLCT n'est pas affectée par le greffage de substituants.



$$C = 5.10^{-5} M CH_3CN$$

Figure 16 : Spectres UV-Visible de la 1,10-phénanthroline et des composés **41**, **51** et **52**

La voltampérométrie cyclique de ces mêmes complexes (Figure 17) montre une très légère influence des substituants sur le potentiel d'oxydation $Ru^{2+} \rightarrow Ru^{3+}$ (composé **51** : + 0,97 V; composé **52** : + 0,95 V). En revanche, les potentiels de réduction des polyazaaromatiques sont significativement augmentés (composé **51** : - 1,74 V et - 1,98 V; composé **52** : - 1,61 V et - 1,88 V).



Electrode de Pt ; $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1M $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 9/1 ; $C = 5 \cdot 10^{-4}$ M ; $\nu = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Figure 17 : Voltampérogrammes cycliques de composés **51** et **52**

c) Tentative d'accès au système Phen-TTF-Phen complexé

α) Tentatives de couplage utilisant le trialkylphosphite

Les différentes tentatives de couplage utilisant un trialkylphosphite à partir du complexe **53a** (Schéma 87) n'ont pas permis d'obtenir le produit désiré.

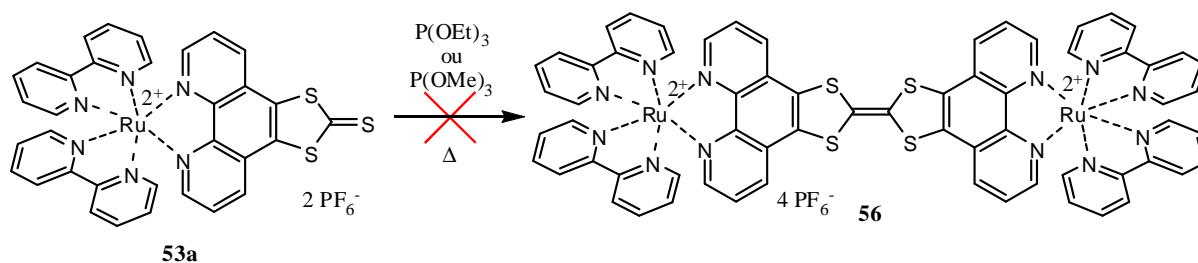


Schéma 87

β) Tentatives de couplage par la voie des sels de ditholium

La méthode de couplage par le trialkylphosphite ayant échoué, nous avons opté pour le passage par une méthodologie faisant intervenir les sels de ditholium (Schéma 88). Celle-ci est résumée dans le schéma suivant, dans le cas de la synthèse du TTF.

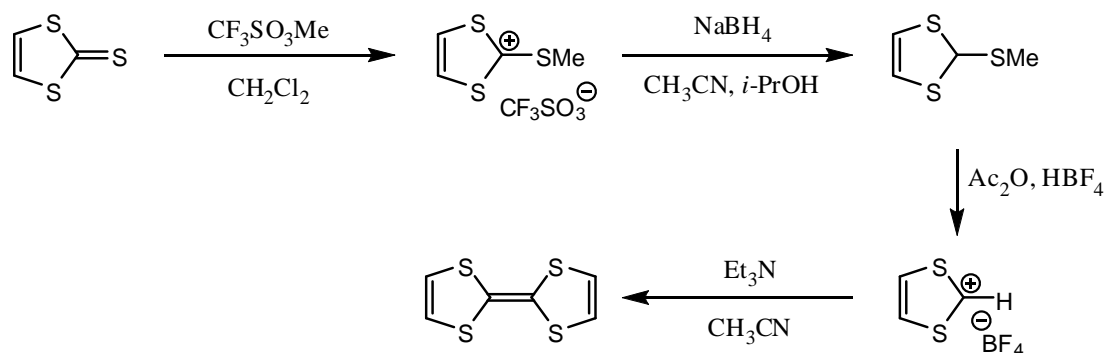


Schéma 88

Cette méthode a été appliquée en utilisant le complexe **53a** comme produit de départ. Pour éviter des problèmes engendrés par une possible métathèse anionique des ions BF_4^- par les ions PF_6^- , nous avons remplacé l'acide tétrafluoroborique par l'acide hexafluorophosphorique. Nous avons également tenté une méthode permettant d'accéder en une seule étape au sel de dithiolium¹³⁰ (Schéma 89).

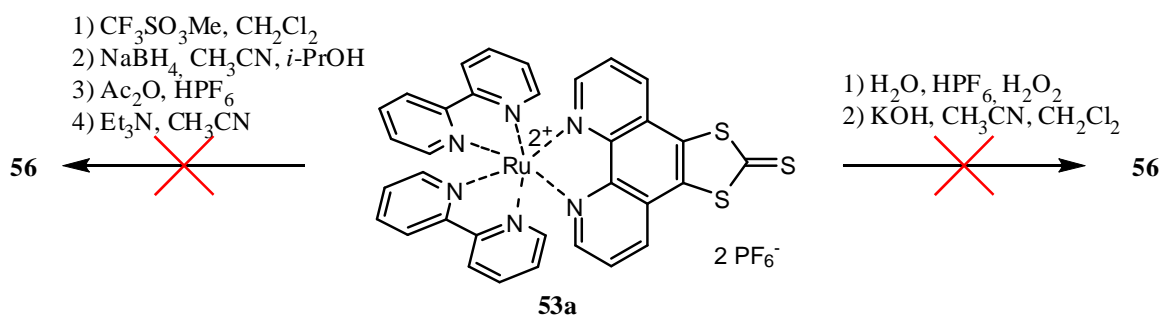


Schéma 89

Pour les deux séquences envisagées, la première étape semble s'être déroulée correctement car la bande caractéristique de la liaison C=S n'apparaît plus sur le spectre IR. Par contre, les spectres RMN ^1H bien que présentant des signaux pouvant correspondre à cette structure ne sont pas concluants. Considérant la séquence ne comportant que deux étapes, un pic à $m/z = 669$ ($\text{M}-2 \text{PF}_6^-$) apparaît sur le spectre de masse. Cependant, les essais de couplages ultérieurs ne nous ont pas permis d'isoler le composé **56**.

γ) Tentative de formation du cœur TTF par réaction avec le tétrachloroéthylène

La stratégie utilisant le tétrachloroéthylène (Schéma 90) n'a également donné aucun résultat concluant.

¹³⁰ D. Guérin, R. Carlier, M. Guerro, D. Lorcy, *Tetrahedron*, **2003**, 59, 5273.

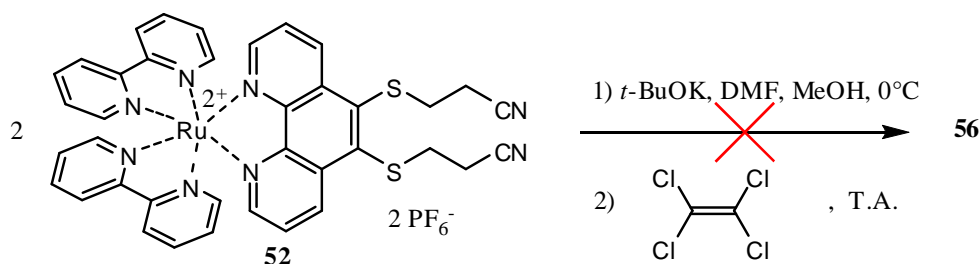


Schéma 90

Ces différentes tentatives d'accès au système Phen - TTF - Phen ayant échoué, nous envisageons de revoir le schéma synthétique dans sa globalité.

8) Synthèse du système Phénanthroline-TTF-Phénanthroline par construction des unités phénanthroline à partir du TTF préformé

La synthèse du motif TTF n'étant pas accessible par les voies classiques, nous avons envisagé une stratégie alternative. Ainsi, l'idée principale consiste à préparer un TTF porteur de substituants qui ne nécessiteraient ensuite qu'une cyclisation pour former un noyau 1,10-phénanthroline.

a) Etat de l'art sur les différentes stratégies de création du noyau 1,10-Phénanthroline

α) Peu de synthèses du motif 1,10-phénanthroline ont été décrites à ce jour. Une première approche est une double réaction de Skrap à partir du 1,2-diaminobenzène (Schéma 91).¹³¹ Cette méthode a été optimisée¹³² jusqu'à atteindre un rendement de 80%.¹³³ Certains développements ont visé à remplacer le glycérol,¹³⁴ mais sans résultat comparable.

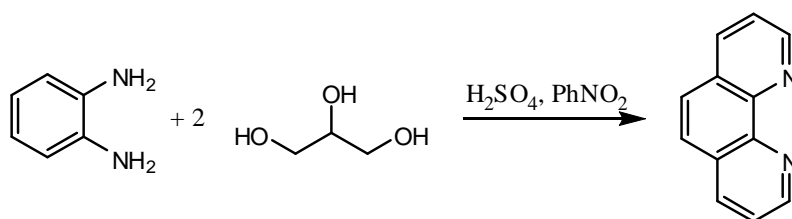


Schéma 91

¹³¹ F. Blau, *Monatsh. Chem.*, **1898**, 19, 666.

¹³² K. Madeja, *J. Prakt. Chem.*, **1962**, 17, 104.

¹³³ T. Mazonski, A. Lachowicz, M. Gruszczynski, *Zesz. Nauk. Politech. Slask.*, **1964**, 24, 207. [CA **63**, 11526 (1965)].

¹³⁴ a) E.J. O'Reilley, R.A. Plowman, *Aust. J. Chem.*, **1960**, 13, 145.

b) F.H. Case, R. Sasin, *J. Org. Chem.*, **1955**, 20, 1330.

L'idée directrice de notre nouvelle stratégie étant la formation des hétérocycles 1,10-phénanthroline en fin de synthèse, le substrat initial comportera donc le motif TTF préformé. Il ne semble donc pas opportun d'utiliser la méthode de double réaction de Skraup, car le TTF ne peut pas supporter des milieux réactionnels fortement acides et oxydants.

β) R. P. Thummel a proposé une alternative en mettant en jeu une condensation de Friedlander (Schéma 92). Cette méthode partant de la 8-amino-7-quinolinecarbaldéhyde et d'une cétone énolisable, permet d'obtenir le motif 1,10-phénanthroline dans des conditions beaucoup plus douces.¹³⁵

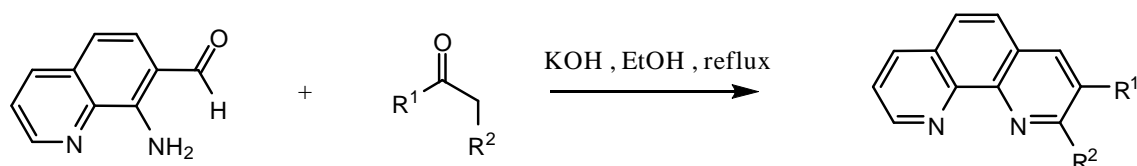


Schéma 92

Cette méthode n'est également pas compatible car les deux seules synthèses de la 8-amino-7-quinolinecarbaldéhyde décrites¹³⁶ utilisent un oxydant fort (NaIO_4 , O_3) pour générer le groupement carbonyle, étape prévue après l'insertion du motif TTF.

γ) Le *cis*-1,2-*bis*(2-bromo-3-pyridyl)éthylène a été utilisé avec succès comme précurseur de 1,10-phénanthroline (Schéma 93).¹³⁷ La dernière étape (cyclisation) est réalisée par couplage organométallique des deux unités pyridiniques.

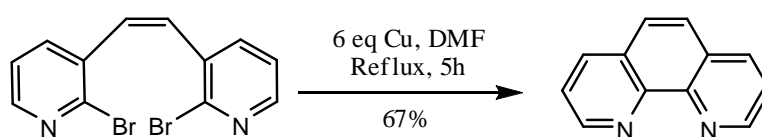


Schéma 93

Cette approche par cyclisation organométallique, bien que ne montrant pas d'exemple avec des substituants en position 5 et 6 pouvait apparaître prometteuse. Ainsi, le schéma rétrosynthétique suivant pouvait être envisagé avec les motifs 1,3-dithiol-2-thione accessibles à partir d'une fonction acétylénique¹³⁸ :

¹³⁵ R.P. Thummel, *Synlett*, **1992**, 1.

¹³⁶ a) C.-Y. Hung, T.-L. Wang, Z. Shi, R. P. Thummel, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 10685.

b) E.C. Riesgo, X. Jin, R.P. Thummel, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 3017.

¹³⁷ G. Chelucci, D. Addis, S. Baldino, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 3359.

¹³⁸ A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 5151.

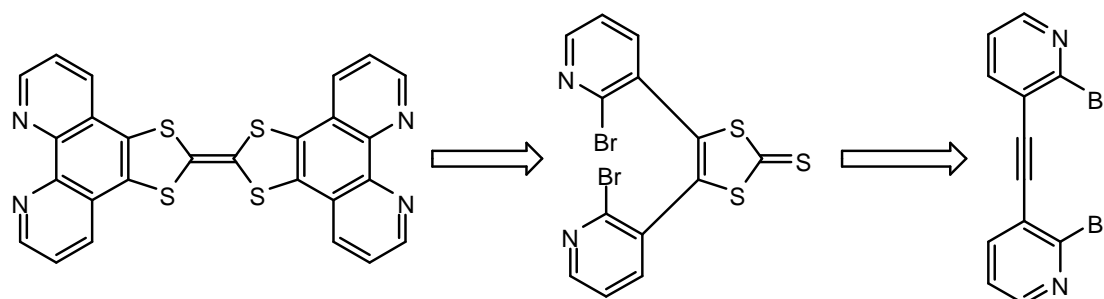


Schéma 94

Cependant, il a été rapporté¹³⁹ que les essais de formation d'un motif 1,3-dithiol-2-thione à partir du 1,2-diphénylacétylène n'étaient pas concluants. Il semble donc délicat d'appliquer cette stratégie sur un substrat dont la seule différence est la présence de noyaux pyridine en lieu et place des phényles, ce schéma synthétique ne sera donc pas exploité.

δ) Enfin, une dernière voie mettant en jeu l'acide de Meldrum (2,2-diméthyl-1,3-dioxane-4,6-dione) permet d'accéder en trois étapes à un dérivé 4,7-dihalogéno-1,10-phénanthroline (Schéma 95).¹⁴⁰

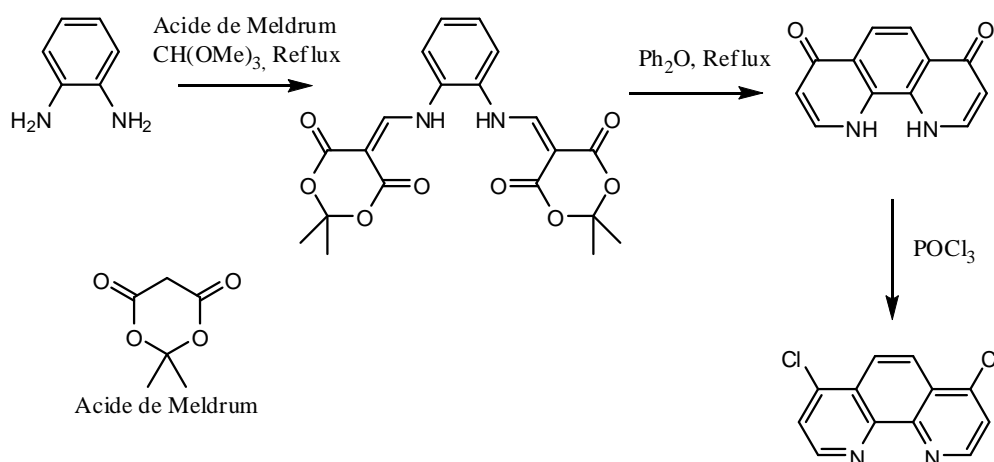


Schéma 95

Cette méthode ne nous a pas apporté entière satisfaction car la phénanthrolone résultant de la double cyclisation est rapportée comme étant insoluble.

¹³⁹ F.M. Benitez, J.R. Grunwell, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 2917.

¹⁴⁰ G.I. Graf, D. Hastreiter, L.E. da Silva, R.A. Rebelo, A.G. Montalban, A. McKillop, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 9095.

b) Schéma rétrosynthétique

Aucune de ces différentes synthèses de 1,10-phénanthroline ne nous donnant satisfaction par rapport au cahier des charges défini, nous avons envisagé de former la phénanthroline par double condensation cyclisante. Le schéma rétrosynthétique de la synthèse retenue est présenté ci-dessous (Schéma 96).

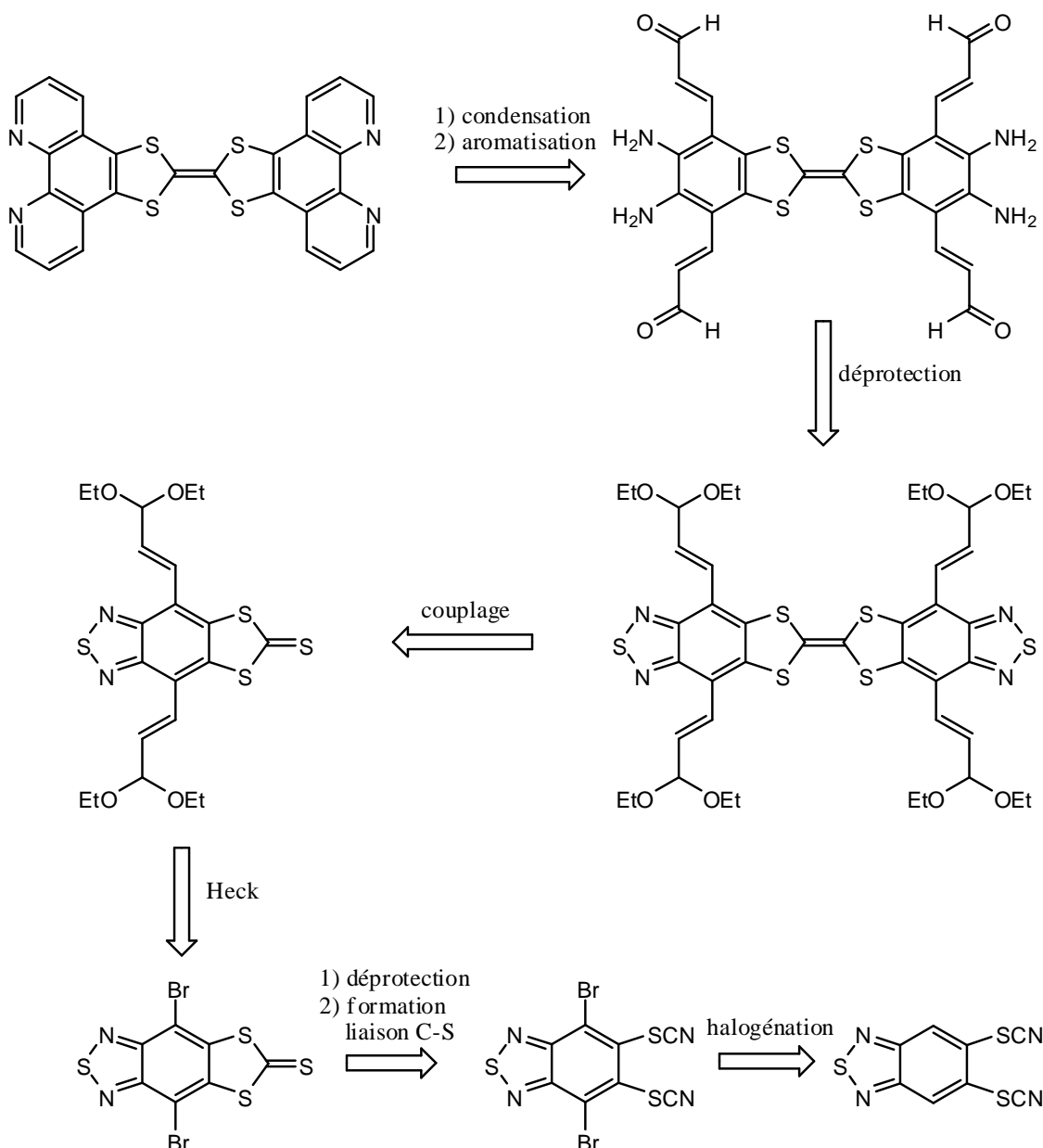


Schéma 96

La formation d'un cycle pyridinique peut être envisagée par la condensation intramoléculaire d'un aldéhyde sur une amine primaire. Les chaînes latérales peuvent être insérées par un couplage organométallique de Heck. L'intermédiaire clef est donc le dérivé dibromé qui peut être engagé dans un tel couplage.

Le développement d'un tel schéma correspond à une nouvelle synthèse totale du noyau 1,10-phénanthroline que nous allons donc envisager comme modèle afin d'en étudier la faisabilité :

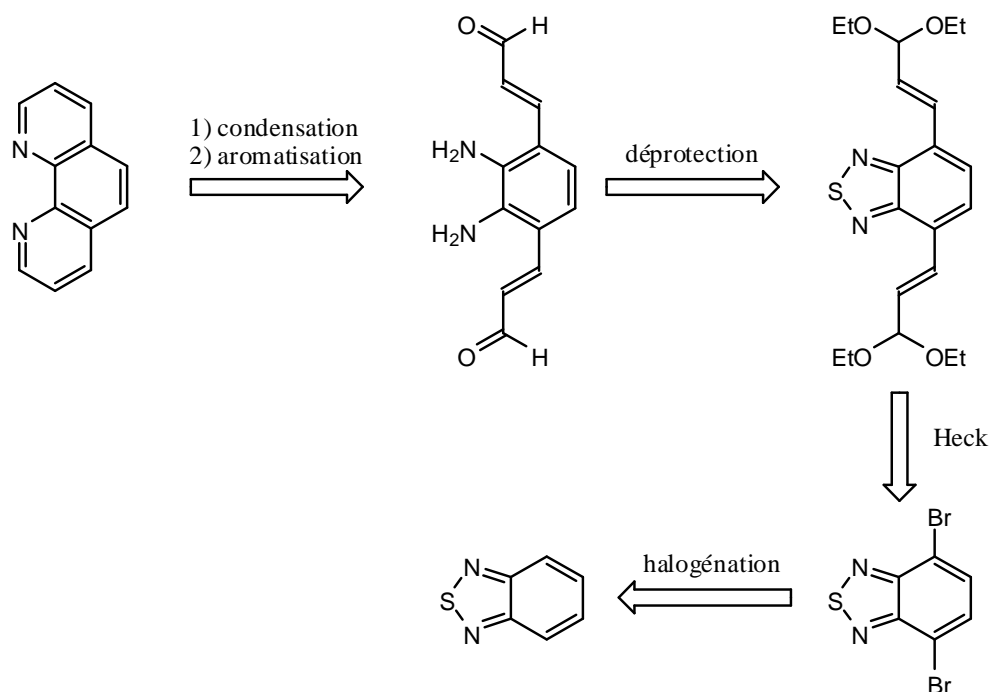


Schéma 97

c) Avancées de la synthèse

La première étape consiste à synthétiser le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole¹⁴¹ **57** (Schéma 98) sur lequel plusieurs couplages organométalliques type Sonogashira¹⁴², Suzuki¹⁴³, Heck¹⁴⁴, Stille¹⁴⁵) ont été décrits dans la littérature. Le composé **57** est obtenu avec un rendement de 94% à partir du 2,1,3-benzothiadiazole commercial.

¹⁴¹ K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, *J. Heterocycl. Chem.*, **1970**, 7, 629.

¹⁴² a) Z. Dominguez, T.-A.V. Khuong, H. Dang, C.N. Sanrame, J.E. Nunez, M.A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8827.

b) C.-H. Chen, J.T. Lin, M.-C.P. Yeh, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 2233.

c) B.A.D. Neto, A.A.M. Lapis, F.S. Mancilha, I.B. Vasoncelos, C. Thum, L.A. Basso, D.S. Santos, J. Dupont, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 4001.

d) X. Ma, J. Hua, W. Wu, Y. Jin, F. Meng, W. Zhan, H. Tian, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 345.

¹⁴³ a) X. Zhang, H. Gorohmaru, M. Kadowaki, T. Ishi-i, T. Thiemann, S. Mataka, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1901.

b) A.S.D. Sandanayaka, Y. Taguri, Y. Araki, T. Ishi-i, S. Mataka, O. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 22502.

c) R. Yang, A. Garcia, D. Korystov, A. Mikhailovsky, G.C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16532.

¹⁴⁴ Q. He, Y. Sun, W. Liu, S. Xu, Z. Cao, J. Cheng, F. Bai, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 4249.

¹⁴⁵ a) K.R.J. Thomas, J.T. Lin, M. Velusamy, Y.-T. Tao, C.-H. Chuen, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14, 83.

b) M. Velusamy, K.R.J. Thomas, J.T. Lin, Y.-C. Hsu, K.-C. Ho, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 1899.

c) D. Aldakov, M.A. Palacios, P. Anzenbacher Jr., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 5238.

d) A. Durmus, G.E. Gunbas, L. Toppare, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6247.

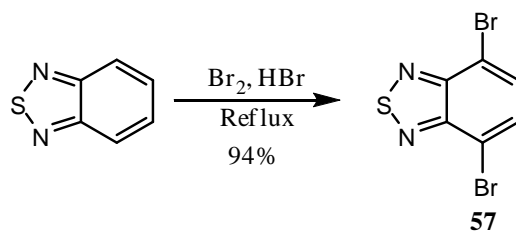


Schéma 98

Parallèlement, nous avons regardé si ce même dérivé dibromé était accessible avec un noyau aromatique substitué en positions 5,6 par la fonction 2-thioxo-1,3-dithiole. En premier lieu, nous avons synthétisé le 5,6-thiocyano-2,1,3-benzothiadiazole **59** par une méthode décrite¹⁴⁶ (Schéma 99).

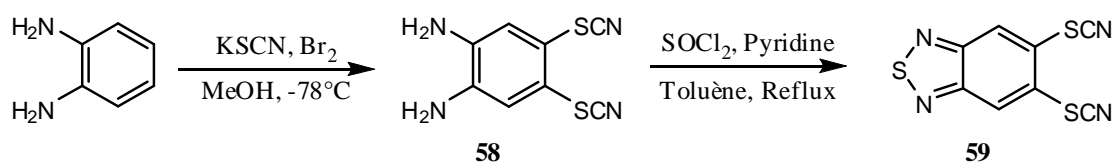


Schéma 99

L'étape suivante de dibromation en positions 4 et 7 est appliquée sur le 2,1,3-benzothiadiazole **59**. Le nombre d'équivalents de dibrome et le temps de réaction ont été augmentés de manière à obtenir sélectivement la molécule **60** (rendement brut = 84%). L'obtention de la 1,3-dithiol-2-thione **61** correspondante est réalisée par action du thiophosgène (Schéma 100) à partir du dithiolate généré en milieu basique. Le produit **61** étant insoluble, seules la spectrométrie de masse par impact électronique et la spectroscopie I.R. nous ont permis de confirmer sa formation (rendement brut = 50%).

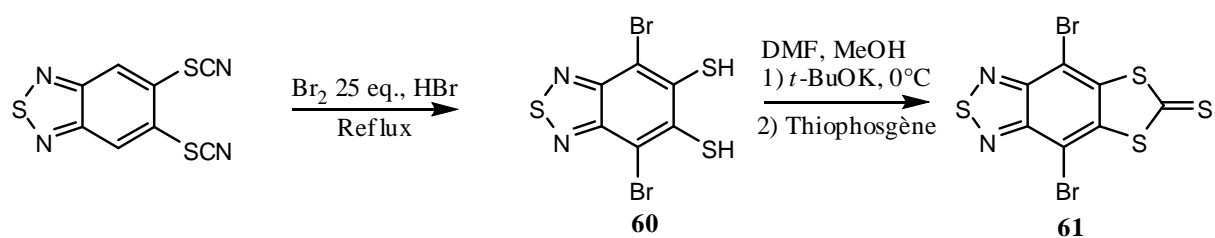


Schéma 100

Les différents essais de couplage organométallique ont été réalisés sur le composé **57**, utilisé comme modèle. Pour atteindre notre objectif, le couplage de Heck qui permet de coupler un carbone aromatique et un carbone sp_2 paraît approprié. Cependant, cette méthode favorise la formation de l'isomère de configuration E le plus stable alors qu'une configuration

¹⁴⁶ a) C. Raby, *Ann. Chim.*, **1961**, 6, 481.

b) J.L. Brusso, O.P. Clements, R.C. Haddon, M.E. Itkis, A.A. Leitch, R.T. Oakley, R.W. Reed, J.F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8256.

Z qui positionne les substituants de manière adéquat pour la cyclisation finale est nécessaire. Cette voie a été rapidement abandonnée dans la mesure où la réaction de l'acroléine diéthyl acétal avec le composé **57** dans des conditions de couplage de Heck¹⁴⁷ conduit majoritairement au composé de monocouplage.

Ce manque de réactivité et le problème de stéréochimie ont été résolus grâce au couplage de Sonogashira qui conduit au 4,7-bis(3,3-diéthoxyprop-1-ynyl)-2,1,3-benzothiadiazole **62** avec un rendement de 59%. L'hydrogénation catalytique en présence de palladium empoisonné ne fournit pas l'alcène désiré de configuration Z (Schéma 101) mais quantitativement l'alcane **63** résultant d'une hydrogénation non sélective.

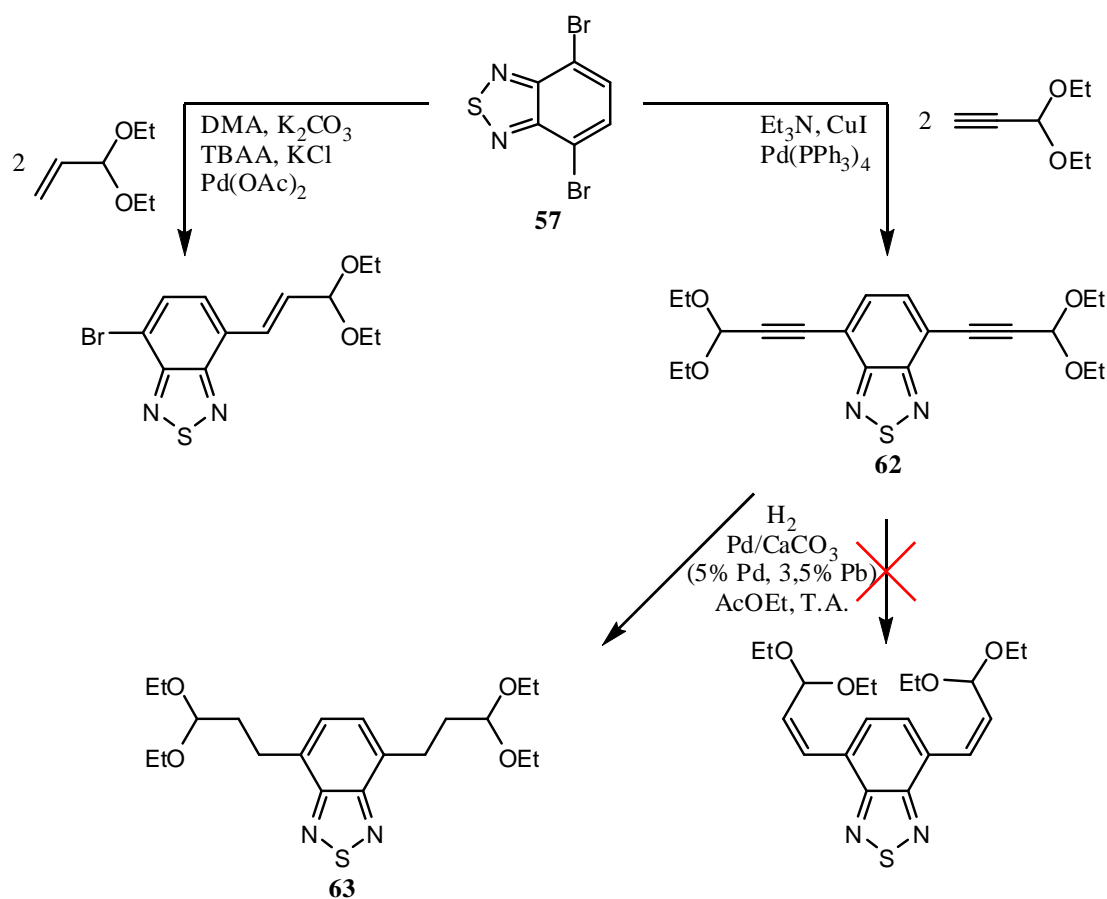


Schéma 101

¹⁴⁷ a) C. Najera, L. Botella, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 9688.

b) A. Togninelli, H. Gevariya, M. Alongi, M. Botta, *Tetrahedron Lett.*, **2007**, 48, 4801.

Un couplage de Suzuki-Miyaura a été décrit avec l'acroléine diéthyl acétal.¹⁴⁸ Cette réaction, appliquée au substrat **57** conduit à la molécule **63** en une seule étape (Schéma 102) avec un rendement global de 93%.

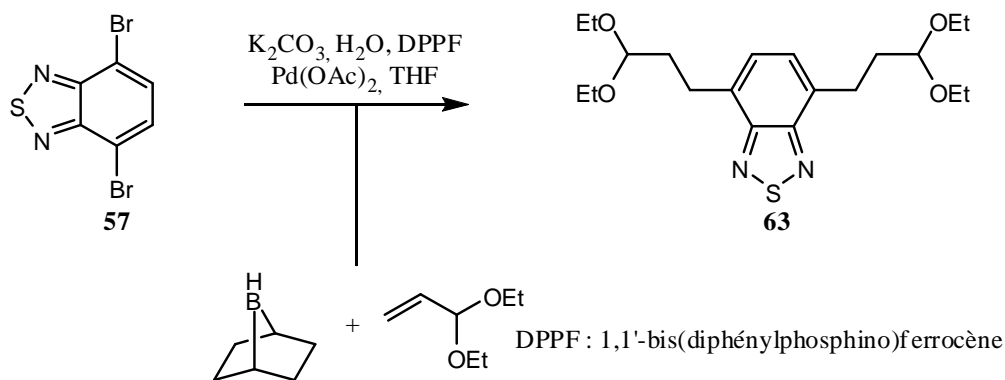


Schéma 102

La déprotection du groupement 2,1,3-benzothiadiazole a récemment été décrite par une méthode douce en présence de borohydrure de sodium et de chlorure de cobalt (II).¹⁴⁹ Cette réaction appliquée au composé **63** s'étant révélée inefficace, le problème a été contourné par l'utilisation du zinc en milieu acide acétique selon une procédure décrite.¹⁵⁰ Il est à noter que la déprotection du groupement 2,1,3-benzothiadiazole est accompagnée de la déprotection concomitante des groupements acétals (Schéma 103).

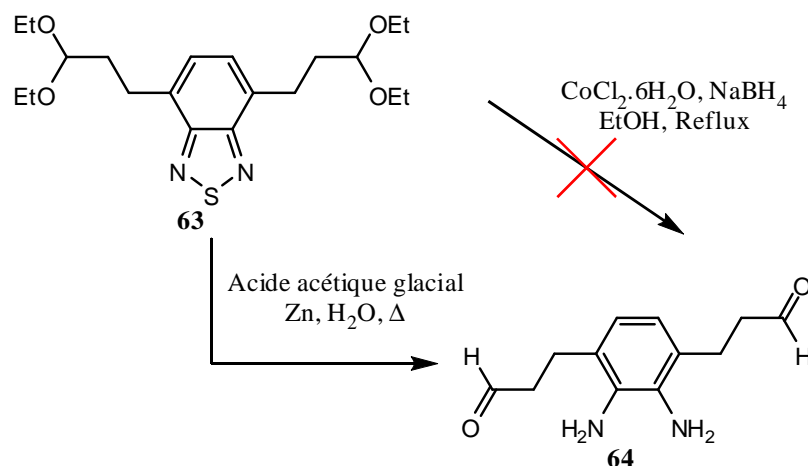


Schéma 103

¹⁴⁸ C.J. Cowden, D.C. Hammond, B.C. Bishop, K.M.J. Brands, A.J. Davies, U.-H. Dolling, S.E. Brewer, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6125.

¹⁴⁹ a) B.A. DaSilveira Neto, A.S. Lopes, M. Wüst, V.E.U. Costa, G. Ebeling, J. Dupont, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6843.

b) F.S. Mancilha, B.A. DaSilveira, A.S. Lopes, P.F. Moreira Jr., F.H. Quina, R.S. Gonçalves, J. Dupont, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4924.

¹⁵⁰ R. Naef, H. Balli, *Helv. Chim. Acta*, **1978**, 61, 2958.

Malheureusement, l'ensemble des essais de couplage optimisés sur le composé **57** et appliqué au dérivé **61**, que ce soit le couplage de Heck, le couplage de Sonogashira ou de Suzuki-Miyaura n'a pas abouti. Le manque de solubilité du composé **61** semble donc en limiter sa réactivité.

9) Conclusion et perspectives

La synthèse de la molécule cible Phen-TTF-Phen **50** a tout d'abord été envisagée par une réaction de couplage des 1,3-dithiol-2-(thi)one **49a**, **49b** pour le système neutre et **53a** pour le système complexé par les groupements Ru(bpy)₂. Les difficultés rencontrées au niveau du couplage final pour former le cœur TTF n'ont pas pu être contournées à l'heure actuelle. Néanmoins, ce travail a permis de préparer un "building-block" particulièrement intéressant dans la chimie du noyau 1,10-phénanthroline. Ainsi, nous avons démontré à travers la synthèse du composé 5,6-bis(2-cyanoéthylthio)-1,10-phénanthroline **41** et de son complexe Ru(bpy)₂ **52** (Schéma 104), la possibilité d'accéder de façon sélective à des dérivés 5,6-dithio-1,10-phénanthroline symétriques ou dissymétriques, complexés ou non, par une stratégie de déprotection suivie d'une alkylation.

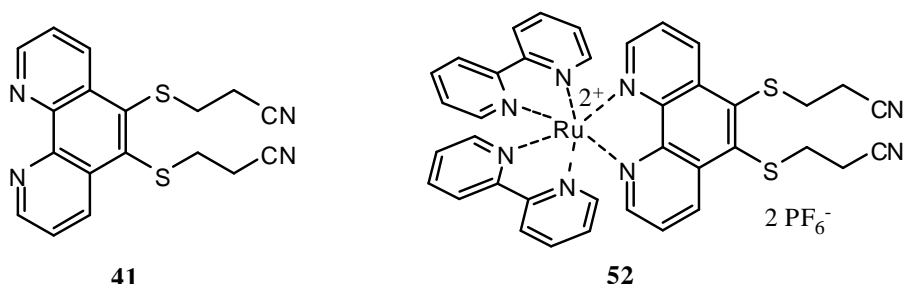


Schéma 104

L'utilisation des mono et dithiolate correspondant à cette nouvelle brique devrait permettre à l'avenir le développement de la chimie du noyau 1,10-phénanthroline 5,6-disubstitués. L'introduction de systèmes électroactifs, fonctions thiols pour la formation de SAMs (monocouche auto-assemblée), éther couronnes ou podants devient accessible grâce à la réactivité de la fonction thiolate.

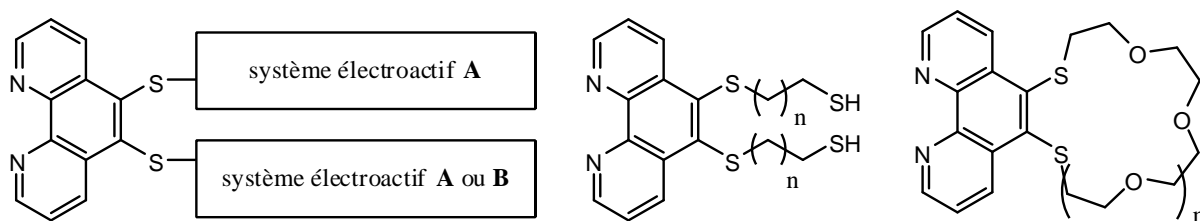


Schéma 105

La seconde approche envisagée vise à former les unités phénanthroline en fin de synthèse avec l'utilisation d'un TTF préformé. Cependant, les différentes synthèses de noyau 1,10-phénanthroline connues font appel à au moins un réactif incompatible avec le TTF (milieu oxydant et/ou acide). Face à ces difficultés, nous avons envisagé une stratégie alternative. Celle-ci a conduit à la synthèse de deux précurseurs possédant le squelette carboné nécessaire. L'objectif reste la réaction de cyclisation qui sera suivie d'une réaction d'aromatisation conduisant à une synthèse efficace et originale du motif 1,10-phénanthroline.

V-Chapitre III :
SYNTHESE DE SYSTEMES FUSIONNES TTFétendus –
DIPYRIDOQUINOXALINE (DPQ)

1) Présentation des accepteurs dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phénazine (dppz) et dipyrido[3,2-*f*:2',3'-*h*]-quinoxaline (dpq) et de leurs complexes de ruthénium

a) Structure électronique des complexes de ruthénium

A l'état d'oxydation +2, le cation ruthénium possède une structure électronique $4d^6$. Sa coordinence de 6 lui permet de chélater 6 atomes, possédant au moins un doublet libre pour former un complexe de géométrie octaédrique. Les liaisons de coordination proviennent du recouvrement des 6 orbitales vides d^2sp^3 du cation Ru^{2+} avec les 6 orbitales sp^2 des ligands contenant les doublets électroniques non liants. Les orbitales moléculaires formées lors de la complexation centrées sur le métal possèdent un caractère métallique et celles centrées sur les ligands possèdent un caractère ligand avec une énergie proche de celle d'une orbitale d'un des ligands (π, π^*).

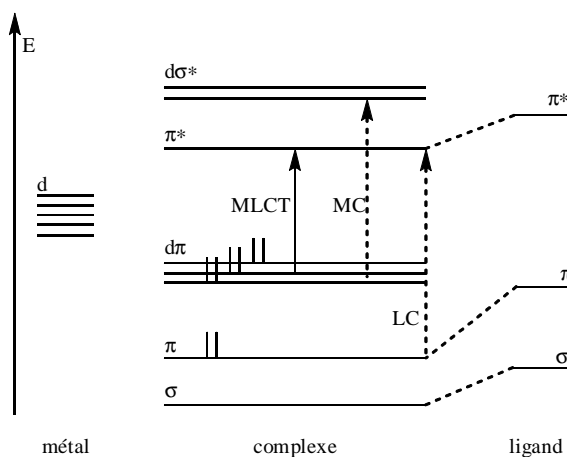


Diagramme des niveaux d'énergie des principales orbitales moléculaires et les transitions résultantes pour un complexe octaédrique de ruthénium (II)

Schéma 106

On distingue 3 types de transitions électroniques entre les orbitales moléculaires induites par l'absorption d'un photon :

- Les transitions LC (Ligand Centered) correspondent à une transition entre deux orbitales centrées sur les ligands (π, π^*) et se caractérisent par une bande d'absorption intense dans la région UV.
- Les transitions MC (Metal Centered) correspondent à une transition entre deux orbitales centrées sur le métal et se situent à la frontière entre le visible et l'UV.
- Les transitions MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) correspondent à un transfert de charge de type métal vers une orbitale de type ligand, relativement intenses et situées dans le domaine du visible.

Le schéma photophysique suivant (Schéma 107) a été établi pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$. Il est admis pour tous les types de complexes de ruthénium (II) polyazaaromatiques.

L'absorption d'un photon par le complexe lors de son irradiation entraîne le peuplement de l'état excité $^1\text{MLCT}$. Il se désactive très rapidement (quelques centaines de femtosecondes) vers l'état excité $^3\text{MLCT}$ de plus faible énergie et dont la durée de vie est de quelques centaines de nanosecondes, ce qui lui permet de réaliser des réactions de transfert d'énergie et d'oxydoréduction. A partir de cet état excité triplet, le complexe peut se désactiver de façon non radiative en libérant de la chaleur ou de façon radiative entraînant le retour à l'état fondamental et émission de luminescence vers 600 nm (a). Une activation thermique peut conduire ce complexe à un état ^3MC plus énergétique (b).

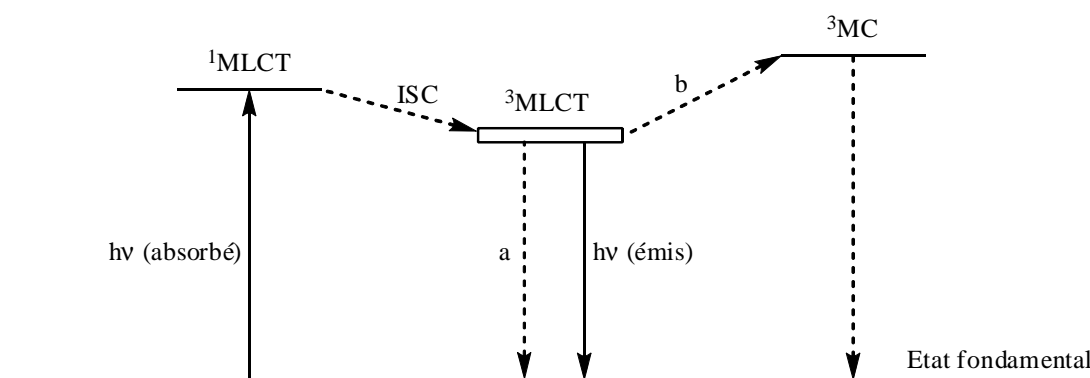


Schéma photophysique établi pour les complexes polyazaaromatiques de Ru (II) de type $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Schéma 107

b) L'ADN et les complexes de ruthénium (II)

Afin de perturber l'expression des gènes dans un but thérapeutique, de nombreux systèmes type complexes de ruthénium sont conçus pour interagir directement avec les acides nucléiques.¹⁵¹ Le mode d'association pouvant provenir d'interactions électrostatiques, hydrophobes, van der Waals ou liaisons hydrogène dépend de la géométrie des complexes de ruthénium (II). En plus de cette interaction envers la double hélice d'ADN, certains complexes polyazaaromatiques de ruthénium (II) se sont montrés capables d'endommager l'ADN de façon irréversible. Cette propriété a été notamment mise en évidence avec des complexes de type $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.¹⁵²

¹⁵¹ M.J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 69.

¹⁵² a) A.B. Tossi, J.M. Kelly, *Photochem. Photobiol.*, **1989**, 49, 545.

b) A.M. Pyle, M.Y. Chiang, J.K. Barton, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4487.

c) C.S. Chow, J.K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2839.

La capacité de certains complexes polyazaaromatiques de ruthénium (II) à former un photoadduit covalent avec la guanine¹⁵³ et cette possibilité d'agir directement sur l'ADN constituent une stratégie prometteuse pour contrôler directement l'expression des gènes, pouvant s'appliquer aux cellules tumorales. Ainsi, le complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_2 \text{dppz}]^{2+}$ s'avère être l'un des complexes les plus importants puisqu'il luminesce fortement après intercalation avec l'ADN.¹⁵⁴

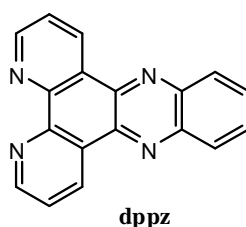


Schéma 108

c) Applications des complexes du dppz

Les complexes de coordination peuvent servir d'éléments de base dans l'élaboration de systèmes (supra)moléculaires où la lumière peut être utilisée pour déclencher des processus de transfert d'électron photoinduit spécifiques à ces systèmes. Ainsi, au sein du complexe $[\text{Ru}(\text{phen})\text{dppz}]^{2+}$, un transfert d'électron intramoléculaire se produit de l'atome de ruthénium vers la partie phénazine du ligand dppz se produit. Il en résulte une séparation de charge de 7 Å, étape qui représente un pas vers la réalisation de photodiodes à l'échelle moléculaire. Outre son intérêt pour l'électronique moléculaire, ce type de complexe de ruthénium qui présente par ailleurs deux sites redox s'avère également intéressant pour la photosynthèse artificielle.¹⁵⁵

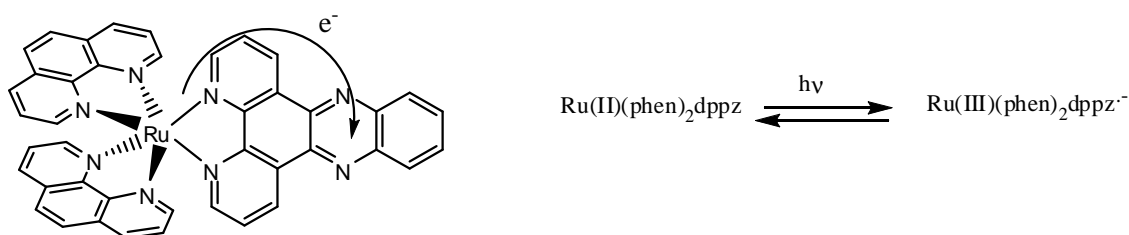


Schéma 109 : Représentation de l'état excité MLCT du complexe $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{dppz}]^{2+}$

¹⁵³ O. Novakova, H. Chen, O. Vran, A. Rodger, P. J. Sadler, V. Brabec, *Biochemistry*, **2005**, 44, 996.

¹⁵⁴ a) A.E. Friedman, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4960.

b) N.J. Turro, J.K. Barton, D. A. Tomalia, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, 332.

c) C. Hiort, P. Lincoln, B. Nordén, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 3448.

d) J.G. Collins, A.D. Sleeman, J.R. Aldrich-Wright, I. Greguric, T W. Hambley, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3133.

e) K.E. Erkkila, D.T. Odom, J.K. Barton, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 2777.

¹⁵⁵ a) E. Amouyal, A. Homsy, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1990**, 1841.

b) E. Amouyal, *J. Phys. IV France*, **2003**, 108, 239.

d) Association TTF et dppz

Parallèlement à nos travaux, S. Decurtins et Coll. ont synthétisé l'assemblage fusionné associant le donneur TTF et l'accepteur dppz, selon le schéma suivant (Schéma 110).⁶⁷

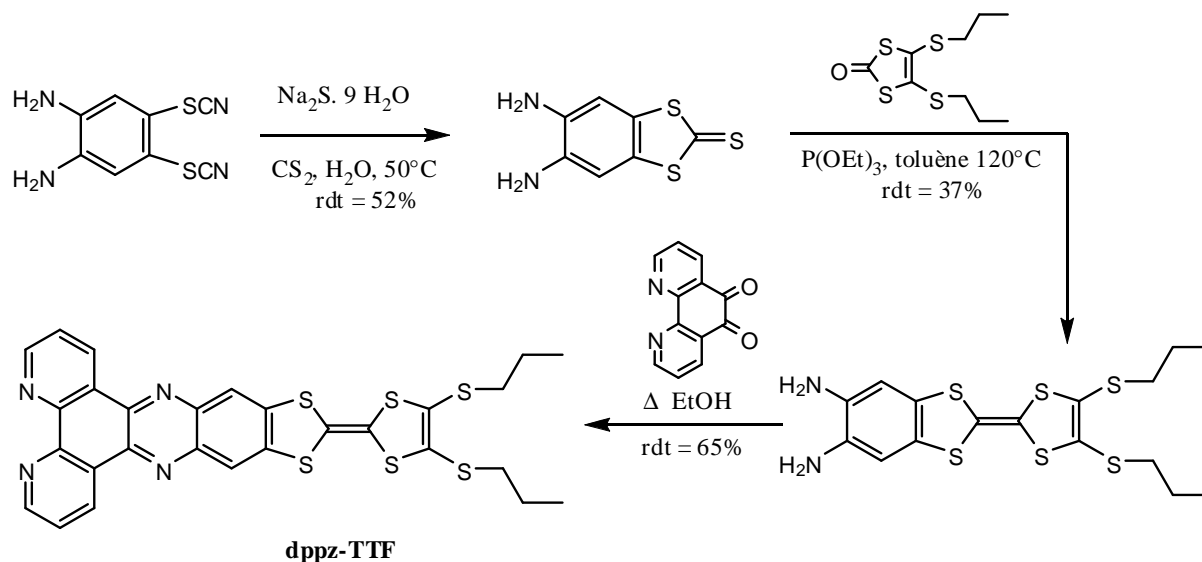


Schéma 110

L'étude électrochimique par voltampérométrie cyclique de ce système TTF-dppz montre les deux vagues d'oxydation $E_{1/2 \text{ ox1}} = + 0,73 \text{ V}$ et $E_{1/2 \text{ ox2}} = + 1,08 \text{ V}$ (CH_2Cl_2 , $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, Ag/AgCl) correspondant à l'apparition des espèces cation-radical $\text{TTF}^{\cdot+}$ puis dication TTF^{2+} et une vague de réduction $E_{1/2 \text{ red1}} = - 1,17 \text{ V}$ correspondant à la formation de l'espèce anion-radical $\text{dppz}^{\cdot-}$. La différence HO-BV estimée par cette technique électrochimique ($E_{1/2 \text{ ox1}} - E_{1/2 \text{ red1}}$) est donc égale à environ 1,9 eV.

Il est noté que le second processus d'oxydation n'est pas réversible et cette instabilité du dication est attribuée à une probable rupture de conjugaison entre les unités TTF^{2+} et dppz.

D'autre part, une bande de transfert de charge intramoléculaire centrée vers 540 nm (18500 cm^{-1}) est observée. L'unité dppz présente avec le noyau phénanthroline un site de coordination intéressant et l'addition de cations Fe^{2+} et Zn^{2+} se traduit par un changement de couleur du pourpre vers le bleu et un déplacement bathochrome d'environ 50 nm (2000 cm^{-1}) de la bande de transfert de charge. La coordination par le métal implique une réduction de la densité électronique sur le système aromatique et donc un abaissement du niveau énergétique de l'orbitale BV. Par ailleurs, ce système TTF-dppz est fluorescent à température ambiante et cette luminescence est complètement inhibée par complexation avec l'ion Fe^{2+} et de façon importante (95% extinction de fluorescence) par protonation avec l'acide formique.

Ce travail a été étendu à la préparation et à l'étude des propriétés photophysiques des complexes de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-n}(\text{TTF-dppz})_n](\text{PF}_6)_2$ (avec $n = 1-3$ et $\text{bpy} = 2,2'$ -bipyridine).⁶⁸ Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{TTF-dppz})](\text{PF}_6)_2$ est synthétisé selon deux voies différentes soit par réaction du TTF-dppz avec $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ soit par réaction du diamino-TTF avec la 5,6-phénanthroline-dione (phendione) complexée.

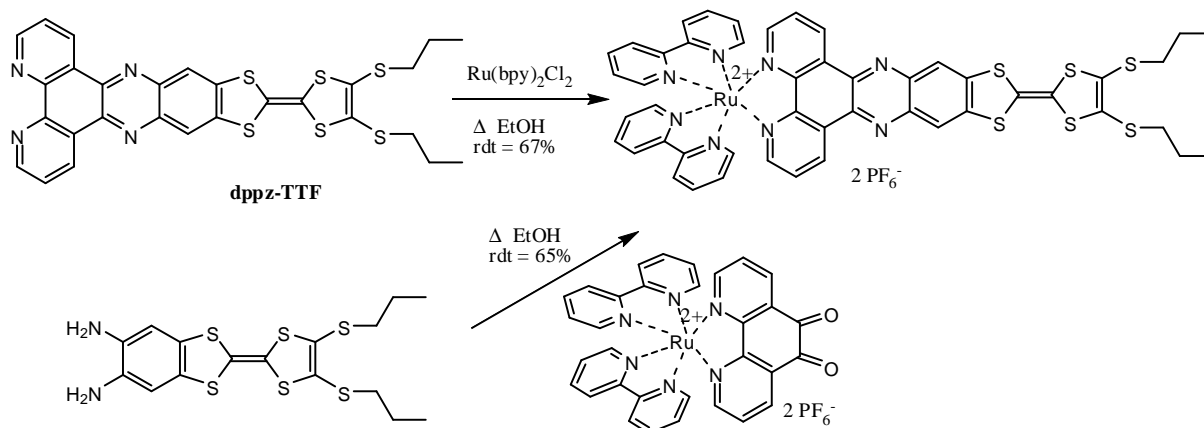


Schéma 111

Ces complexes de ruthénium (II) présentent une bande de transfert de charge intraligand (ILCT) à 620 nm (16200 cm^{-1}) et un transfert d'électron est mis en évidence au sein de ce système conduisant à un état de charges séparées $\text{TTFdppz}^- \text{-Ru}^{2+} \text{-dppzTTF}^+$ présentant une durée de vie particulièrement intéressante d'environ $2,3 \mu\text{s}$ (CH_2Cl_2).

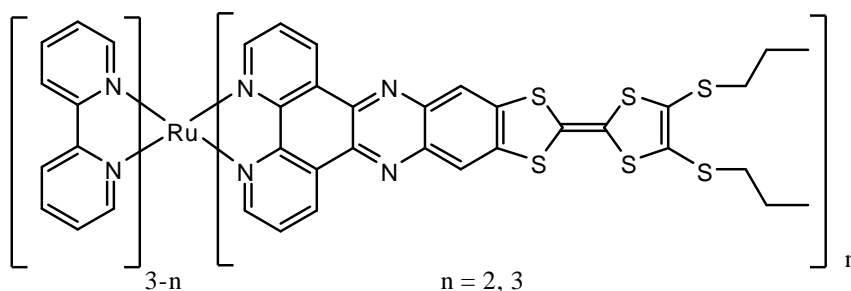
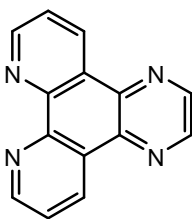


Schéma 112

e) Le système pyrazino[2,3-*f*][1,10]phénanthroline (**ppl**) ou dipyrido[3,2-*f*:2',3'-*h*]-quinoxaline (**dpq**)

Un ligand à base de 1,10-phénanthroline correspondant au pyrazino[2,3-*f*][1,10]phénanthroline (**ppl**),¹⁵⁶ nommé également dipyrido[3,2-*f*:2',3'-*h*]-quinoxaline (**dpq**) est depuis peu l'objet de beaucoup d'intérêt car il a été récemment montré que plusieurs de ses complexes de ruthénium $[\text{RuL}_2(\text{dpq})]^{2+}$ (avec L = bpy ou phen) pouvaient se lier fortement à l'ADN par intercalation du ligand aromatique dpq entre les bases constituant l'ADN.^{157,154d} Ce composé a été très récemment utilisé en chimie de coordination avec la préparation, les études cristallographique et électrochimique des complexes de métaux de transition [Zn(II), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III), Fe(II)].¹⁵⁸



dpq ou ppl

Schéma 113

2) Synthèse du système fusionné TTF étendu - dpq

Nous nous sommes fixés comme objectif la synthèse de systèmes fusionnés incorporant un motif TTF étendu à une unité **dpq** pour ensuite étudier la complexation de l'unité Phen par des cations en utilisant le TTF étendu comme sonde redox. Le schéma rétrosynthétique envisagé pour la synthèse de ce système TTFétendu – dpq **65** fait intervenir une dernière étape de double oléfination du type Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) de la

¹⁵⁶ a) A. Delgadillo, P. Romo, A.M. Leiva, B. Loeb, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, 86, 2110.

b) R. Diaz, A. Francois, A.M. Leiva, B. Loeb, E. Norambuena, M. Yanez, *Helv. Chim. Acta*, **2006**, 89, 1220.

¹⁵⁷ a) I. Greguric, J.R. Aldrich-Wright, J.G. Collins, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 3621.

b) J.G. Collins, J.R. Aldrich-Wright, I.D. Greguric, P.A. Pellegrini, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5502.

c) P.A. Pellegrini, J.R. Aldrich-Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2341.

d) N. Gupta, N. Grover, G.A. Neyhart, W. Liang, P. Singh, H.H. Thorp, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1992**, 31, 1048.

e) J.-G. Liu, Q.-L. Zhang, X.-F. Shi, L.-N. Ji, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5045.

f) A. Greguric, I.D. Greguric, T.W. Hambley, J.R. Aldrich-Wright, J.G. Collins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 849.

g) J.R. Aldrich-Wright, R.F. Fenton, I.D. Greguric, T.W. Hambley, P. A. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4666.

¹⁵⁸ M. Ghosh, P. Biswas, U. Flörke, *Polyhedron*, **2007**, 26, 3750.

partie quinone. Ce ligand intermédiaire nommé Nqphen¹⁵⁹ **66** est envisagé par une réaction de condensation entre la Phendione **67** et le composé 2,3-diaminonaphtoquinone **68**.

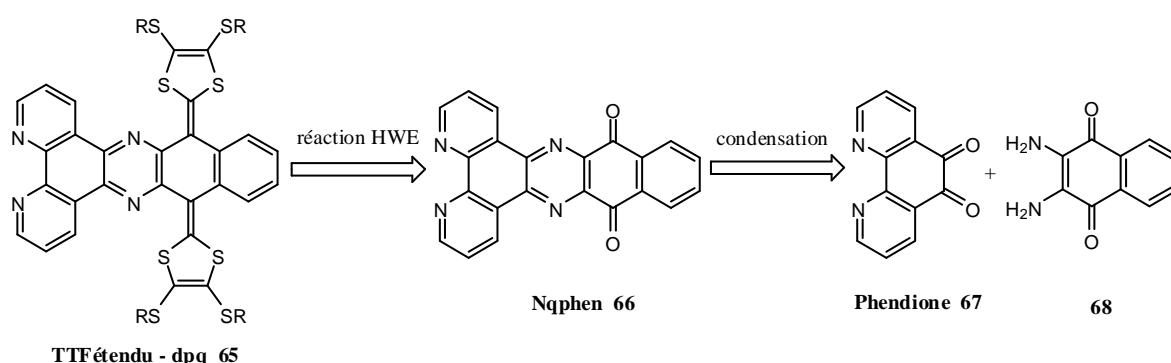


Schéma 114

a) Synthèse du dérivé Nqphen

La synthèse du dérivé Nqphen **66** a précédemment été décrite par B. Loeb et Coll. selon un schéma en 5 étapes (Schéma 115).¹⁶⁰

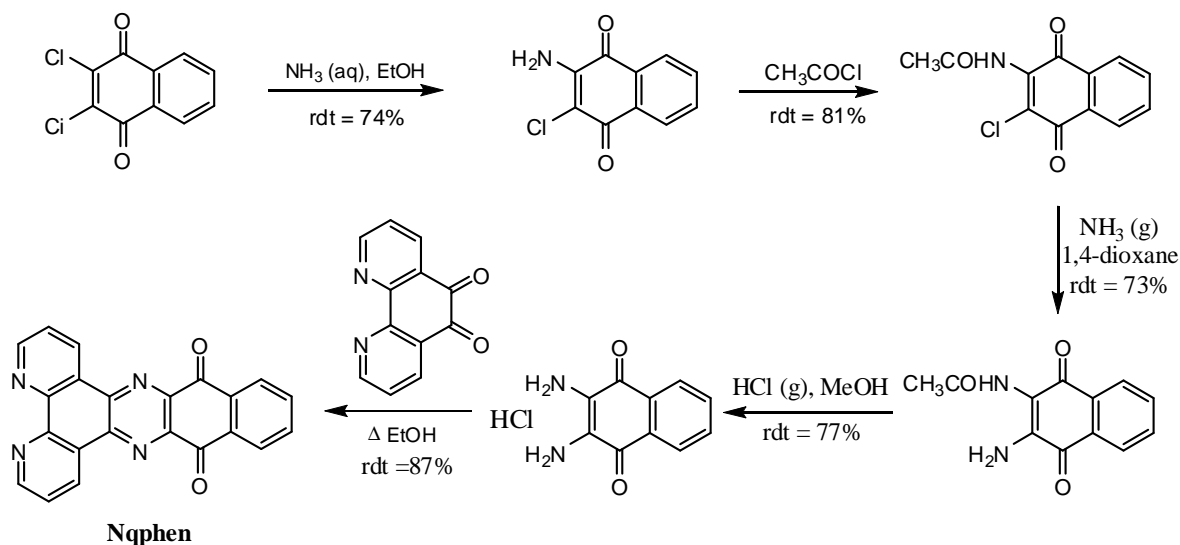


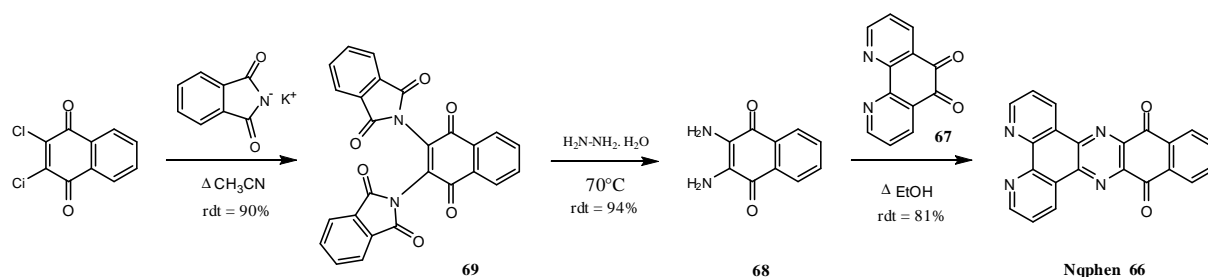
Schéma 115

Le dérivé Nqphen est décrit comme étant très peu soluble dans la plupart des solvants organiques communément utilisés et, à notre connaissance, seuls les complexes (Nqphen)Re(CO)₃Cl et (Nqphen)Re(CO)₃(OTf) ont été rapportés comme étant plus solubles que le ligand libre.¹⁶⁰

¹⁵⁹ Nqphen = Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]-benzo[3,4]-phenazine-11,16-quinone

¹⁶⁰ R. Diaz, O. Reyes, A. Francois, A.M. Leiva, B. Loeb, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 6463.

Nous avons souhaité considérer une synthèse plus rapide du composé 2,3-diamino-1,4-naphtoquinone **68**. Ce dernier est préparé en deux étapes selon une procédure récemment décrite.¹⁶¹ La substitution nucléophile aromatique par le phthalimide de potassium sur le 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone conduit avec un rendement de 90% au composé **69**. La déprotection des groupements phthaloyles par action de l'hydrazine fournit le 2,3-diamino-1,4-naphtoquinone **68**, isolé sous forme d'une poudre violette avec un rendement de 94%. La condensation avec la Phendione **67** est réalisée à reflux dans l'éthanol et fournit un précipité de couleur verte correspondant au composé **66** avec un rendement de 81%.



Lors de l'optimisation de cette dernière étape de condensation, nous avons constaté que la dilution avait une influence importante sur le résultat final. En effet, lorsque cette réaction est réalisée en solution diluée, le spectre de masse fait apparaître, en plus du produit de condensation [1,1] attendu **66**, les macrocycles issus d'une condensation [2,2], [3,3] et des traces du produit de condensation [4,4] sont également détectés.

Ces différents macrocycles n'ont pour l'instant pas été séparés mais une étude sera mise en œuvre pour les exploiter en tant qu'unités de complexation sélective. On constate également un pic à $m/z = 385$ qui correspond au produit de condensation [1,1] ayant capté un ion Na^+ provenant de la matrice utilisée.

¹⁶¹ P. Anzenbacher Jr., M.A. Palacios, K. Jursikova, M. Marquez, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 5027.

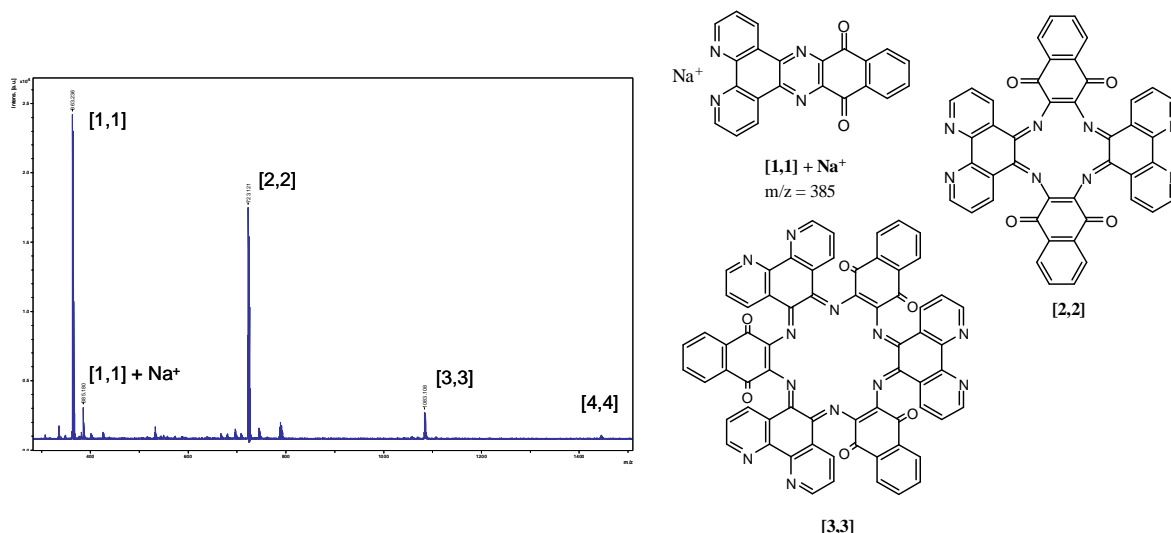


Schéma 117

Un tel phénomène a précédemment été observé lors de la condensation de l'*o*-phénylènediamine avec la Phendione **67**. Le produit de condensation [2,2] isolé se comporte comme un tétraazamacrocyclo capable de complexer des ions Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ou Cu^{2+} .¹⁶²

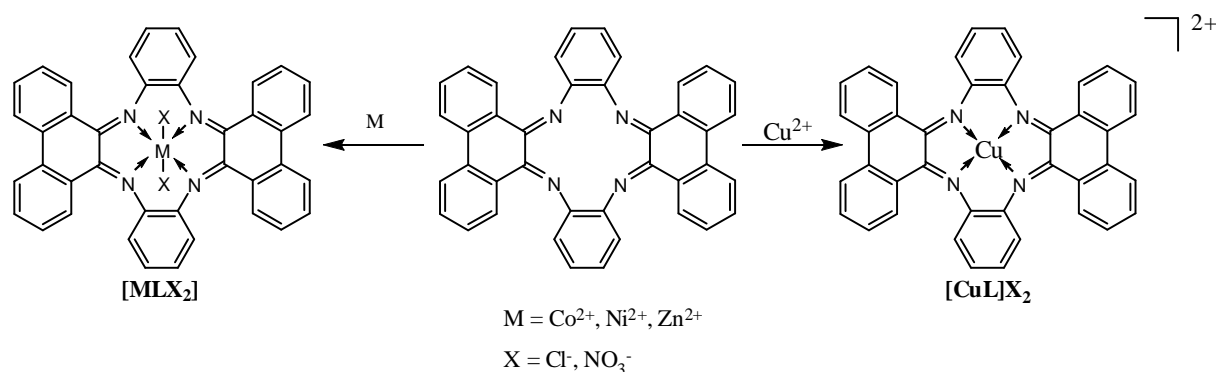


Schéma 118

b) Synthèse des phosphonates (réactifs d' Akiba)

Les phosphonates impliqués dans cette synthèse sont préparés en plusieurs étapes selon les méthodes de M. R. Bryce¹⁶³ et M. P. Cava¹⁶⁴, issues des premiers travaux de R. Y. Akiba¹⁶⁵ (Schéma 119). Le groupement pentylsulfanyle a été choisi en espérant un gain relativement important en terme de solubilité de nos molécules cibles.

¹⁶² M. Shakir, Y. Azim, H. Chishti, S. Parveen, *Spectrochimica Acta*, **2006**, Part A 65, 490.

¹⁶³ a) A.J. Moore, M.R. Bryce, *Synthesis*, **1991**, 26.

b) A.J. Moore, M.R. Bryce, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 1373.

¹⁶⁴ T.K. Hansen, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava, R.M. Metzger, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2720.

¹⁶⁵ K.Y. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **1978**, 51, 2674.

La synthèse débute par l'obtention d'un dithiolate de sodium qui est isolé sous la forme d'un sel de zinc et de tétraéthylammonium **70**.^{166,167,168} Traité par le 1-iodopentane, ce zincate conduit aux 4,5-*bis*(pentylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **71**.

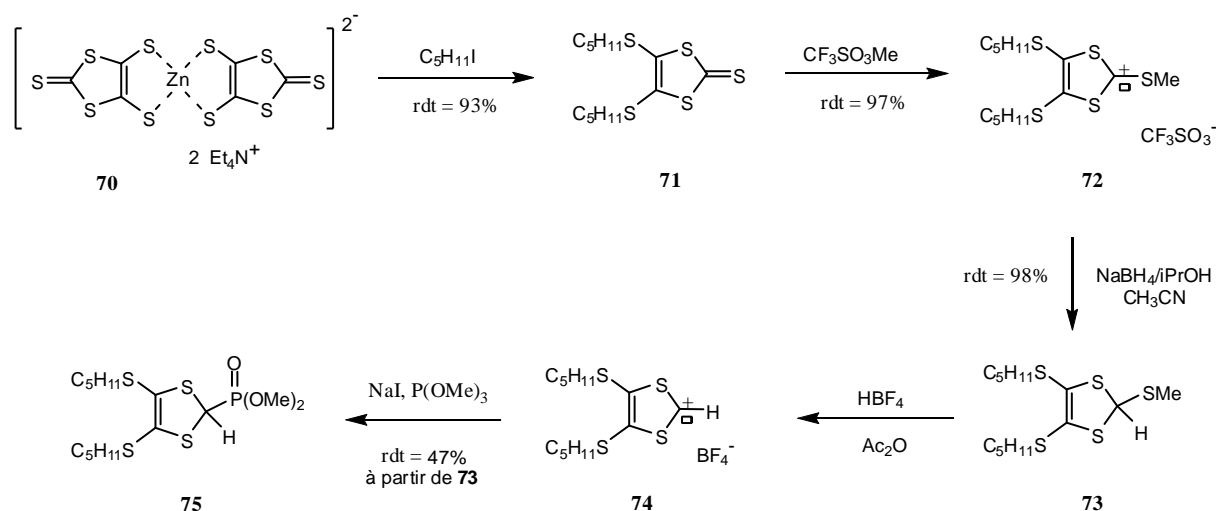


Schéma 119

Le trifluorométhanesulfonate de méthyle est utilisé pour l'étape de thioalkylation de la 2-thio-1,3-dithiole **71**.¹⁶⁹ Le sel de ditholium **72** est isolé avec un rendement quasi-quantitatif. Pour la réduction du sel de ditholium **72**, contrairement à la méthode décrite par M. R. Bryce, l'isopropanol a été utilisé en remplacement du méthanol. En effet, un sous-produit résultant de l'attaque du méthanol sur le sel de ditholium est parfois isolé en quantité non-négligeable au détriment du produit réduit attendu. En présence d'isopropanol, le rendement en composé **73** est quasi-quantitatif. La réaction avec l'acide tétrafluoroborique en présence d'anhydride acétique fournit le sel de ditholium **74**. N'ayant pu être cristallisé, le milieu réactionnel est concentré sous pression réduite et engagé directement dans l'étape suivante. L'action conjointe d'iodure de sodium et de triméthylphosphite conduit ensuite au phosphonate **75**.

Il est à noter que lors de la classique réaction d'alkylation du zincate par le 1-iodopentane conduisant à la 2-thio-1,3-dithiole attendue **71** avec un rendement de 93%, nous avons isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH_2Cl_2) une petite quantité de composé violet (bleu en solution, composé **76**).

¹⁶⁶ N. Svenstrup, J. Becher, *Synthesis*, **1995**, 215.

¹⁶⁷ G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kimse, E. Hoyer, *Phosphorus and Sulfur*, **1979**, 7, 49.

¹⁶⁸ C. Wang, A.S. Batsanov, M.R. Bryce, J.A.K. Howard, *Synthesis*, **1998**, 1615.

¹⁶⁹ T.K. Hansen, M.R. Bryce, J. Howard, D. Yufit, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6324.

Des monocristaux de couleur bleue ont été isolés par évaporation lente d'une solution de **76** dans le dichlorométhane. Celui-ci cristallise dans le système triclinique (P-1) (voir annexe cristallographique). La structure, résolue par diffraction des rayons X, a permis de déterminer la formule développée du composé. Celui-ci résulte d'une réaction compétitive à la réaction d'alkylation des fonctions thiolates du zincate et correspond à une double attaque thiophile de la fonction thione sur le 1-iodopentane. Cette réaction compétitive reste limitée puisque le rendement en composé **76** est de 0,6%. L'analyse du composé par RMN ^1H , ^{13}C et spectrométrie de masse confirme la structure de composé. Cette réaction parasite a été mise en évidence et ce produit **76** isolé, simultanément à notre travail, par J.O. Jeppesen et Coll.¹⁷⁰

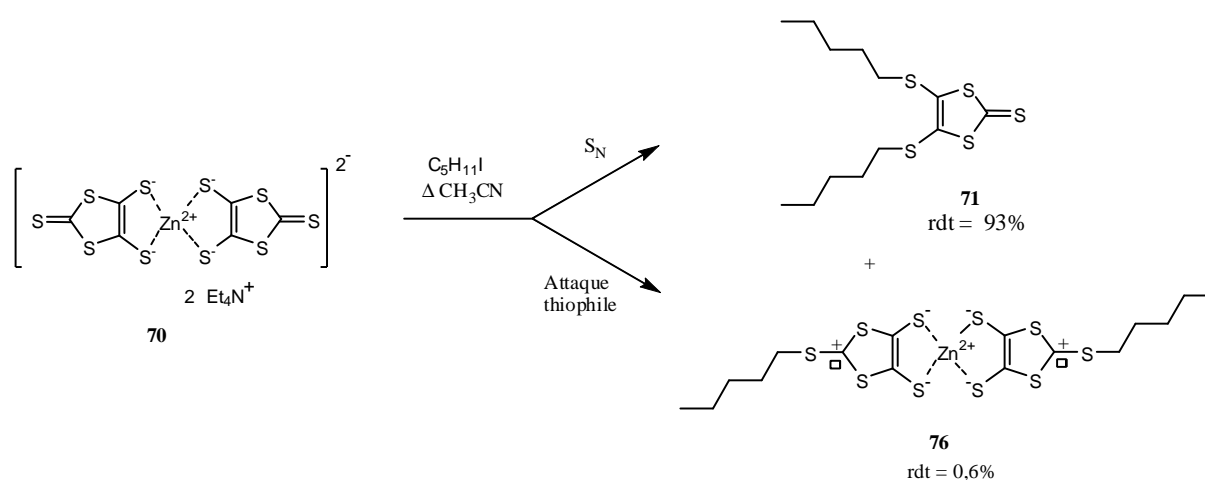


Schéma 120

La structure RX du composé **76** est comparée à celle du zincate **70**.¹⁶⁷ Le point le plus intéressant concerne les longueurs de liaisons respectives des deux composés. La longueur de la liaison thione (C=S) de 1,64 Å pour le zincate est effectivement bien inférieure aux deux liaisons C-S du cycle 1,3 dithiole (1,72 et 1,73 Å). Le caractère de double liaison est donc ici bien marqué. Par contre, pour le composé **76**, la liaison C-S extérieure au cycle 1,3 dithiole présente bien un caractère marqué de simple liaison (1,72 Å). La planéité est également préservée justifiant la possibilité d'une structure type carbocation pouvant être décrite également par mésomérie sous forme sulfonium.

¹⁷⁰ B.M. Petersen, J.K. Bjernemose, J.O. Jeppesen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3099.

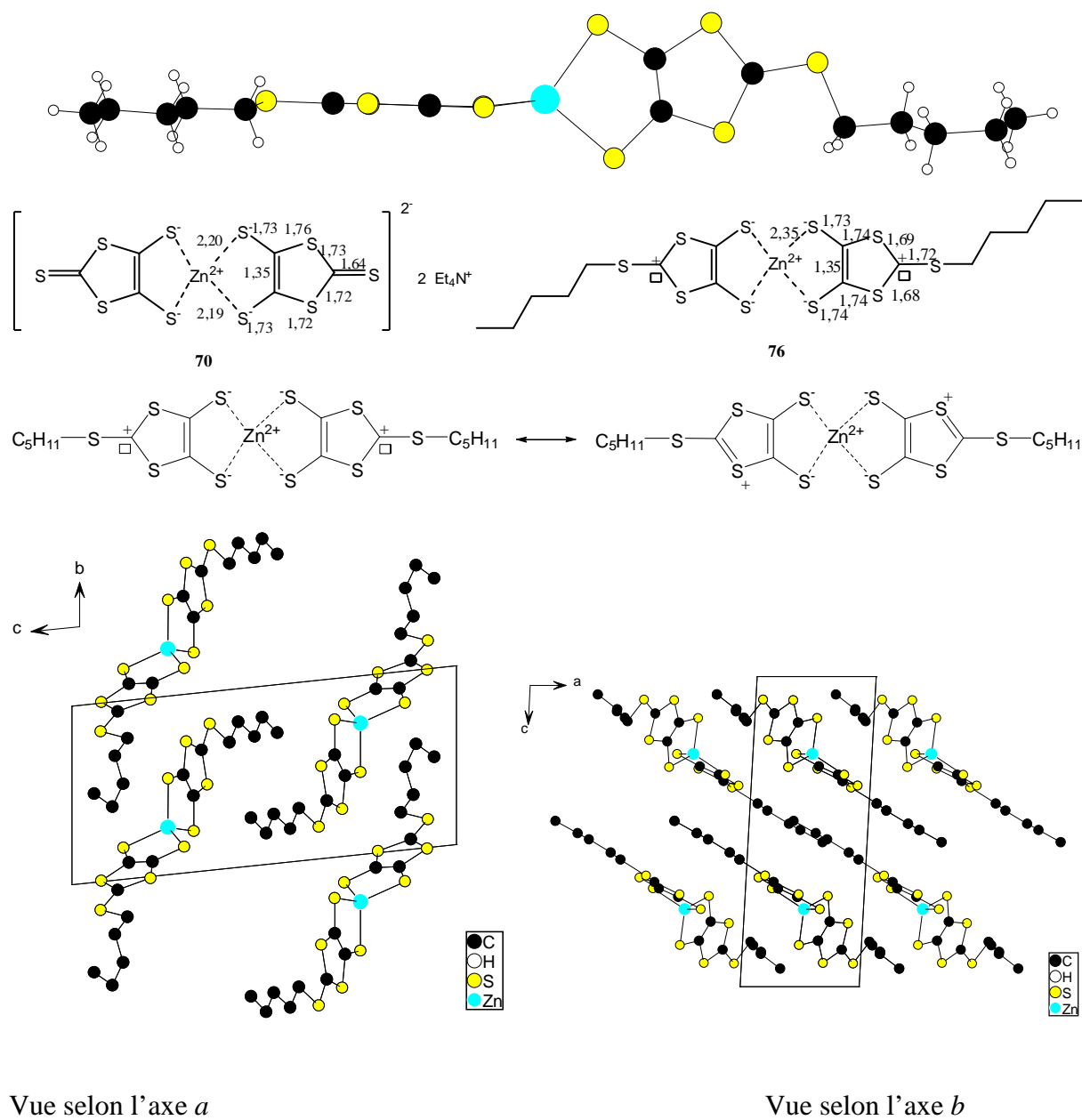


Figure 18 : Structure RX du composé 76

c) Réaction de Horner-Wadsworth-Emmons ¹⁷¹

Du fait de l'importante insolubilité du composé **Nqphen 66**, la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) est réalisée selon des conditions expérimentales bien particulières. L'anion phosphonate est généré *in situ* à -78°C par action du butyllithium sur le phosphonate **75** correspondant. Le composé **Nqphen 66** est ensuite additionné à l'état solide et la solution est agitée en laissant la température remonter progressivement. Nous notons un changement important de la couleur de la solution entre -20 et -15°C, celle-ci devenant bordeaux. Après chromatographie sur alumine désactivée et/ou gel de silice, le produit de bisoléfination **65** est isolé avec un rendement satisfaisant (Schéma 121).

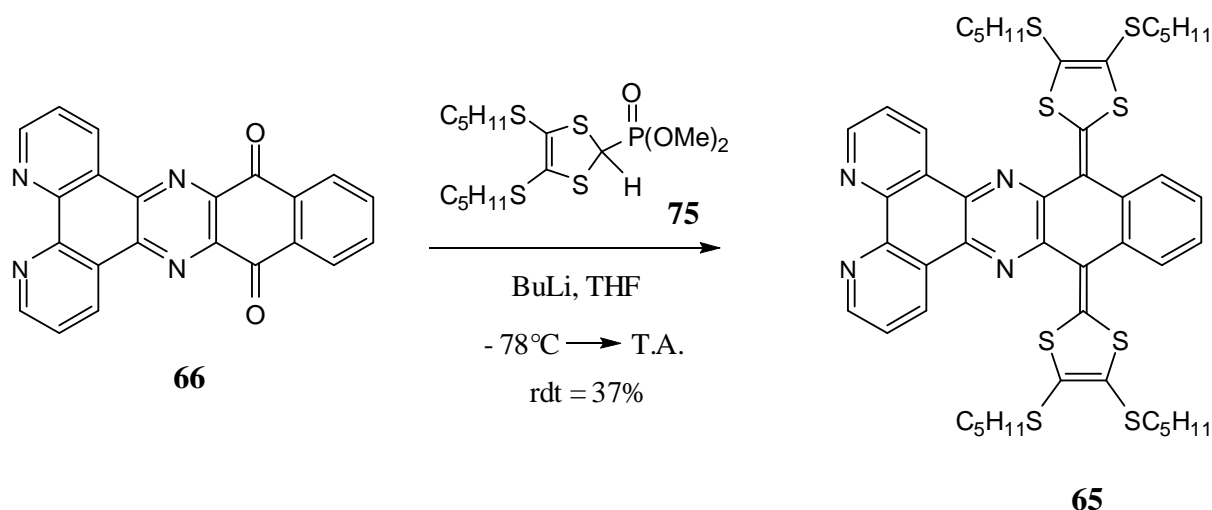


Schéma 121

Un large excès d'anion phosphonate est toutefois nécessaire car un second produit correspondant à la transformation de l'anion phosphonate en TTF symétrique **77** est mis en évidence. Pour expliquer la formation du TTF symétrique **77**, le mécanisme suivant est proposé par analogie à celui décrit pour une réaction similaire aboutissant au stilbène¹⁷² (Schéma 122).

¹⁷¹ L. Horner et Coll. furent les premiers en 1958 à utiliser un carbanion phosphonate stabilisé pour obtenir des oléfines à partir des aldéhydes et cétones. Néanmoins, les avantages et la généralisation de cette synthèse ne furent démontrés qu'en 1961 par W. S. Jr. Wadsworth et W. D. Emmons. Ceux-ci rendirent ainsi populaire cette méthode de préparation des alcènes. Dans les années qui suivirent, une confusion s'installa quant à la dénomination de cette réaction : "Horner", "Wadsworth-Emmons" ou "Wittig-Horner". Ainsi, depuis 1989, il est convenu de nommer les oléfinations utilisant un carbanion phosphonate, réaction de "Horner-Wadsworth-Emmons", soit de façon plus concise HWE

B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 863. (extrait de la page 901)

¹⁷² E.D. Bergmann, A. Solomonovici, *Synthesis*, **1970**, 183.

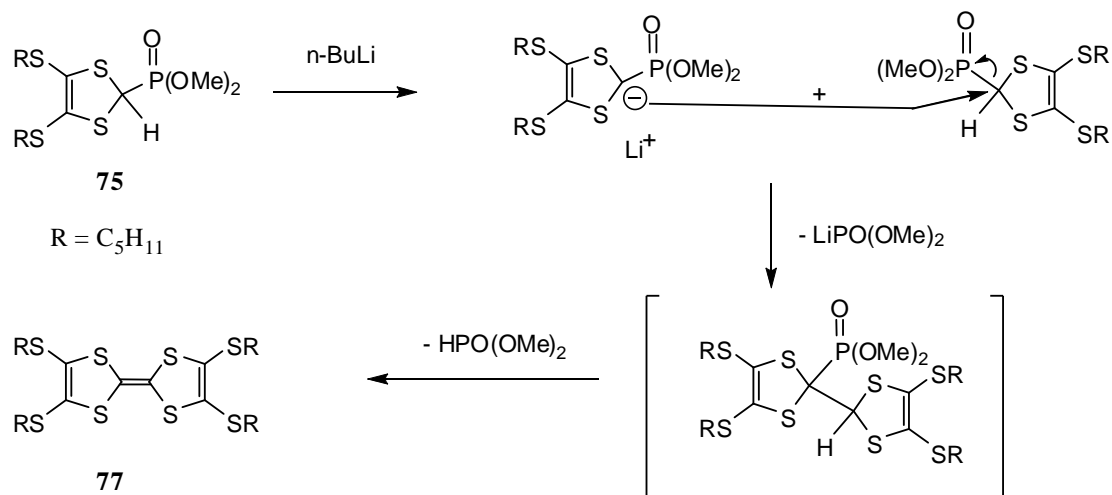
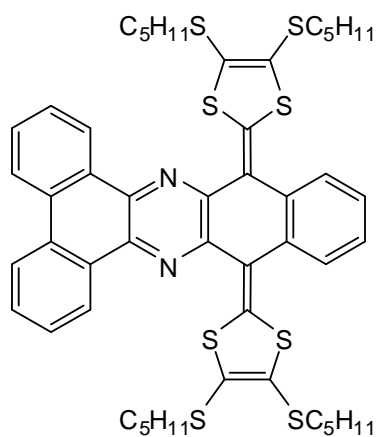


Schéma 122

3) Synthèse du système TTFétendu - dbq

a) Synthèse du système fusionné TTFétendu – dibenzof[*f,h*]quinoxaline (dbq)

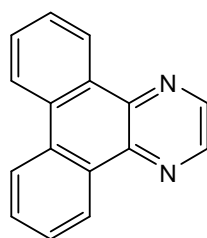
Afin de pouvoir étudier les phénomènes de complexation intervenant sur l'unité phénanthroline des systèmes **65**, il nous est apparu indispensable de synthétiser une molécule de référence la plus proche possible d'un point de vue structural et ne pouvant être affectée dans les mêmes conditions de complexation. Ainsi le TTFétendu – dbq **78** nous a semblé être la molécule de référence idéale.



78

Schéma 123

Ce ligand dibenzo[*f,h*]quinoxaline (**dbq**) est préparé par réaction de la 9,10-phénanthrènequinone et la diamine correspondante à reflux de l'éthanol.¹⁷³ Le complexe de ruthénium [Ru(CO)₂(dbq)₂] a récemment été étudié avec comme perspective l'obtention de matériaux luminescents.¹⁷⁴ Des complexes de métaux de transition (Pd¹⁷⁵ et Ir¹⁷⁶) utilisant le ligand dbq ont également été décrits.



dbq

Schéma 124

La phénanthrène-9,10-quinone commerciale est mise en réaction avec la 2,3-diamino-1,4-naphtoquinone **68** à reflux de l'éthanol pour donner le produit de condensation **79** isolé sous forme d'un solide de couleur verte avec un rendement de 88%. Ce composé a été précédemment décrit avec un rendement de 89,5%.¹⁷⁷

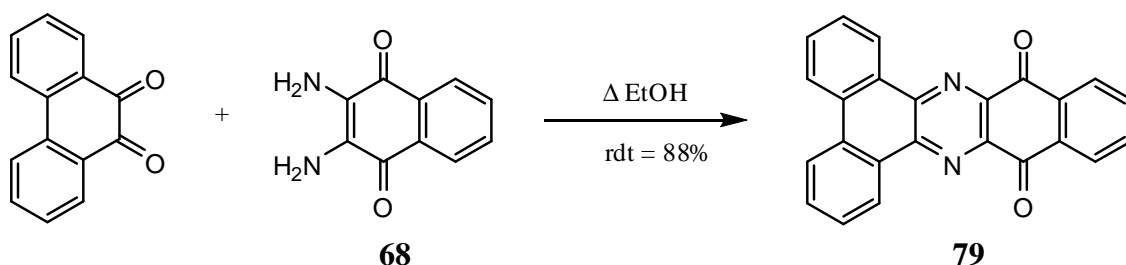


Schéma 125

A une solution d'anion phosphonate, préparé par action de *n*-butyllithium sur le composé **75**, est additionné à -78°C le dérivé naphtoquinonique **79** en solution dans le THF. Un excès en anion phosphonate (6 équivalents) est nécessaire pour obtenir des rendements convenables en produit de double oléfinatation HWE. Le TTF étendu **78** est isolé après chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 57%.

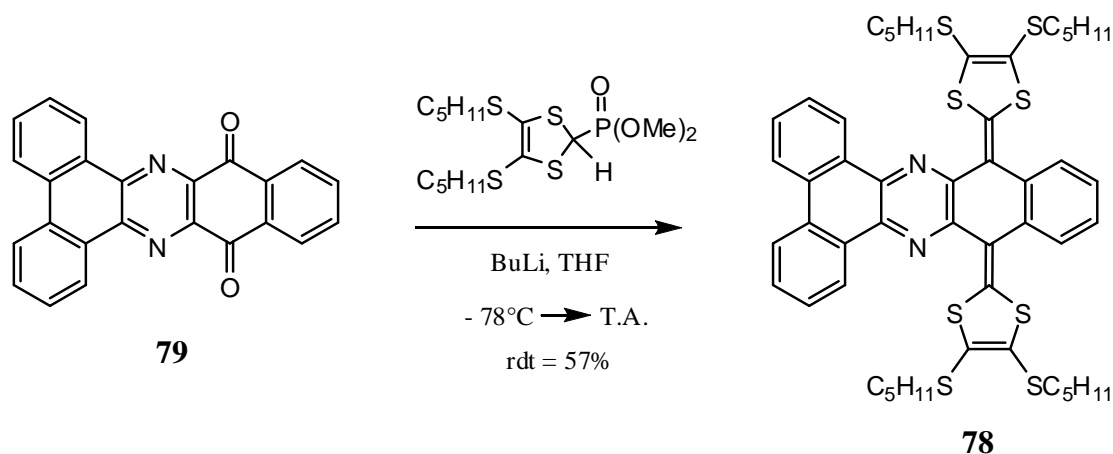
¹⁷³ D.M. Hall, H.Y. Hwang, B. Bhanthumnavin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1973**, 2131.

¹⁷⁴ E.Y. Li, Y.M. Cheng, C.C. Hsu, P.T. Chou, G.H. Lee, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8041.

¹⁷⁵ E.A. Cherezova, T.V. Taraskina, M.V. Kulikova, K.P. Balashev, *Russ. J. Gen. Chem.*, **2003**, 73, 1160.

¹⁷⁶ J.P. Duan, P.P. Sun, C.H. Cheng, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 224.

¹⁷⁷ G.A. Efimova, L.S. Efros, *Zhurnal Obshchei Khimii*, **1966**, 2, 531.



Le spectre RMN ^1H du TTFétendu - dbq **78** réalisé dans CDCl_3 présente des signaux élargis pour l'ensemble des protons de la molécule. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'en présence d'un acide protique AH, un TTF est protoné et forme l'espèce TTFH^+A^- qui engendre le cation-radical $\text{TTF}^{\bullet+}$ selon l'équilibre suivant¹⁷⁸:

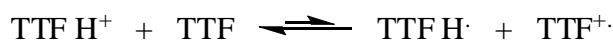
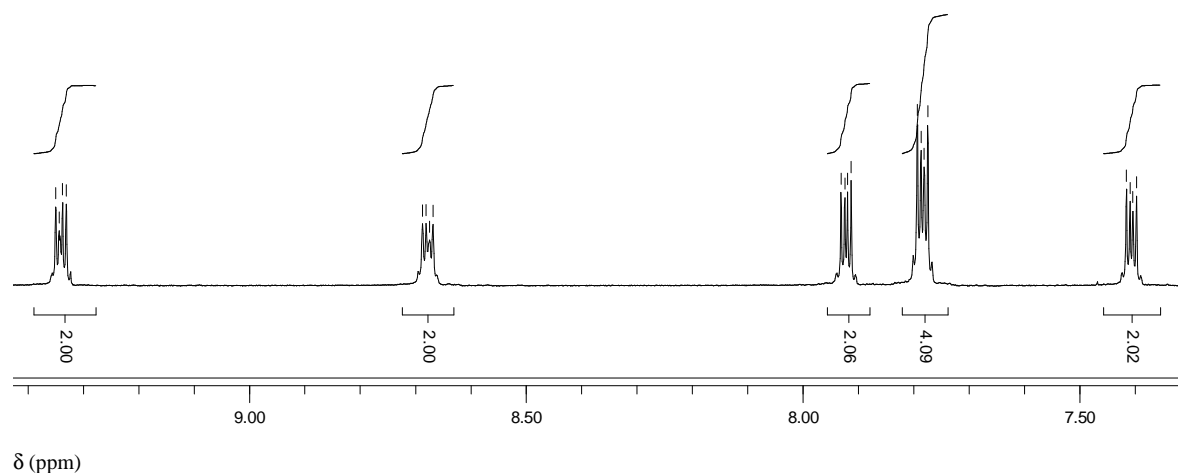


Schéma 127

Ce phénomène entraîne alors un élargissement des raies car la vitesse d'échange entre les deux espèces est trop rapide à l'échelle de la RMN. Ici, l'acide chlorhydrique présent dans le solvant deutéré utilisé joue le rôle de l'agent protonant. Ce problème est résolu par addition de triéthylamine (Figure 19).



¹⁷⁸ M. Giffard, P. Alonso, J. Garin, A. Gorgues, T.P. Nguyen, P. Richomme, A. Robert, J. Roncali, S. Uriel, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 298.

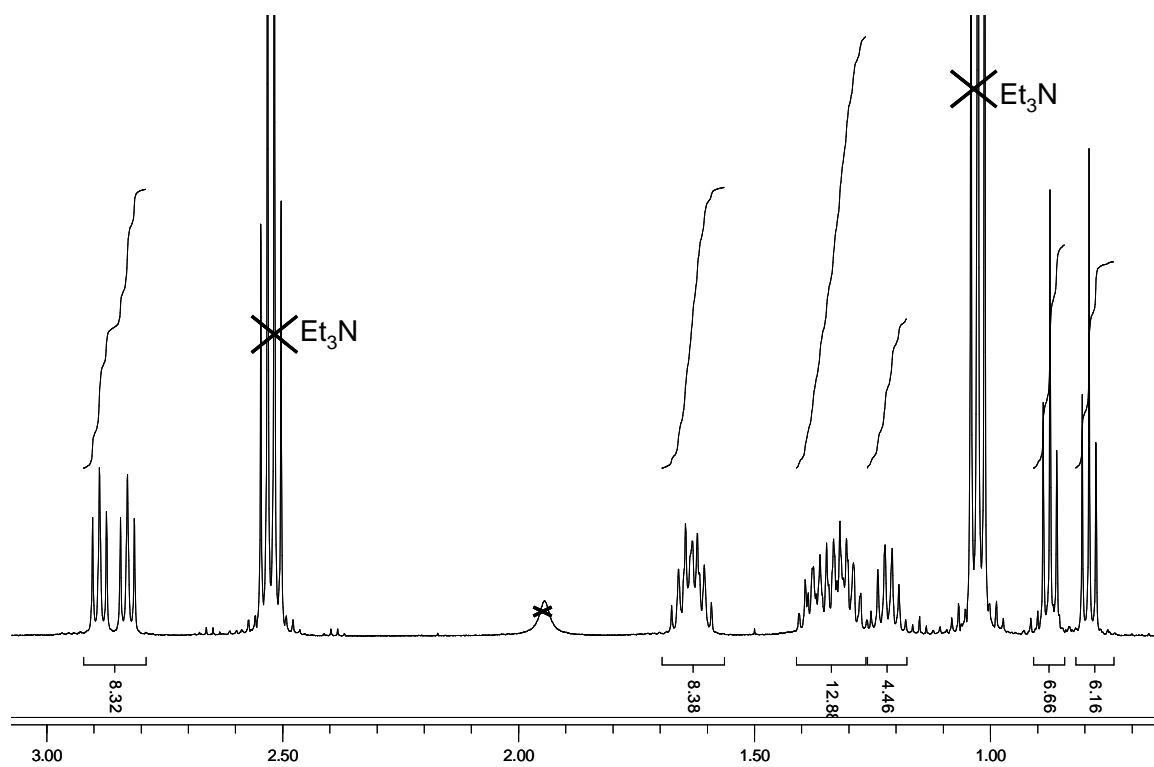


Figure 19 : Spectre RMN ^1H du composé **78**

Des monocristaux de couleur rouge sont obtenus par diffusion lente d'éther de pétrole dans une solution du composé **78** dans l'éther.

Certaines structures cristallographiques de molécules du type anthracène dithiolylidène ont été décrites par M. R. Bryce et N. Martin. Ces systèmes présentent comme particularité une conformation dite "en papillon" (butterfly-shaped), une telle conformation étant forcée par une gêne stérique entre les atomes de soufre des cycles 1,3-dithioles et les atomes d'hydrogène des cycles aromatiques, plus communément appelés *péri*-hydrogènes.

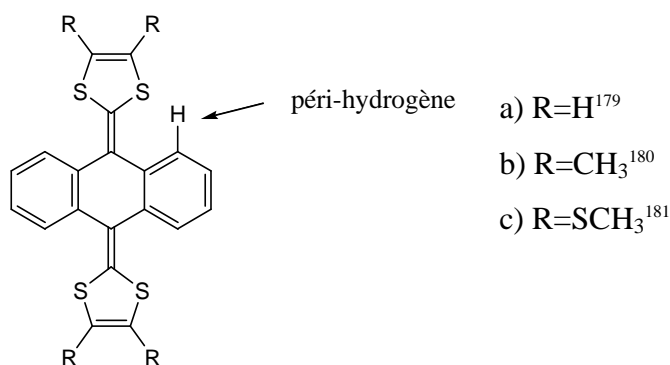


Schéma 128

¹⁷⁹ N. Martin, L. Sanchez, C. Seoane, E. Orti, P.M. Viruela, R. Viruela, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1268.

¹⁸⁰ M.R. Bryce, A.J. Moore, M. Hasan, G.J. Ashwell, A.T. Fraser, W. Clegg, M.B. Hursthouse, A.I. Karaulov, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 1450.

¹⁸¹ G. Filippini, A. Gavezotti, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1993**, 46, 868.

Ces contacts S \cdots H sont parfaitement définis, la distance entre ces deux atomes égale à 2,5-2,6 Å étant notablement inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'hydrogène (1,20 Å) et de soufre (1,85 Å). Notons que dans la molécule imaginaire plane, cette distance S \cdots H serait alors voisine de seulement 2 Å.

Les distorsions à la planéité sont généralement décrites par les angles α et γ . L'angle α correspond à l'angle formé par les cycles benzéniques périphériques, c'est-à-dire les "ailes du papillon" (Figure 20). Par contre, l'angle γ caractérise l'inclinaison des unités dithioles et peut être obtenu en prenant l'angle complémentaire à celui formé par les plans définis respectivement par les atomes C_{8A}-C_{4A}-C_{9A} et C₁₁-C₉-C_{9A} sur la Figure 21. Ainsi, pour la molécule décrite par N. Martin (R=H),¹⁷⁹ les valeurs pour les angles α et γ sont respectivement de 143,8° et 33,3°.

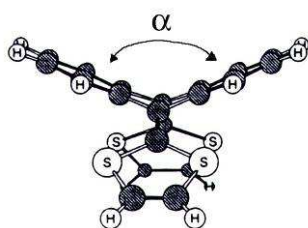


Figure 20

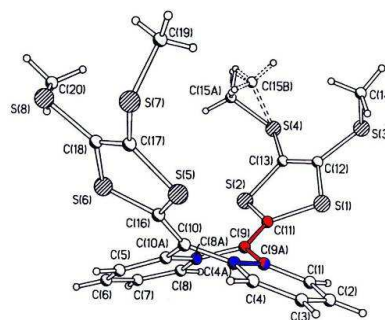


Figure 21

Structure RX d'un TTF étendu présentant une conformation 'papillon',¹⁷⁹

Le composé **78**, pour lequel un atome d'azote remplace un C-*péri* H, cristallise dans le système triclinique (P-1) (voir annexe cristallographique). et adopte également à l'état solide cette conformation dite "en papillon". Toutefois, les distances S...N intramoléculaires sont de 2,64 et 2,66 Å, nettement inférieures à la somme des rayons de van der Waals des atomes d'azote (1,54 Å)¹⁸¹ et de soufre (1,85 Å) faisant apparaître des interactions S...N intramoléculaires importantes. Ceci est en accord avec les résultats présentés par Y. Yamashita qui a introduit un cycle azoté de type pyrazinique¹⁸² ou thiadiazinique¹⁸³ afin de stabiliser la structure quinodiméthane grâce à l'effet électroattracteur de l'hétérocycle, mais également pour favoriser des contacts intermoléculaires (Schéma 129).

¹⁸² a) Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Miyashi, *Chem. Lett.*, **1989**, 1607.

b) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1132.

¹⁸³ a) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, **1991**, 1213.

b) Y. Yamashita, T. Miyashi, *Chem. Lett.*, **1988**, 661.

c) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *Chem. Lett.*, **1992**, 419.

d) Y. Yamashita, K. Ono, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, *Adv. Mater.*, **1994**, 295.

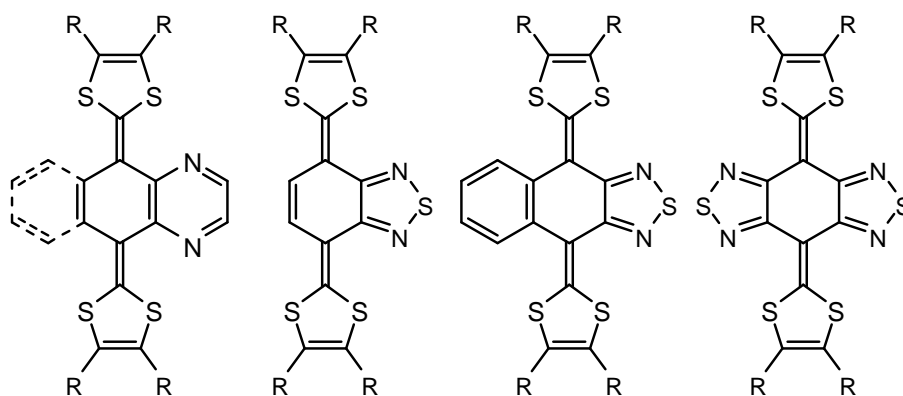


Schéma 129

Les matériaux issus de ces donneurs- π présentent en général une conductivité plus importante que les TTF correspondants. Ceci peut être attribué à leur faible potentiel d'oxydation, à d'importantes interactions intermoléculaires et à une très bonne planéité du donneur grâce à des interactions $S \cdots N$ intramoléculaires. Ainsi, la distance entre l'atome de soufre du cycle dithiole et de l'atome d'azote du cycle thiadiazole (environ 2,8 Å) est inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces atomes (3,35 Å)^{183c}.

Pour ce composé **78**, ces interactions $S \cdots N$ limitent donc la distortion du système. Ainsi l'angle γ est compris entre 22,9° et 26,4°, en fonction des différents plans définis pour sa détermination (plans définis par : $C_{25}-C_5-C_9$ et $C_9-C_5-C_6 = 24,2^\circ$; $C_{25}-C_5-C_9$ et $C_9-C_5-C_{10} = 26,4^\circ$; $C_{38}-C_6-C_{10}$ et $C_6-C_{10}-C_9 = 22,9^\circ$; $C_{38}-C_6-C_{10}$ et $C_6-C_{10}-C_5 = 25,1^\circ$). D'autre part, nous pouvons définir l'angle β qui correspond à l'angle de torsion des cycles dithioles par rapport au plan précédent d'inclinaison. Ainsi, cet angle β d'environ 13° utilise les deux plans faisant intervenir respectivement les atomes $C_7-C_{25}-S_1-S_2$ et $S_1-S_2-C_{26}-C_{27}$ (13,9°) ou $C_8-C_{38}-S_5-S_6$ et $S_5-S_6-C_{39}-C_{40}$ (12,2°). L'angle α correspondant à l'angle formé par les cycles benzénique (C_1 à C_6) et quinoxaline (C_9 à C_{12} , N_1 et N_2) périphériques est égal à 156,2° correspondant à l'angle entre les deux ailes du "papillon".

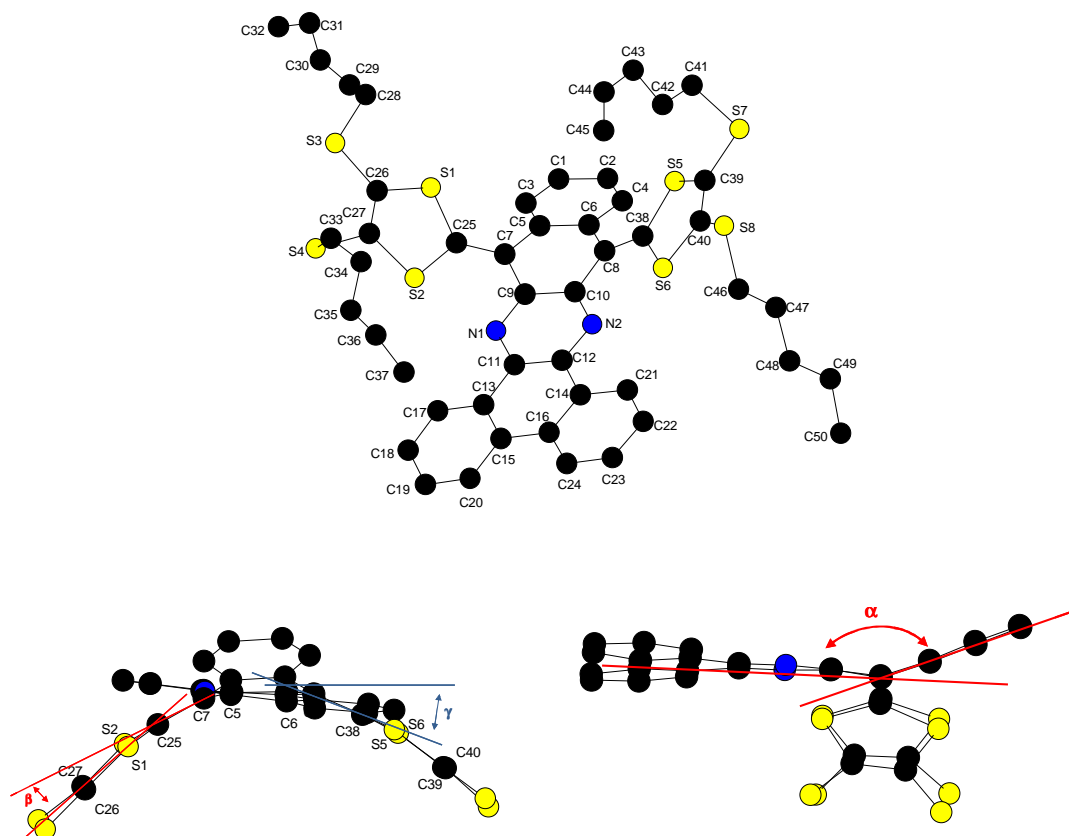


Figure 22 : Structure RX du composé **78** montrant une molécule isolée

L'orientation "dos à dos" et "tête-bêche" de deux molécules de TTFétendu - dbq voisines est clairement mise en évidence ainsi qu'une organisation colonnaire avec de façon originale un alignement parallèle des chaînes pentylsulfanyles.

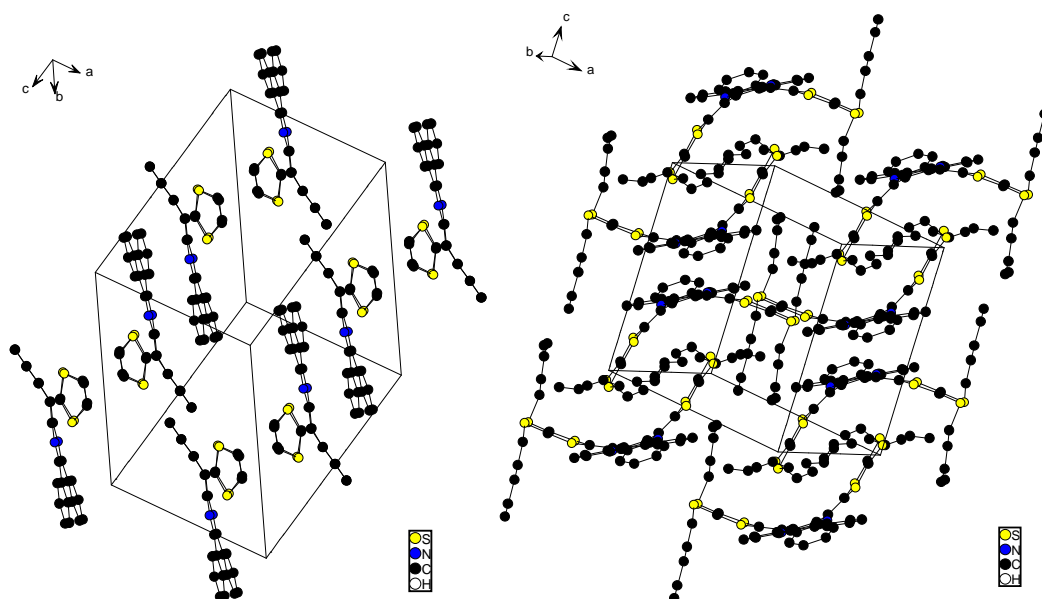
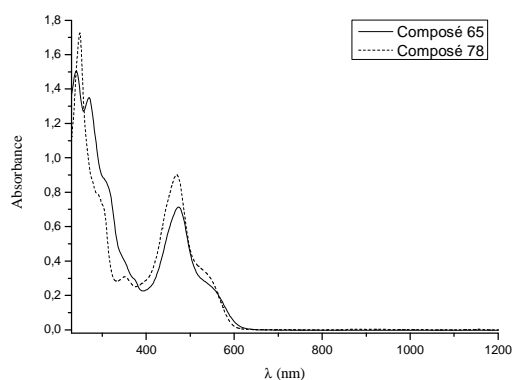


Figure 23 : Structure RX du composé **78** montrant l'organisation des molécules TTF-dbq dans la maille cristalline

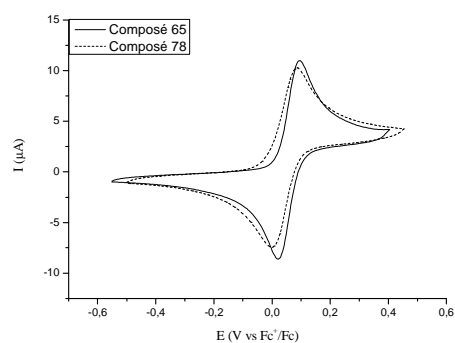
4) Propriétés électrochimiques et de complexation du système TTFétendu - dpq

a) Caractérisations physico-chimiques des composés 65 et 78

Les spectres UV-Visible des composés **65** et **78** présentent une même allure générale (composé **65** : $\epsilon = 27000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 474 nm, $51000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 270 nm et $57000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 242 nm et composé **78** : $\epsilon = 37000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 470 nm et $70800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 248 nm. (Figure 24). Les voltampérogrammes cycliques présentent également les mêmes caractéristiques principales (Figure 25). On observe une vague d'oxydation à deux électrons caractéristique des TTFs étendus de ce type (**65** : $E_{1/2} = 0,057 \text{ V}$, **78** : $E_{1/2} = 0,043 \text{ V}$ vs Fc^+/Fc).



$C = 2,5.10^{-5} \text{ M}$ dans le CH_2Cl_2
Figure 24 : Spectres UV-Visible
des composés 65 et 78



Electrode de Pt ; $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1M $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$
9/1 ; $C = 5.10^{-4} \text{ M}$; $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$
Figure 25 : Voltampérogrammes cycliques
des composés 65 et 78

Comme nous l'avons énoncé précédemment, les molécules du type anthracène dithiolylidène présentent une distorsion importante à la planéité. Par oxydation à deux électrons, la structure du dication formé est gouvernée par le gain d'aromaticité des cycles 1,3-ditholium aromatiques. D'autre part, la liaison de type sigma reliant maintenant l'anthracène aux moitiés dithiole favorise le pivotement de ces dernières et minimisant ainsi les interactions soufre-*périhydrogène* (Schéma 130).

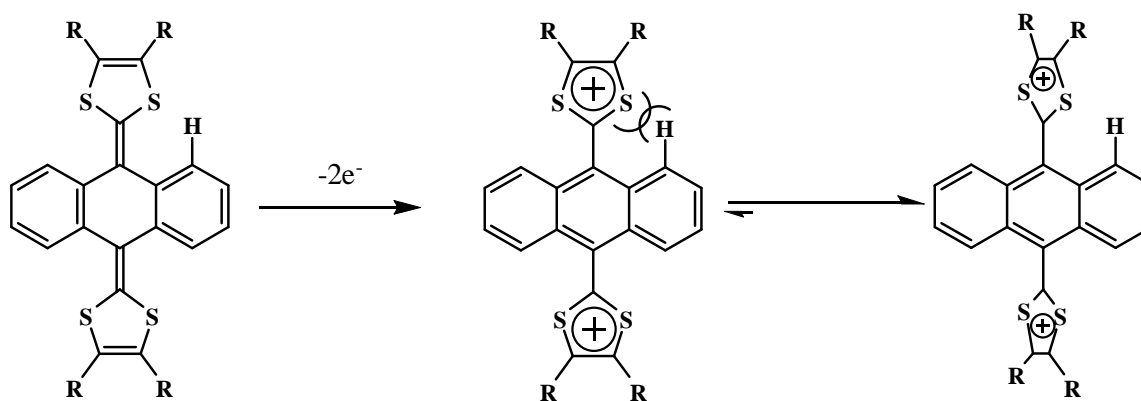


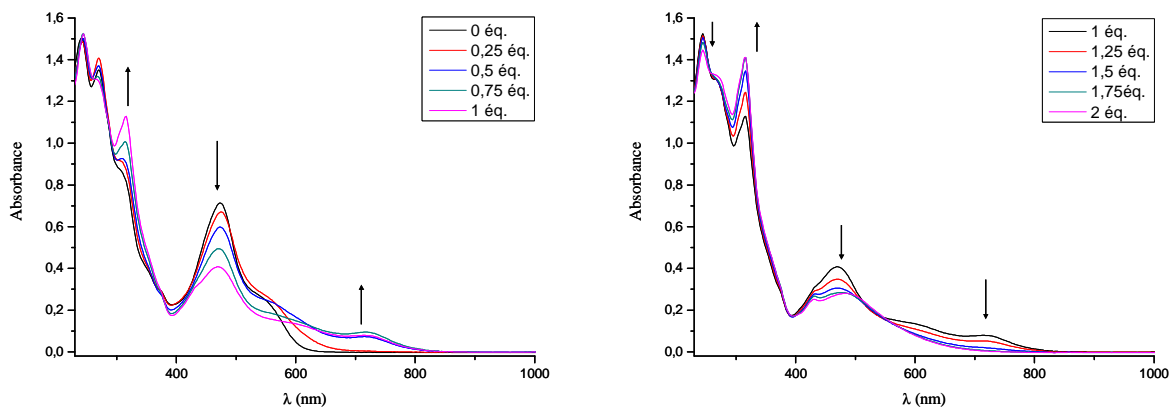
Schéma 130

Par analogie, nous pouvons donc considérer que les molécules **65** et **78** adoptent ainsi après un premier processus d'oxydation à deux électrons une conformation minimisant les interactions soufre-*périhydrogène*.

b) Etudes des formes oxydées des composés TTF-dpq et TTF-dbq

Nous avons étudié l'évolution des spectres UV-visible des composés **65** (Figure 26) et **78** (Figure 27) par addition progressive d'une solution oxydante de NOPF_6 (2,5 M, CH_2Cl_2).

Dans le cas du TTF-dpq **65**, on observe l'apparition d'une faible bande d'absorption à 730 nm attribuée au radical cation $\text{TTFétendu}^{\cdot+}$ qui augmente jusqu'à l'addition d'un équivalent d'espèce oxydante, puis cette bande diminue par la suite. En revanche, la bande d'absorption à 470 nm, correspondant à l'espèce neutre TTFétendu , diminue tout au long des ajouts. Une bande à 350 nm attribuée à l'espèce dication TTFétendu^{2+} fait également son apparition, celle-ci augmente également tout au long des ajouts.

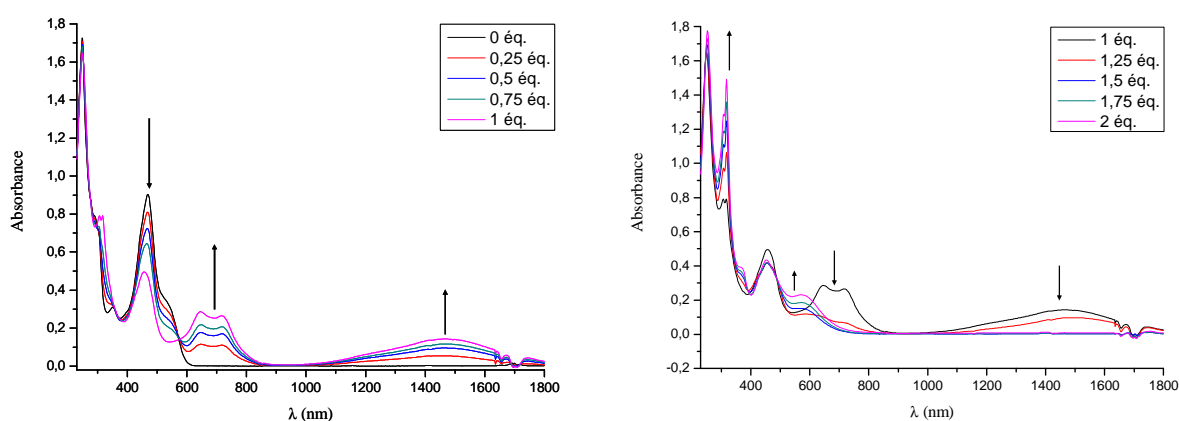


$$C = 2,5 \cdot 10^{-5} M (CH_2Cl_2)$$

Figure 26 : Evolution du spectre UV-Visible du composé **65** (TTFétendu-dpq) par ajouts successifs de $NOPF_6$

La bande d'absorption (350 nm) du dication commence donc à apparaître avant que l'ensemble des molécules de **65** présentes en solution n'ait atteint le stade du radical cation (bande d'absorption à 730 nm).

Dans le cas du TTF-dpq **78**, la bande d'absorption du radical cation (600-800 nm) augmente jusqu'à l'ajout d'un équivalent puis diminue rapidement par la suite. Dans le même temps, une très large bande centrée sur 1500 nm, caractéristique d'une valence mixte, apparaît. La bande d'absorption du dication (320 nm) n'apparaît cette fois-ci qu'une fois la monoéquivalence dépassée.



$$C = 2,5 \cdot 10^{-5} M (CH_2Cl_2)$$

Figure 27 : Evolution du spectre UV-Visible du composé **78** (TTFétendu-dpq) par ajouts successifs de $NOPF_6$

Le phénomène de valence mixte s'explique par une association entre un TTF neutre et un TTF radical cation. Cette association est en compétition avec la formation d'un dimère- π résultant de l'association de deux TTFs radical cation (Schéma 131).

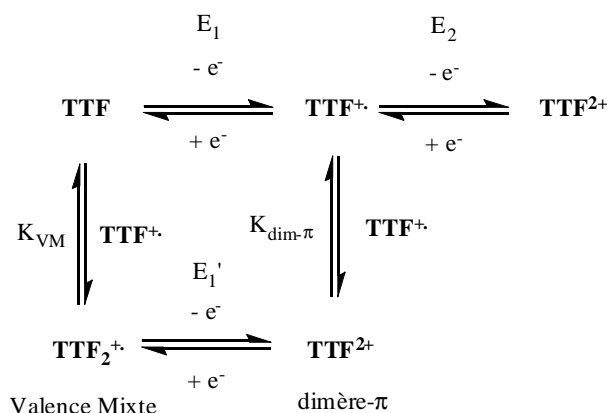


Schéma 131

L'apparition de la bande d'absorption du radical cation dans les deux cas et celle de la valence mixte dans le cas du composé **78** n'est pas cohérente avec l'observation des vagues d'oxydation biélectronique en voltampérométrie cyclique. En spectrométrie UV-Visible, la coexistence des espèces cation radical et dication peut être expliquée par une oxydation plus lente tandis qu'en voltampérométrie cyclique, l'application d'un potentiel augmente significativement la cinétique d'oxydation et interdit ainsi cette coexistence.

c) Etudes de la complexation du TTF-dpq

Le TTF-dpq **65** présente contrairement au TTF-dpq **78**, un site de coordination bidentate. Nous avons étudié la complexation du composé **65** par ajout progressif d'une solution de FeCl_2 (2,5 M, MeOH).

Sur le spectre UV-Visible (Figure 28), on remarque l'augmentation des bandes à 600 et 270 nm ainsi que la diminution des bandes à 470 et 240 nm. De plus, la solution passe d'une couleur ocre à une couleur rose caractéristique des complexes de fer polyphénanthroline. La corrélation entre l'absorbance à 600 nm et le nombre d'équivalent de fer (II) introduit montre bien la propension du fer (II) à complexer 3 motifs de type bipyridyle.

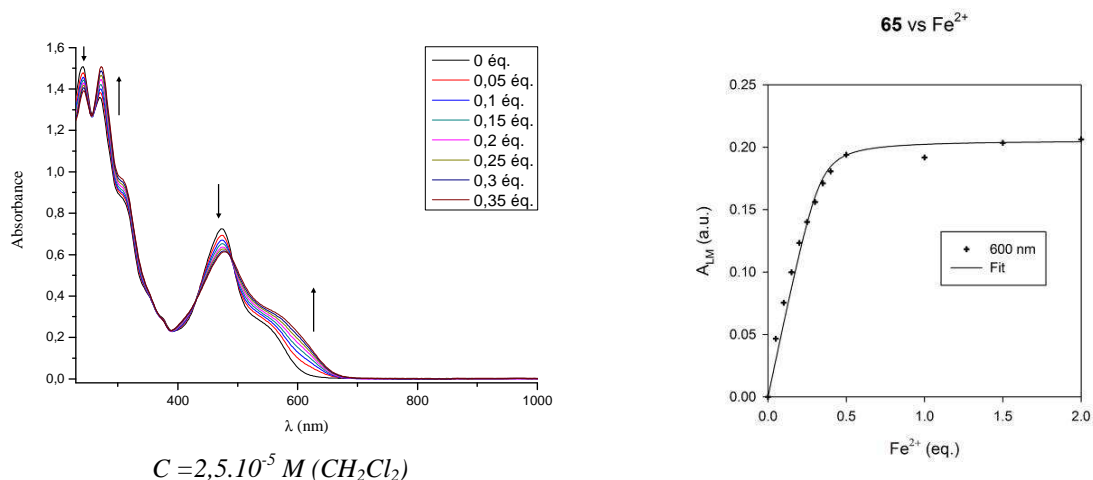
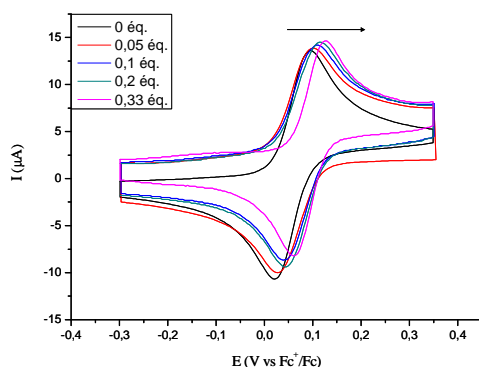


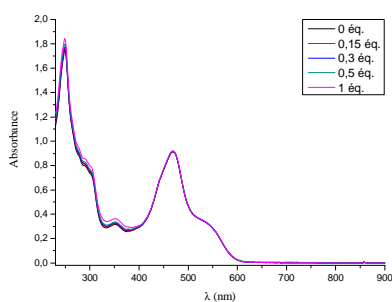
Figure 28 : Evolution du spectre UV-Visible du composé **65** par ajouts successifs de FeCl_2

L'étude en voltampérométrie cyclique (Figure 29) permet d'observer un décalage vers les potentiels positifs de la vague correspondant à l'oxydation TTFétendu \rightarrow TTFétendu $^{2+}$. En effet, un écart de 0,038 V est observé entre l'espèce libre ($E_{1/2} = 0,057$ V) et l'espèce complexée ($E_{1/2} = 0,095$ V). Ces évolutions sont sans équivoque attribuées au phénomène de complexation puisque la même étude opérée cette fois-ci avec le TTF-dpq **78** ne montre aucune évolution du spectre UV-Visible (Figure 30) et du voltampérogramme cyclique (Figure 31).



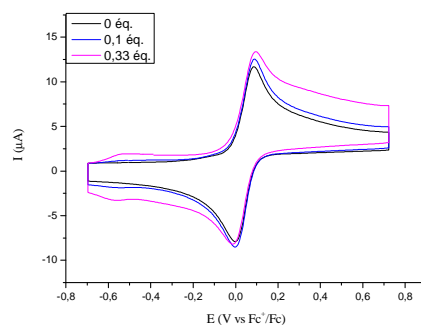
Electrode de Pt ; $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1M CH_2Cl_2 ; $C = 5.10^{-4}$ M ; $v = 100$ mV.s $^{-1}$

Figure 29 : Evolution du voltampérogramme cyclique du composé **65** par ajouts successifs de FeCl_2



$C = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ dans le dichlorométhane, ajouts successifs de $FeCl_2$

Figure 30 : Evolution du spectre UV-Visible du composé 78 par ajouts successifs de $FeCl_2$



Electrode de Pt ; $n-Bu_4NPF_6$ 0,1M CH_2Cl_2 ;
 $C = 5 \cdot 10^{-4} M$; $v = 100 mV \cdot s^{-1}$

Figure 31 : Evolution du voltampérogramme cyclique du composé 78 par ajouts successifs de $FeCl_2$

L'unité TTF peut donc être utilisée comme sonde pour détecter, par spectroscopie UV-Visible et voltampérométrie cyclique, la complexation ayant lieu sur la moitié phénanthroline.

5) Système TTFétendu – dpq complexé par le ruthénium

Pour accéder au système TTFétendu – dpq sous forme de complexe de ruthénium, deux stratégies sont envisageables. La première consiste en la complexation avec le réactif $Ru(bpy)_2Cl_2$ du TTFétendu – dpq **65**. L'autre possibilité est d'envisager la complexation du dérivé Nqphen **66** et de considérer ensuite la réaction HWE sur le complexe **81**.

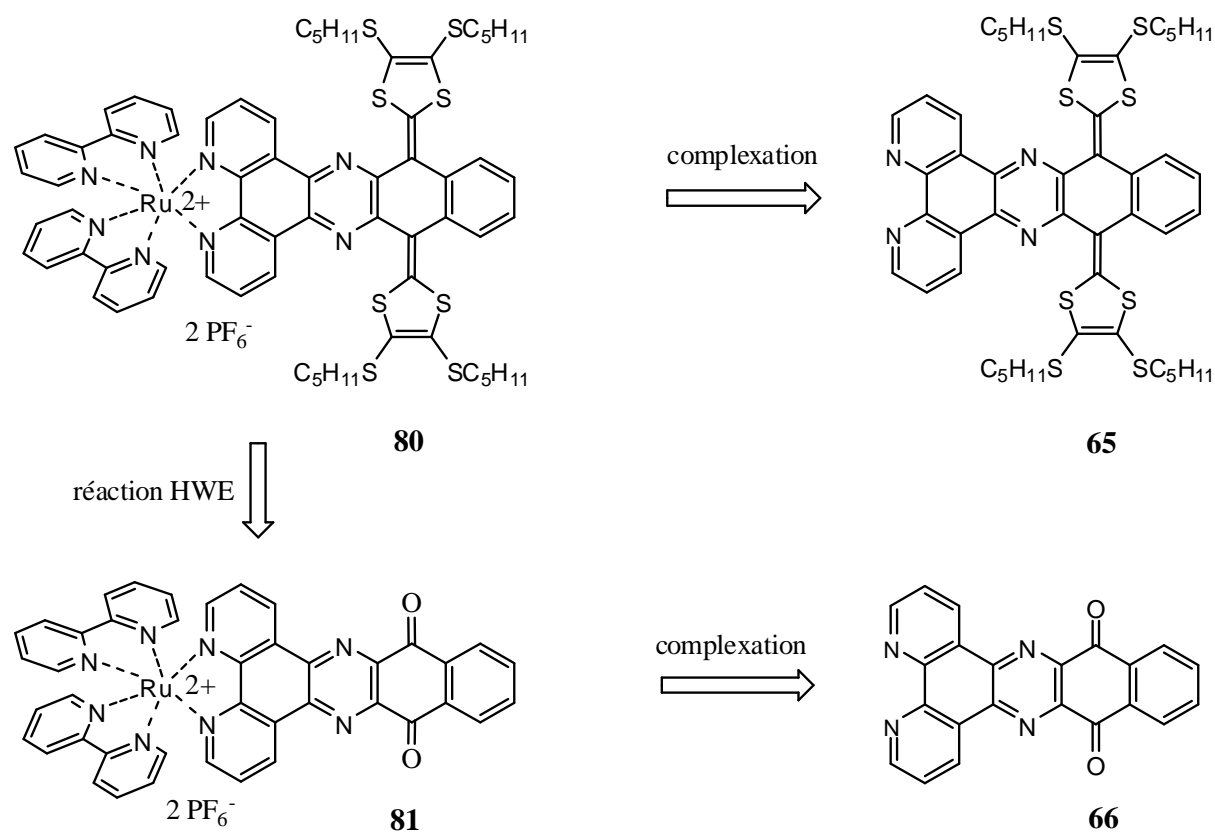


Schéma 132

La seconde stratégie a été choisie en raison de sa plus grande versatilité : celle-ci permet effectivement à partir du même substrat **81** de faire varier le réactif d'Akiba en choisissant convenablement les substituants sur la moitié 1,3-dithiole du phosphonate. De plus, nous étions intéressés par l'étude de la réaction HWE et sa faisabilité sur un substrat comportant un ligand complexé par le ruthénium.

La complexation du dérivé Nqphen **66** est réalisée par l'action de $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ à reflux de l'éthanol pendant 6 jours. Le traitement par une solution d'hexafluorophosphate d'ammonium fournit le produit Nqphen complexé **81** avec un rendement de 53% après chromatographie sur alumine en utilisant l'acétonitrile comme éluant.

Une étude RMN 2D avec un spectre COSY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ a permis de réaliser l'attribution partielle des différents signaux. Il est surprenant de noter que, malgré la symétrie de la molécule, les protons H_5 , H_5' , H_6 et H_6' apparaissent chacun sous forme d'un doublet. Ceci pourrait être lié à une interaction de H_5 ou H_5' avec l'atome d'oxygène de la quinone. Par ailleurs, le spectre RMN ^{19}F présente bien les deux pics à -72,66 et -74,16 ppm caractéristiques des ions PF_6^- .

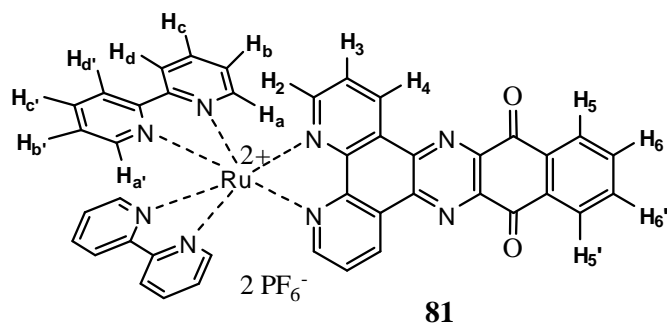


Schéma 133

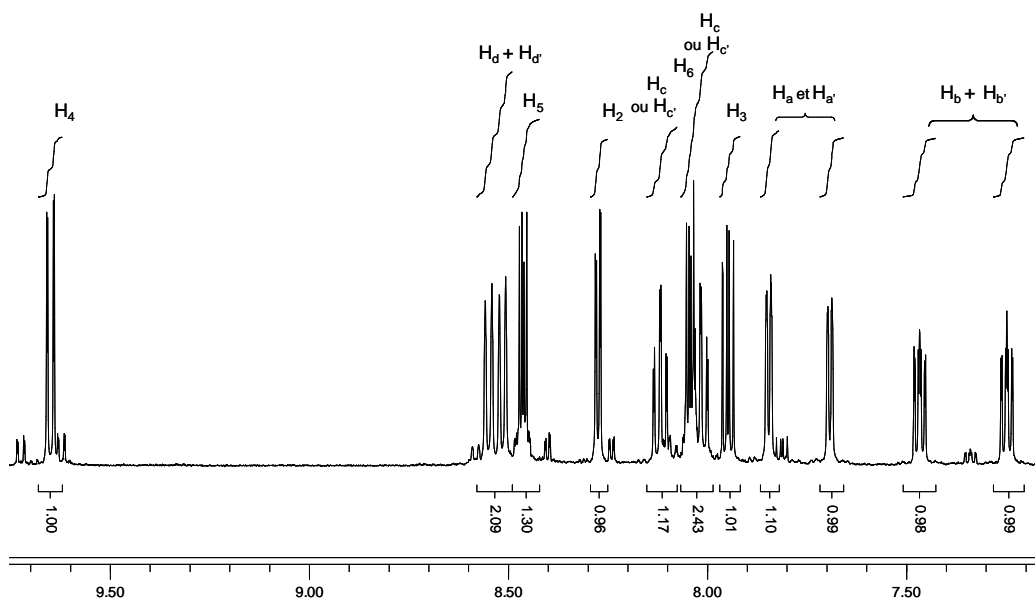


Figure 32 : Spectre RMN ^1H du complexe **81**

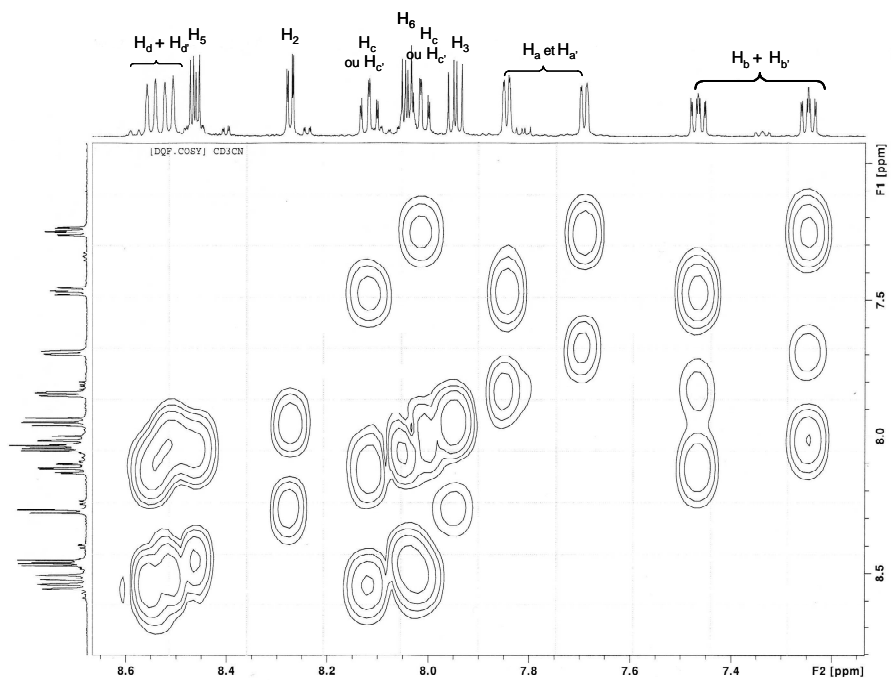


Figure 33 : Spectre COSY ^1H - ^1H pour le complexe **81**

La réaction HWE est réalisée sur le complexe Nqphen complexé **81**. Etant donnée sa totale insolubilité dans le THF, le substrat est additionné à l'état solide dans la solution contenant l'anion phosphonate à -78°C . Lors de la remontée de la température, un changement important de couleur est observé vers -15 à -20°C , la solution prenant alors une forte teinte bordeaux. La purification est réalisée par plusieurs chromatographies successives sur alumine désactivée. Il s'agit d'éliminer le tétrapentylsulfanylTTF **77** formé puis une impureté présente en très faible quantité et difficilement séparable du produit attendu **81**.

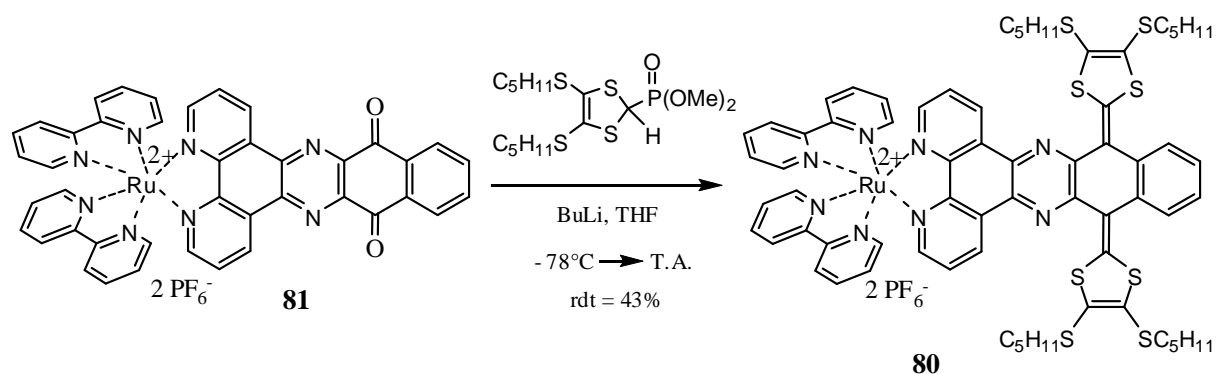


Schéma 134

Le spectre de masse réalisé selon la technique Maldi-tof du composé **80** présente le pic moléculaire centré sur $m/z = 1648$, les pics correspondants à $M - \text{PF}_6^-$ (pic de base à $m/z = 1501$) et $M - 2\text{PF}_6^-$ ($m/z = 1356$).

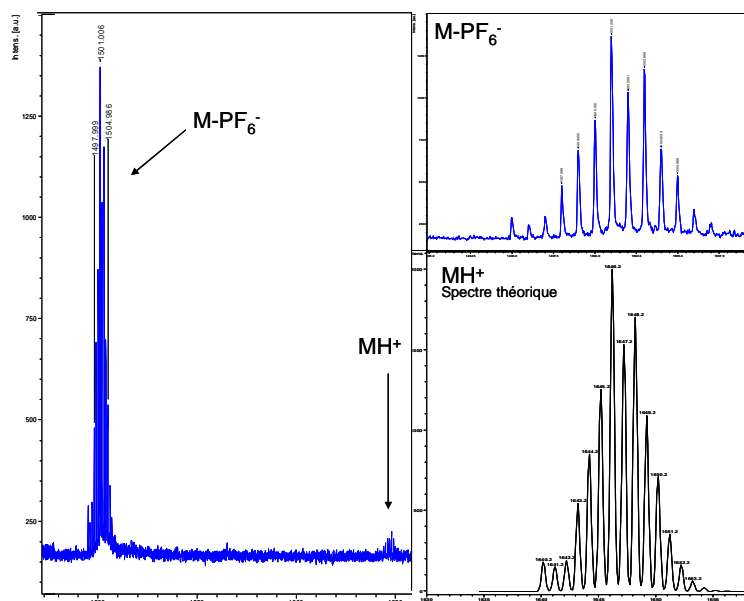


Figure 34 : Spectres de masse expérimental et théorique du complexe **80**

Le spectre RMN ^1H du TTFétendu-dpq complexé **80** montre un blindage important des protons H_a et H_a' (7,38 et 7,01 ppm) puisque leur déplacement chimique pour le composé **81** était de 7,84 et 7,69 ppm. D'autre part, nous pouvons supposer une interaction entre le TTF étendu et le complexe octaédrique de ruthénium. Ceci se traduit par une mauvaise relaxation des protons H_a et H_a' , qui apparaissent sous forme d'un massif élargi et non un système parfaitement résolu comme observé précédemment. Enfin, il faut souligner que les protons H_5 et H_6 apparaissent comme attendu chacun sous forme d'un doublet respectant la parfaite symétrie du système. Le spectre RMN ^{19}F présente bien les deux pics à -72,64 et -74,14 ppm caractéristiques des ions PF_6^- .

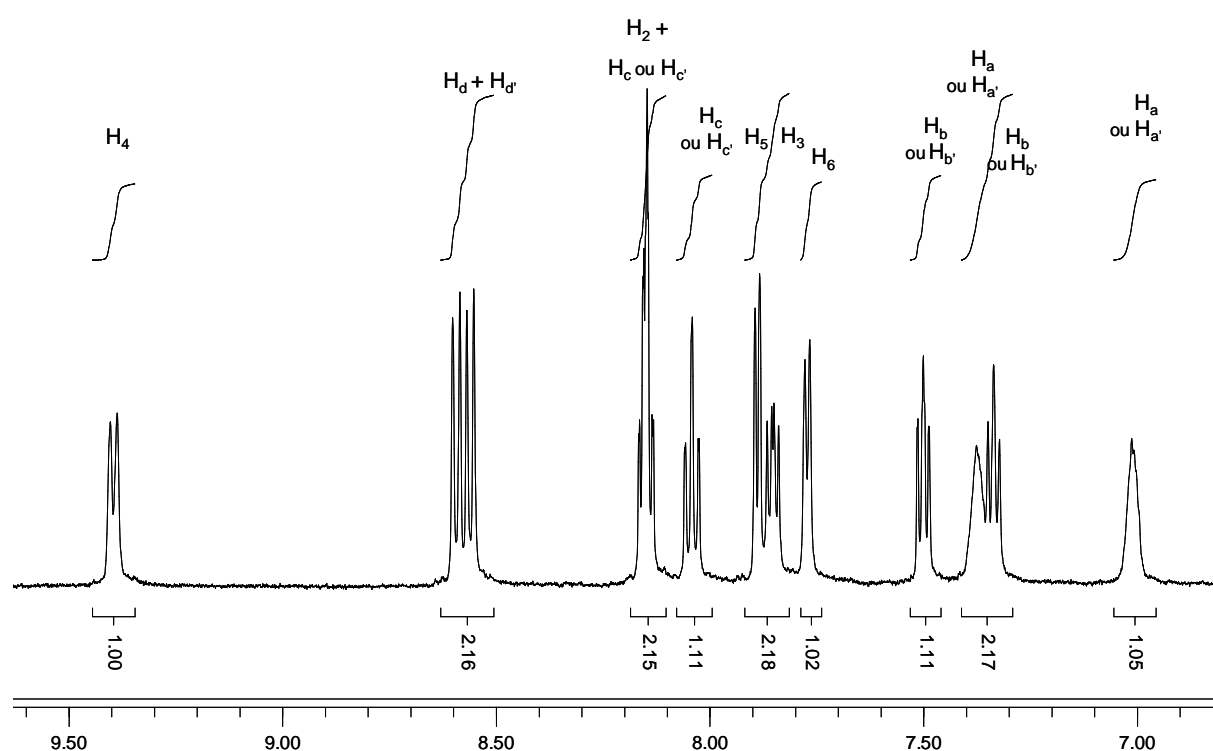


Figure 35 : Partie aromatique du spectre RMN ^1H du complexe **80**

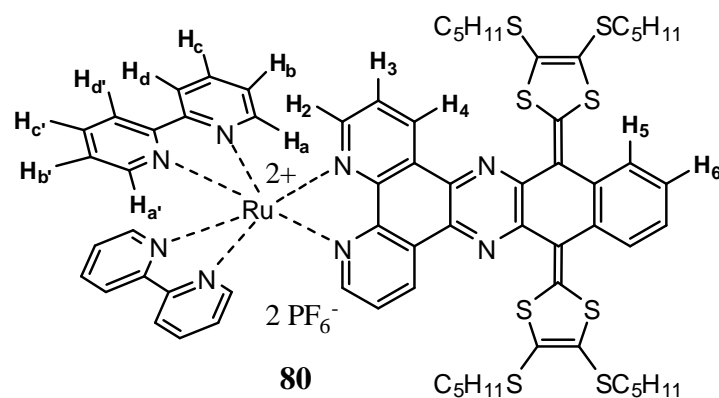
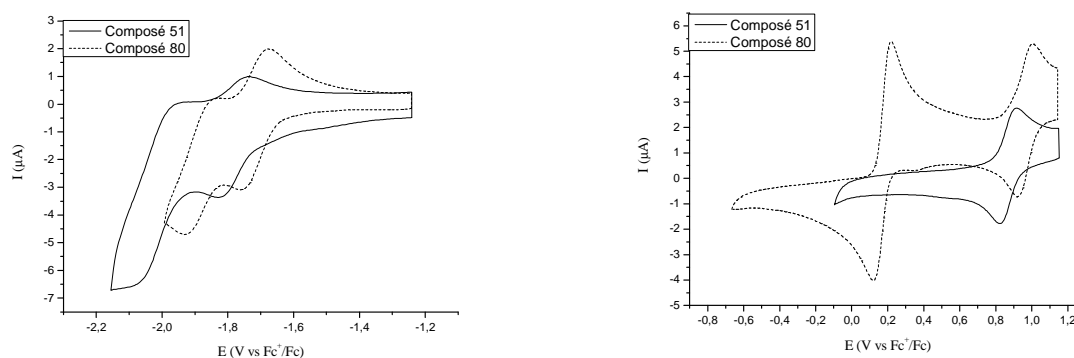


Schéma 135

Le voltammogramme du système TTFétendu-dpq complexé **80** présente une première vague réversible d'oxydation à deux électrons ($E_{1/2} = + 0.17 \text{ V}$ (vs Fc/Fc^+)) caractéristique de l'oxydation du TTFétendu à l'état dicationique TTF^{2+} . Une seconde vague d'oxydation monoélectronique réversible est observée ($E_{1/2} = + 0.96 \text{ V}$) correspondant à l'oxydation $\text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^{3+}$. Deux vagues de réduction monoélectronique, la première réversible à $E_{1/2} = - 1.72 \text{ V}$ et la seconde quasi-irréversible à $E_{1/2} = - 1.88 \text{ V}$ sont attribuées aux réductions du motif quinoxaline en anion radical puis en dianion.^{68,121b}

Le voltampérogramme cyclique du composé **80**, comparé à celui du complexe de la phénanthroline correspondant **51**, montre que le potentiel d'oxydation du ruthénium (II) a légèrement augmenté, ceci étant lié à l'effet mésomère donneur et la conjugaison introduite par la présence du TTF.



Electrode de Pt ; $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0,1M CH_2Cl_2 ; $C = 5.10^{-4} \text{ M}$; $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$

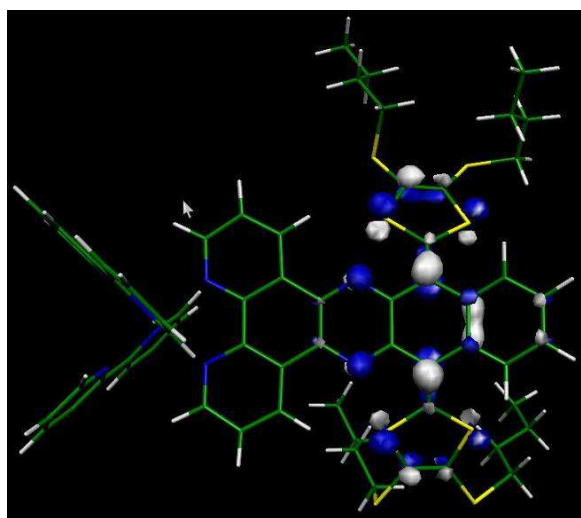
Figure 36 : Voltampérogrammes cycliques des composés **51 et **80****

Ces résultats sont en accord avec les calculs théoriques réalisés sur le système **80**. L'optimisation géométrique est réalisée par la méthode semi-empirique PM3 à l'aide du logiciel HyperchemTM. Le logiciel Gaussian[®] 184 a permis d'étudier la structure électronique des géométries optimisées en utilisant une méthode *ab initio* basée sur la théorie de la

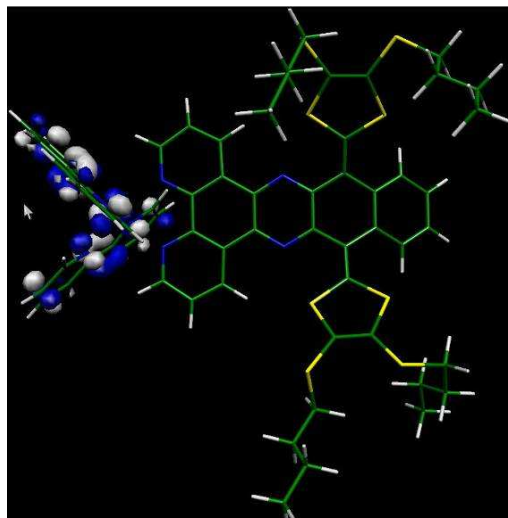
¹⁸⁴ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven Jr., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. 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, 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, J. A. Pople *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2003.

fonctionnelle de la densité (DFT), avec la fonctionnelle hybride de Becke3LYP (B3LYP), la base LANL2DZ pour l'atome de ruthénium et des bases atomiques 6-31G(2d,p) sur tous les autres atomes.¹⁸⁵.

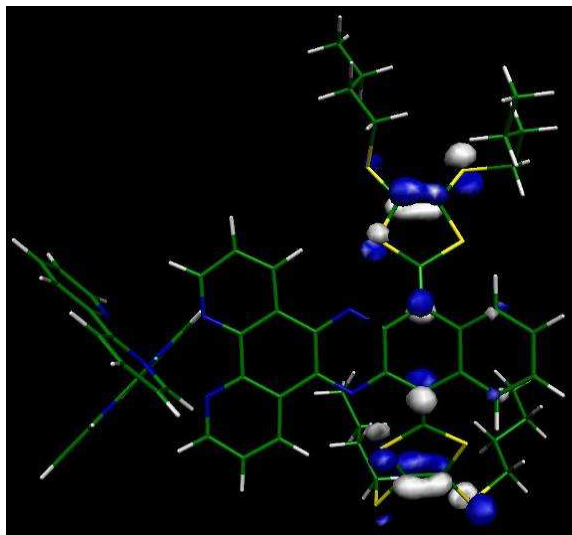
Les calculs théoriques indiquent que la HOMO est centrée sur le TTF étendu alors que la LUMO est centrée sur l'entité Ru(bpy)₂.



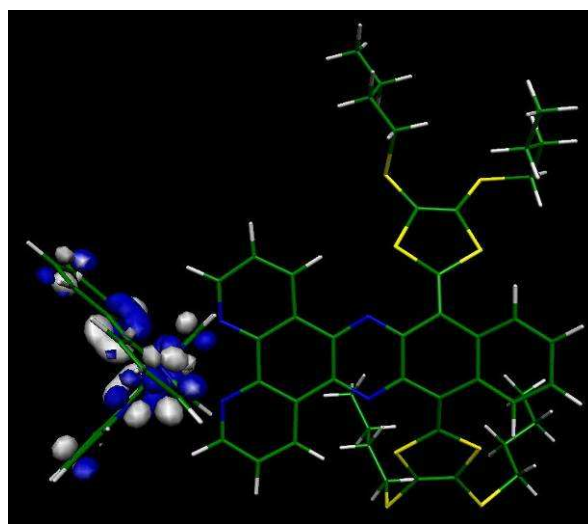
HOMO



LUMO



HOMO-1



LUMO+1

Figure 37 : Représentation théorique des orbitales frontières du complexe 80

¹⁸⁵ A.D. Becke, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 98, (2), 1372.

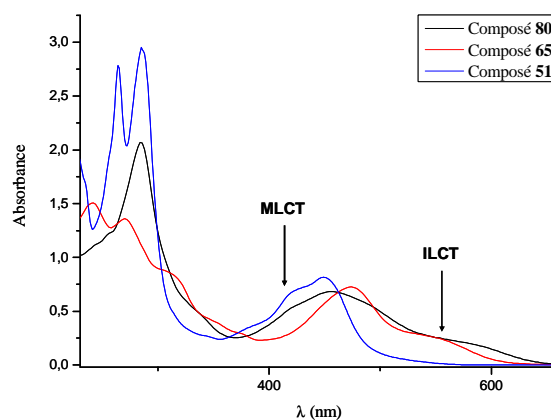
Les niveaux énergétiques ont été déterminés par optimisation géométrique semi-empirique PM3 ou optimisation géométrique *ab initio*. Cela permet de déterminer les différences HOMO – LUMO égales à 0,83 eV selon la méthode semi-empirique PM3 ou 1,16 eV pour la méthode *ab initio*.

	HOMO - 1	HOMO	LUMO	LUMO + 1	Différence HOMO-LUMO
PM3	- 8.578 eV	- 8.081 eV	- 7.255 eV	- 7.055 eV	0.826 eV
<i>ab initio</i>	- 8.465 eV	- 7.975 eV	- 6.816 eV	- 6.740 eV	1.159 eV

Tableau 3 : Niveaux énergétiques des orbitales frontières du composé **80** par calcul théorique

Cette différence HOMO – LUMO peut également être évaluée grâce à l'étude du voltampérogramme. Celle-ci correspond à la différence entre les potentiels d'apparition du premier pic d'oxydation ($E_{pa\ ox1} = 0,21\text{ V}$) et le premier pic de réduction ($(E_{pa\ red1} = - 1,76\text{ V})$) soit une différence de 1,97 V significativement très différente de celle obtenue par les calculs théoriques.

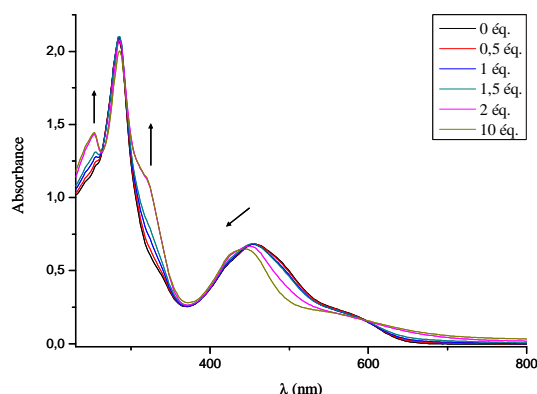
Le spectre UV-Visible du composé **80** comparé à ceux des composés **51** et **65** permet l'attribution des bandes d'absorptions MLCT et ILCT (Figure 38).



$$C = 2,5 \cdot 10^{-5} M (CH_2Cl_2)$$

Figure 38 : Spectres UV-Visible des composés **80**, **65** et **51**

Nous avons procédé comme pour le TTF-dpq libre **65** à une étude de l'oxydation du TTF-étendu complexé **80** par addition d'une solution de NOPF_6 (Figure 39). Le pouvoir oxydant du NOPF_6 se trouve ici limité et la stoechiométrie 1/1 n'est pas suffisante pour atteindre les espèces oxydées. En revanche, l'évolution est ensuite nettement perceptible et l'on observe l'apparition de la bande du TTF dication à 318 nm.



Composé **80** : $C = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M } (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Figure 39 : Evolution du spectre UV-Visible du complexe **80** par ajouts successifs de NOPF_6

6) Extension à la synthèse du système symétrique TTFétendu – bis(dpq)

Avec l'objectif d'atteindre un système symétrique comportant une unité TTF-étendu centrale encadrée par deux unités 1,10-phénanthroline, le schéma de synthèse décrit précédemment est appliqué (Schéma 136).

Tout d'abord, le composé *tétraaminobenzoquinone* est préparé en deux étapes à partir du chloranil, par substitution avec le phtalimide de potassium suivie d'une déprotection des groupements phtaloyle.^{186,187} La *tétraaminobenzoquinone* est ensuite mise en réaction avec deux équivalents de Phendione conduisant au composé **tatpq 84**.¹⁸⁸ Celui-ci se présente sous la forme d'une poudre noire totalement insoluble. La réaction HWE a néanmoins été menée par addition à l'état solide de ce composé à une solution contenant l'anion phosphonate. Le précipité obtenu est finalement lavé jusqu'à l'obtention d'une poudre noire. Les analyses sont actuellement en cours sur ce matériau insoluble pour déterminer la structure du composé isolé.

¹⁸⁶ E. Winkelmann, *Tetrahedron*, **1969**, 25, 2427.

¹⁸⁷ K. Wallenfels, W. Draber, *Tetrahedron Lett.*, **1959**, 13, 24.

¹⁸⁸ 9,11,20,22-tétraazatétrapyrido[3,2-a :2'3'-c:3'' ,2''-1:2''' .3''' -n]pentacène-10,21 quinone

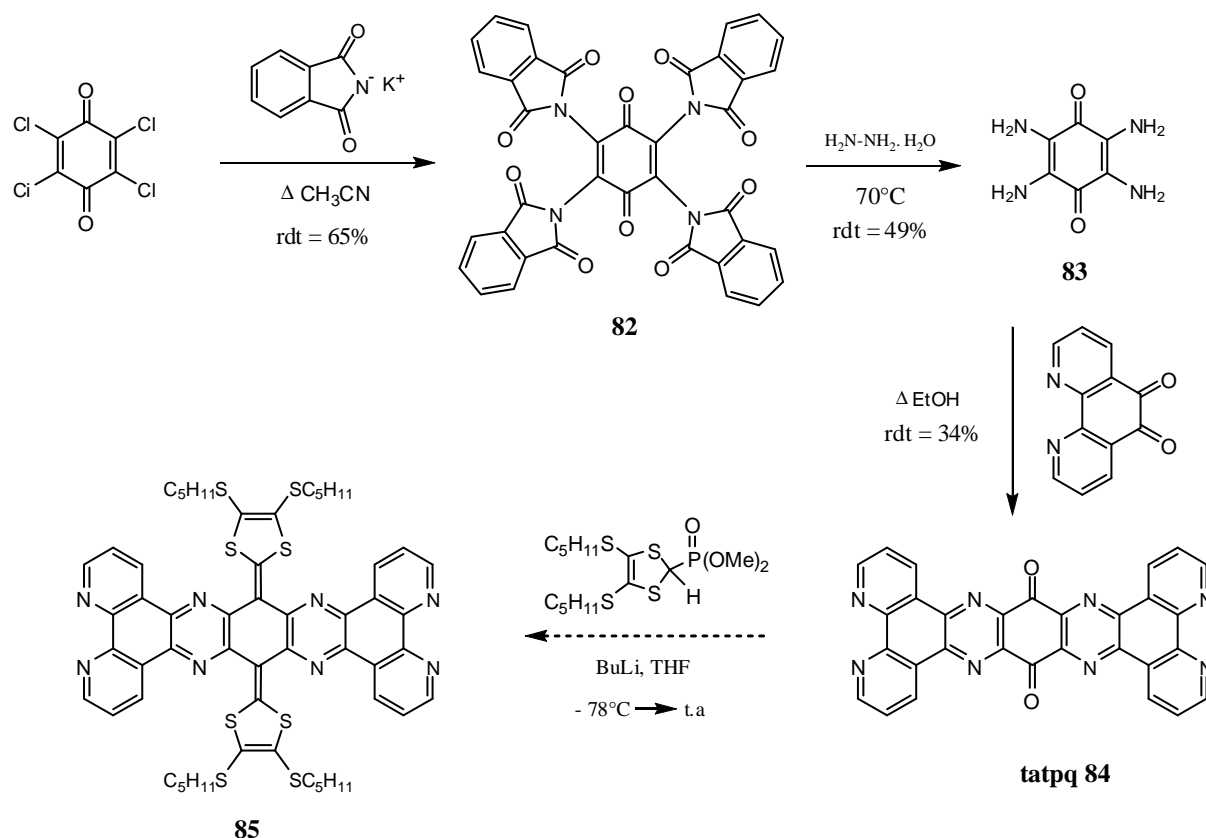


Schéma 136

La synthèse du composé **tatpq** sous sa forme doublement complexée a été rapportée selon une stratégie qui consiste à oxyder le motif **tatpp**¹⁸⁹ grâce au persulfate d'ammonium (Schéma 137).^{121a} L'extinction de l'émission de l'état excité MLCT est justifiée par un transfert d'électron oxydatif à partir de la partie centrale du pont.

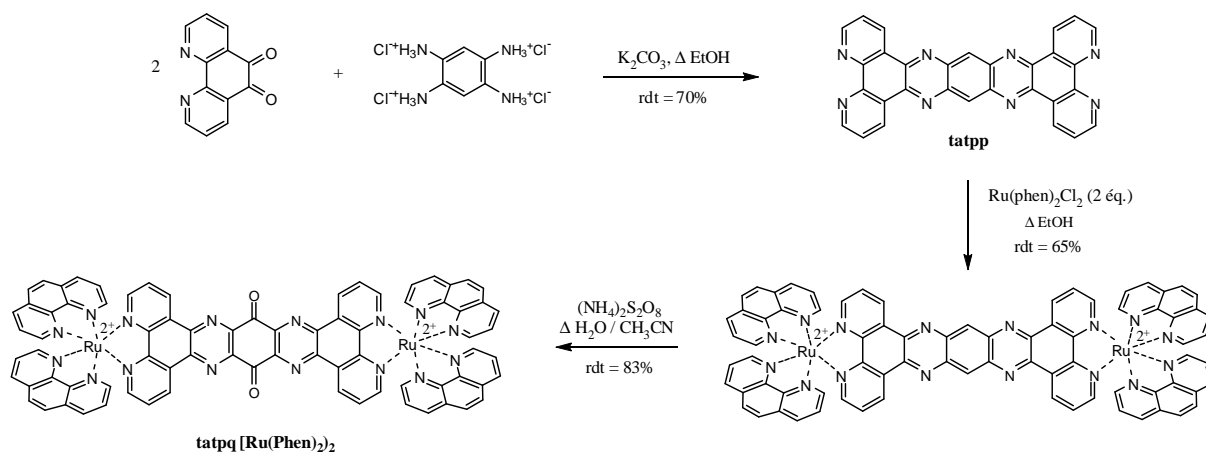


Schéma 137

¹⁸⁹ 9,11,20,22-tétrazaatétrapyrido[3,2-a :2'3'-c:3'' :2''-1:2''' :3'''-n]pentacène

7) Conclusion et perspectives

Nous avons obtenu un nouveau système fusionné TTFétendu-dpq **65** et son complexe de ruthénium associé **80**. Par ailleurs, nous avons synthétisé un système de référence TTFétendu-dpq **78**. Ceci nous a permis dans un premier temps d'étudier les évolutions des spectres UV-Visible en fonction des différents états d'oxydation du TTF. Une différence notable entre les spectres UV-Visible des composés **65** et **78** réside dans l'apparition d'une bande d'absorption centrée à 1500 nm dans le cas du composé **78**. Cette bande correspond à la formation en solution d'un complexe à valence mixte. Nous avons également étudié l'évolution de la complexation par le fer (II) en spectrométrie UV-Visible et en voltampérométrie cyclique.

L'obtention du système **65** et de son complexe de ruthénium associé **80** ouvre un champ d'investigation relativement large. Nous souhaitons maintenant étudier les interactions potentielles entre l'ADN et notre système dans lequel le TTF pourra jouer le rôle de sonde redox.

Une deuxième perspective est l'obtention du système symétrique DPQ-TTFétendu-DPQ **85** présentant le TTF positionné perpendiculairement à l'axe de symétrie de la molécule.

VI-CONCLUSION

La nouvelle propriété du TTF utilisé comme pont pour le transfert électronique intramoléculaire ouvre un formidable champ d'investigation. Les premiers résultats ayant été obtenus à partir du système Q-TTF-Q (Q = *p*-benzoquinone), nous avons concentré nos premiers travaux sur son extension.

La modulation la plus intéressante dans un premier temps est l'introduction d'un espaceur conjugué au cœur même de l'entité TTF. L'introduction d'un espaceur a pour conséquence l'abaissement des deux potentiels d'oxydation du TTF, ainsi que l'écart entre ces deux potentiels. A fortiori, l'introduction d'un espaceur entraîne l'éloignement des deux unités quinone et la déclinaison de différentes longueurs d'espaceur nous renseignerait sur la distance critique autorisant le transfert électronique intramoléculaire.

Nous sommes parvenus à introduire deux types d'espacesurs, thiénylène-vinylène substitués ou non et phénylène-vinylène conduisant à de nouveaux TTF à grande extension spatiale dont les études spectroscopiques préliminaires ont renforcé notre volonté d'accéder à de tels systèmes (Schéma 138). Cependant, la dernière étape permettant d'accéder au système Q-TTFétendu-Q a conduit à des produits dont l'insolubilité ne nous a pas permis d'aller plus en avant dans l'étude des propriétés.

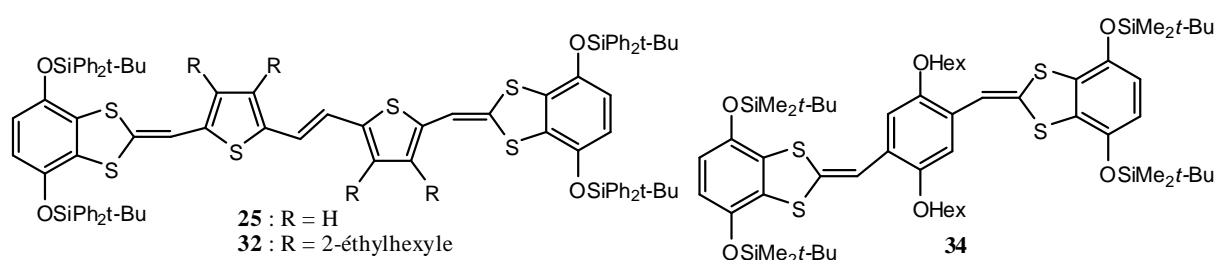


Schéma 138

Dans un second temps, le changement des unités terminales de ce système a été envisagé afin d'étudier la qualité du transfert électronique intramoléculaire. Le projet ambitieux consistait à fusionner le TTF à des motifs 1,10-phénanthroline afin de créer un nouvel assemblage dans lequel le TTF pourrait jouer le rôle de pont. De plus, le motif phénanthroline présente la particularité de former des complexes avec différentes entités métalliques tels que le ruthénium, l'osmium ou encore le fer.

Nous avons avec succès introduit un groupement 2-cyanoéthylsulfanyl sur les positions 5 et 6 de la 1,10-phénanthroline. Cette brique moléculaire **41** ouvre la voie à de nouvelles fonctionnalisations de ce motif. Nous avons pu montrer la déprotection sélective des thiolates pour conduire à des dérivés symétriques (composés **45**, **49a**, **49b**) et des composés dissymétriques (composés **46** et **47**).

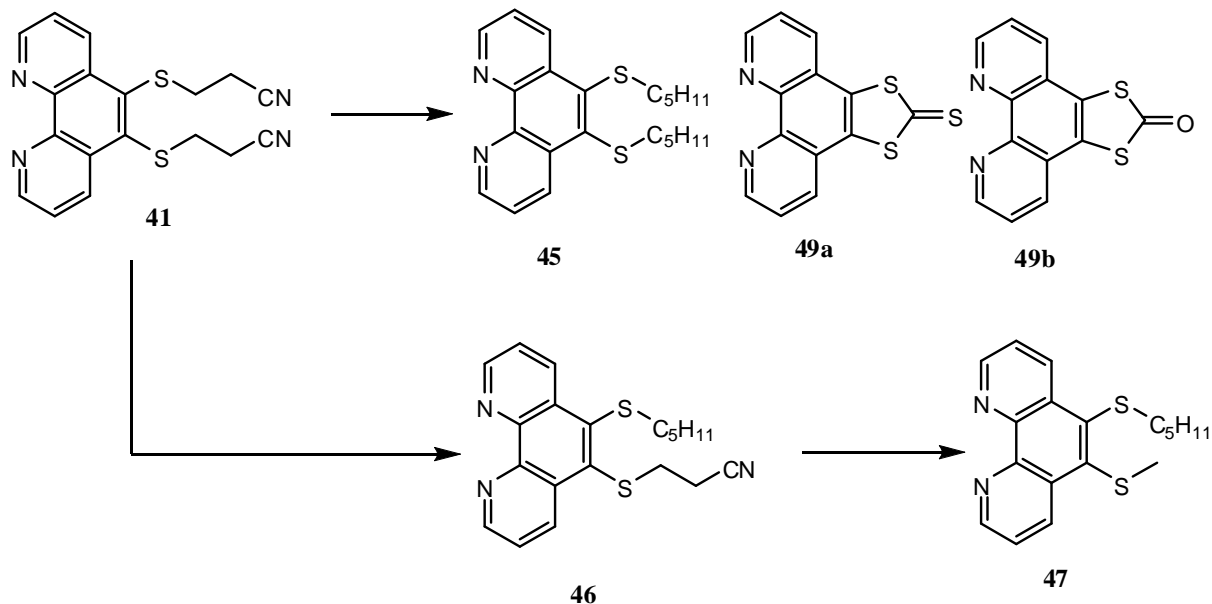


Schéma 139

L'obtention des composés **49a** et **49b** constitue une grande avancée vers notre objectif. Cependant, l'insolubilité de ces deux produits semble en limiter leur réactivité vis-à-vis des différents types de couplage envisagés. La méthodologie de déprotection-alkylation est appliquée au système complexé **52**. Le composé **53a**, précurseur de choix pour accéder au motif TTF, a été engagé sans succès dans différentes réactions de couplage.

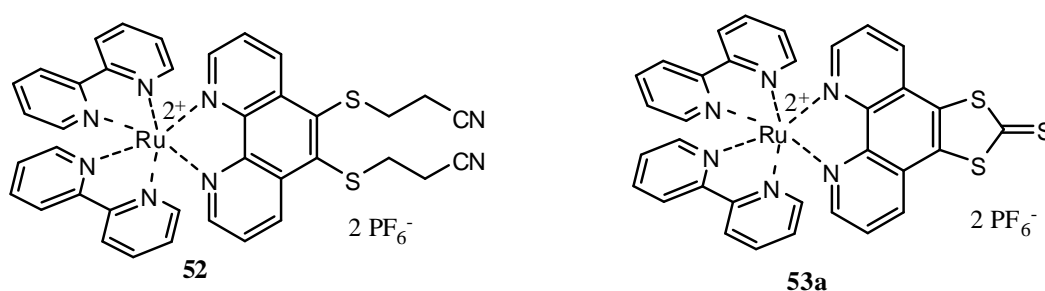


Schéma 140

La stratégie consistant à former le motif TTF en dernier lieu n'ayant pas abouti, nous avons envisagé une synthèse alternative au cours de laquelle le motif TTF serait formé avant les unités 1,10-phénanthroline. Cependant aucune synthèse décrite de la 1,10-phénanthroline n'étant compatible avec un dérivé de TTF, nous avons envisagé une nouvelle voie d'accès au motif 1,10-phénanthroline qui est sur le point d'être achevée.

Dans un troisième temps, nous nous sommes orientés vers un assemblage fusionné composé d'un TTF étendu et une d'unité dipyridoquinoxaline (dpq) (composé **65**) ou dibenzoquinoxaline (composé **78**). La complexation du ligand 1,10-phénanthroline peut être détectée et suivie en considérant les propriétés spectroscopiques et électrochimiques du TTF.

Dans le cas du composé **65** et de son homologue complexé **80**, une application intéressante de la réaction de Horner-Wadsworth-Emmons est présentée dans ce travail. L'interaction de ces assemblages TTFétendu-dpq neutre ou complexé avec l'ADN devrait pouvoir être suivie en utilisant l'unité TTF comme sonde de détection de l'interaction.

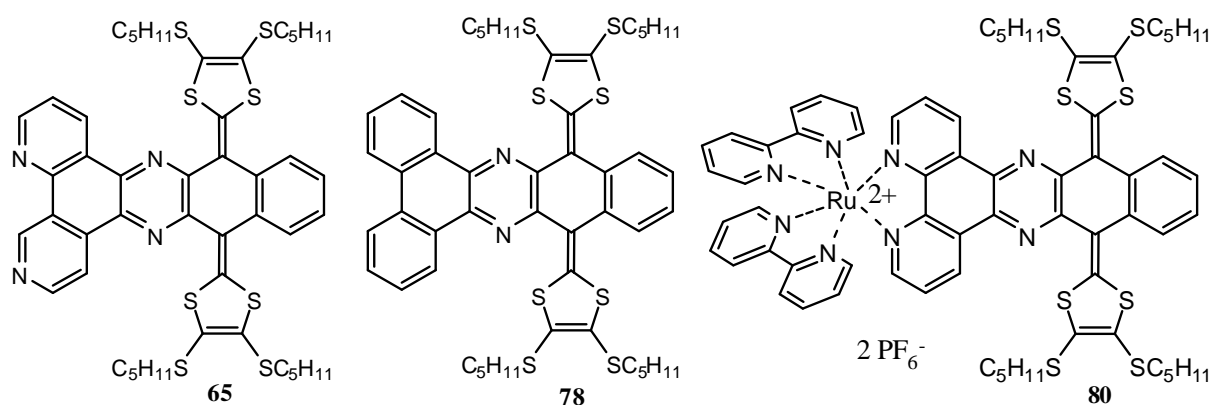


Schéma 141

PARTIE EXPERIMENTALE

CONDITIONS GENERALES :

Les structures des composés décrits ont été établies grâce à la complémentarité des techniques de Résonance Magnétique Nucléaire, Infra-Rouge, UV-Visible, Spectrométrie de Masse. La voltampérométrie cyclique a permis de caractériser les propriétés électrochimiques des nouveaux composés.

- RMN ^1H , ^{13}C :

Les spectres RMN ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 ^1H (500,13 MHz) et ^{13}C (125,75 MHz) du Service Commun d'Analyses Spectroscopiques (SCAS) de l'Université d'Angers.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont représentées par les abréviations : s, d, dd, ddd, dt, t, q, quint, sext, m correspondant respectivement à singulet, doublet, doublet de doublet, doublet de doublet de doublet, doublet de triplet, triplet, quadruplet, quintuplet, sextuplet et multiplet. Les spectres ^1H sont décrits selon : δ (multiplicité, nombre de protons, attribution des protons, constante de couplage).

- INFRA-ROUGE :

Les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 841. Les produits solides sont dispersés dans le KBr, les produits huileux sont sous la forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

- UV- VISIBLE :

Les spectres UV-Visible (UV) des composés ont été enregistrés en solution sur un appareil PERKIN ELMER Spectrometer Lambda 19 ou Lambda 2. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

- SPECTROMETRIE DE MASSE :

Les spectres de masse par impact électronique (EI) ont été réalisés sur un spectromètre DSQ-Tune. Les spectres de masse MALDI-TOF ont été réalisés sur un appareil BRUKER BIFLEX III en mode réflectron (Service Commun d'Analyses Spectroscopiques SCAS).

CHROMATOGRAPHIE :

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) Kieselgel 60F₂₅₄ MERCK ou bien sur oxyde d'alumine 60 F₂₅₄ neutre MERCK. Les produits de réaction ont été purifiés par chromatographie sur gel de silice 60A de granulométrie 6-35 ou 40-63 μm (SDS), sur alumine neutre désactivée (7 g d'eau pour 100 g d'alumine) de granulométrie 500-200 μm (Acros) ou sur Florisil, 100-200 mesh (Alfa Aesar).

TEMPERATURE DE FUSION :

Les points de fusion ont été mesurés sur un banc *Köfler* ou déterminés à l'aide d'un microscope RCH (C.REICHERT) à platine chauffante.

ANALYSE CENTESIMALE :

Les analyses élémentaires ont été effectuées par les services de microanalyse de l'ICSN (Gif-sur-Yvette, France) et sont exprimées en pourcentage.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE :

Les valeurs des potentiels apparents ont été déterminées à partir des analyses voltampérométriques réalisées en diffusion semi-infinie, l'électrolyte support étant le $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$. Les potentiels ont été établis par un potentiostat galvanostat EGG PAR modèle 273.

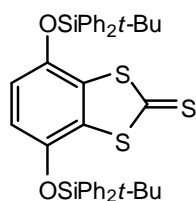
ETUDES ORBITALAIRES :

Les études orbitales ont été réalisées par le Dr J. Baffreau avec le logiciel GAUSSIAN 98¹⁸⁴.

CRISTALLOGRAPHIE:

Les structures cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Enraf Nomus MACH3 du Service Commun d'Analyses Spectroscopiques (SCAS) de l'Université d'Angers. Le diffractomètre est commandé par une station de travail Digital (système d'exploitation Open VMS), à l'aide du programme Express. La résolution de la structure cristallographique des composés **13** et **76** a été réalisée par Magali Allain, et celle du composé **78** par David Canevet.

4,7-bis(*tert*-butyldiphénylsilyloxy)-1,3-benzodithiole-2-thione 5a

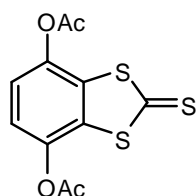


Solide jaune
 $C_{39} H_{40} O_2 S_3 Si_2$
 $M = 693,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **21** (1,08 g, 5 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 15 mL de DMF puis le $\text{Ph}_2t\text{-BuSiCl}$ (3,4 mL, 3,57 g, 13 mmol, 2,6 éq.) et l'imidazole (1,7 g, 25 mmol, 5 éq.) sont ajoutés. Après 2h30 d'agitation à température ambiante, 200 mL de méthanol sont additionnés pour précipiter le produit. La solution est alors filtrée pour fournir 2,78 g de cristaux jaunes, soit un rendement de 81%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.^{61b}

4,7-diacétoxy-1,3-benzodithiole-2-thione 5b

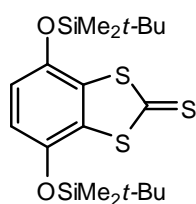


Solide jaune
 $C_{11} H_8 O_4 S_3$
 $M = 300,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **21** (7,12 g, 32,9 mmol, 1 éq.) est mis en suspension dans 30 mL de CH_2Cl_2 puis la triéthylamine (37 mL, 26,6 g, 263 mmol, 8 éq.) et l'anhydride acétique (12,35 mL, 13,5 g, 132 mmol, 4 éq.) sont introduits. Après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est concentré au quart et dilué par 50 mL d'éther de pétrole. Le précipité obtenu est filtré et lavé par du méthanol pour fournir 7,9 g de cristaux jaunes, soit un rendement de 80%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.^{61b}

4,7-bis(*tert*-butyldiméthylsilyloxy)-1,3-benzodithiole-2-thione 5c



Solide jaune
 $C_{19} H_{32} O_2 S_3 Si_2$
 $M = 444,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **21** (2,16 g, 10 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 30 mL de DMF puis le $\text{Me}_2t\text{-BuSiCl}$ (3,9 g, 26 mmol, 2,6 éq.) et l'imidazole (3,4 g, 50 mmol, 5 éq.) sont ajoutés. Après une nuit d'agitation à température ambiante, 400 mL de méthanol sont additionnés pour précipiter le produit. La solution est alors filtrée pour fournir 1,8 g de cristaux jaunes, soit un rendement de 41%.

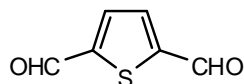
RMN ^1H (CDCl_3) δ : 6,66 (s, 2H) ; 1,00 (s, 18H) ; 0,24 ; (s, 12H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 213,5 ; 142,9 ; 133,3 ; 116,8 ; 25,5 ; 18,1 ; -4,3

EI m/z : 444 (100%, M⁺) ; 387 (44%, M-57)

Point de fusion °C: 89

2,5-dicarboxaldéhydethiophène 18

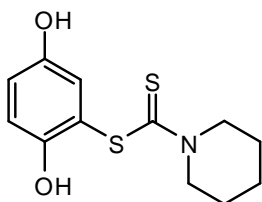


Solide jaune pâle
C₆ H₄ O₂ S
M = 140,16 g.mol⁻¹

Le thiophène (4,2 g, 50 mmol, 1 éq.) est dissous dans 30 mL d'hexane puis une solution de BuLi 2,4 M dans le THF (50 mL, 120 mmol, 2,4 éq.) est introduite lentement pour ne pas dépasser 40°C. Le milieu réactionnel est alors porté à reflux pendant 30 minutes. 60 mL de THF sont alors introduits puis le milieu réactionnel est descendu à -40°C. Du DMF (11,5 mL, 10,3 g, 140 mol, 2,8 éq.) est ajouté lentement. On laisse remonter le milieu réactionnel à T.A. et l'agitation est maintenue pendant une nuit. Le milieu réactionnel est ensuite versé sur 100 mL d'HCl 6M à -5/-15°C. Sous agitation, une solution de NaHCO₃ saturée est additionnée lentement jusqu'à pH 6. La phase organique est récupérée et le reste de produit est extrait par de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont alors rassemblées et séchées sur MgSO₄. Le résidu est alors chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole ; 1/1 ; V/V) pour fournir 5,8 g de produit, soit un rendement de 83%.

Les analyses RMN ¹H, IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.⁷⁶

1-pipéridinedithiolate de 2,5-dihydroxyphényle 19

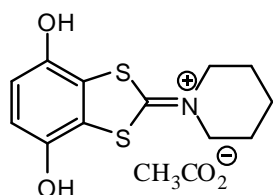


Solide blanc
C₁₂ H₁₅ N O₂ S₂
M = 269,38 g.mol⁻¹

La *p*-benzoquinone (5,40 g, 50 mmol, 1 éq.) est mise en solution dans 48 mL d'un mélange acide acétique glacial/DMF ; 1/1 ; V/V. La solution est alors ajoutée à 0°C à 36 mL d'une solution de 1-pipéridinecarbodithioate de pipéridinium (12,2 g, 50 mmol, 1 éq.) dans 36 mL d'un mélange DMSO/DMF ; 1/2 ; V/V. Après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est dilué par 500 mL d'eau. Après filtration, 13 g de produit sont récupérés, soit un rendement de 97%.

Les analyses RMN ¹H, IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.^{61a}

acétate de 4,7-dihydroxy-1,3-benzodithiolidène-2-N-pipéridinium 20

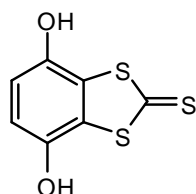


Cristaux gris pâle
 $C_{14}H_{17}NO_4S_2$
 $M = 327,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **19** (13 g, 48 mmol, 1 éq.) est dissous dans 250 mL de méthanol puis de la *p*-benzoquinone (5,22 g, 48 mmol, 1 éq.) est additionnée. Un précipité rouge apparaît immédiatement. La suspension obtenue est agitée 30 min avant d'être filtrée et rincée par du MeOH. Le précipité est dissous dans 20 mL d'acide acétique glacial et chauffé à 80 – 100 °C pendant 10 minutes. Après refroidissement, 150 mL d'acétone sont ajoutés et le produit précipite. La solution est alors filtrée pour fournir 15,16 g de produit, soit un rendement de 97%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.^{61b}

4,7-dihydroxy-1,3-benzodithiole-2-thione 21

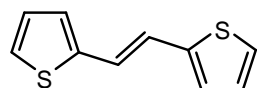


Cristaux jaune pâle
 $C_7H_4O_2S_3$
 $M = 216,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **20** (9,80 g, 31 mmol, 1 éq.) est mis en suspension dans 130 mL de méthanol puis du $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (59,3 g, 246 mmol, 7,9 éq.) est additionné. Après agitation pendant 3h à température ambiante, la solution rouge obtenue est versée dans une solution préparée à partir de 80 mL d'acide acétique et de 2 L d'eau. Après 48h au réfrigérateur, la solution est filtrée pour fournir 6,67 g de produit, soit un rendement de 98%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.^{61b}

E-1,2-bis-(2-thiényl)éthylène 23

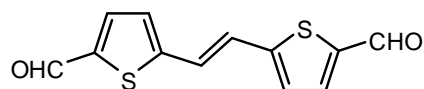


Solide jaune
 $C_{10}H_8S_2$
 $M = 192,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

100 mL de THF sont introduits dans un tricol préalablement purgé à l'azote. La solution est refroidie à 0°C puis 6,1 mL de TiCl_4 sont introduits goutte à goutte. 7,23 g de zinc sont ensuite ajoutés lentement puis le milieu réactionnel est porté à reflux pendant une heure. Après retour à T.A., le milieu réactionnel est descendu à 0°C puis une solution de 2-thiophénecarboxaldéhyde (5,6 g, 40 mmol, 1 éq.) dans 1 mL de THF est introduite et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 heures. Après retour à T.A., le milieu réactionnel est versé dans 400 mL d'eau. Le produit est extrait au dichlorométhane et la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé puis le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 2,84 g du produit désiré, soit un rendement de 74%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.⁷⁸

E-1,2-bis-[2-(5-formylthiényl)]éthylène **24**

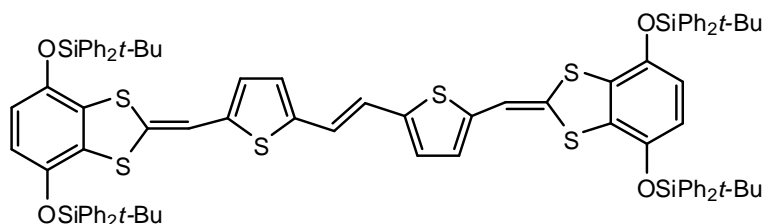


Solide jaune
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$
 $M = 248,32\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un tricol muni d'une garde à CaCl_2 , le composé **23** (3,49 g, 18 mmol, 1 éq.) est dissous dans 100 mL de THF anhydre et la solution est refroidie à 0°C . Une solution de BuLi à 2,5 M dans l'hexane (16 mL, 40 mmol, 2,2 éq.) est additionnée. Après 15 min d'agitation à 0°C , du DMF (4,25 mL, 3,83 g, 55 mmol, 3 éq.) est introduit. On laisse le milieu réactionnel revenir à T.A. puis celui-ci est hydrolysé par addition d'une solution de NH_4Cl . Le produit est extrait par du dichlorométhane. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 puis le solvant est évaporé. Le résidu solide est repris par du CCl_4 à chaud puis filtré sur fritté (lavage CCl_4 , Et_2O) pour fournir 3,26 g du produit désiré, soit un rendement de 73%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.⁷⁸

Composé **25**



Solide orange
 $\text{C}_{90}\text{H}_{88}\text{O}_4\text{S}_6\text{Si}_4$
 $M = 1538,39\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **5a** (692 mg, 1 mmol, 1 éq.) est dissous dans 10 mL de THF puis du dialdéhyde **24** (124 mg, 0,5 mmol, 0,5 éq.) et 6 mL de triéthylphosphite sont additionnés. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 24h. Après retour à T.A., du méthanol est ajouté pour faire précipiter le produit. La solution est filtrée. Le gâteau est repris au dichlorométhane puis chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 514 mg du produit désiré, soit un rendement de 67%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,32-7,68 (m, 40H) ; 7,02 (s, 2H, $\text{S}_2\text{-C}=\underline{\text{CH}}\text{-C}$) ; 6,99 (d, 2H, Hthiophène, $^3\text{J} : 4\text{ Hz}$) ; 6,86 (d, 2H, Hthiophène, $^3\text{J} : 4\text{ Hz}$) ; 6,81 (s, 2H, $\text{C}-\underline{\text{CH}}=\text{CH}-\text{C}$) ; 5,85 (d, 2H, Haro, $^3\text{Jaro} : 9\text{ Hz}$) ; 5,82 (d, 2H, Haro, $^3\text{Jaro} : 9\text{ Hz}$) ; 1,15 (s, 18H, ^tBu) ; 1,05 (s, 18H, ^tBu)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 143,63 ; 143,46 ; 141,17 ; 135,45 ; 135,38 ; 132,27 ; 132,14 ; 130,15 ; 130,02 ; 128,34 ; 127,87 ; 127,81 ; 126,80 ; 124,64 ; 120,70 ; 115,99 ; 115,77 ; 108,32 ; 26,66 ; 26,50 ; 19,59 ; 19,48

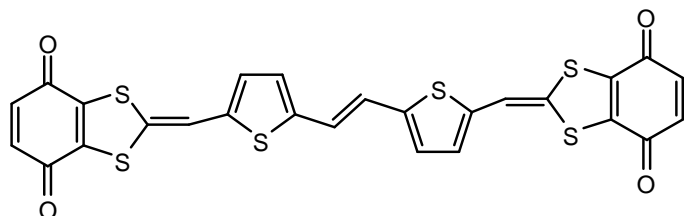
IR (KBr) cm^{-1} : 1471

Maldi/TOF (dithranol / dichlorométhane) m/z : 1537 (M+1)

Point de fusion $^\circ\text{C}$: 102

A.E. : calculé : %C : 70,27 ; %H : 5,77
trouvé : %C : 70,36 ; %H : 5,71

Composé 26



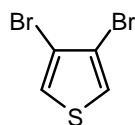
Solide noir bleuté
 $C_{26}H_{12}O_4S_6$
 $M = 580,76 \text{ g.mol}^{-1}$

Le composé **25** (768 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) est dissous dans 25 mL de THF et 15 mL de méthanol puis la solution est portée à 0°C et du fluorure de tétrabutylammonium à 1M dans le THF (2,2 mL, 2,2 mmol, 4,4 éq.) est additionné. Après 1h d'agitation à 0°C, de l'acide paratoluène sulfonique (836 mg, 4,4 mmol, 8,8 éq.) est introduit suivi 15 min plus tard par de la 2,3-dichloro-4,5-dicyanobenzoquinone (DDQ) (228 mg, 1 mmol, 2 éq.). Après 30 min d'agitation à 0°C, le milieu réactionnel est filtré puis le gâteau est difficilement repris au dichlorométhane pour être filtré sur Florisil (éluant : dichlorométhane/acétate d'éthyle ; 1/1 ; V/V) pour fournir 203 mg du produit désiré, soit un rendement brut de 70%.

IR (KBr) cm^{-1} : 1652 (C=O)

Point de fusion °C: 192

3,4-dibromothiophène 27

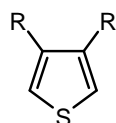


Huile jaune paille
 $C_4H_2SBr_2$
 $M = 241,93 \text{ g.mol}^{-1}$

Le tétrabromothiophène (1,5 g, 3,75 mmol, 1 éq.) est dissous dans 4,5 mL d'acide acétique glacial et le contenant est purgé à l'azote puis du zinc (458 mg, 7 mmol, 1,87 éq.) est additionné avec précaution. Le milieu réactionnel est alors porté à 115°C pendant 2 heures. Après retour à T.A., le milieu réactionnel est versé sur 6 mL d'eau puis la solution est filtrée sur coton. Le produit est ensuite extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée par une solution saturée de NaHCO_3 puis par de l'eau. Celle-ci est ensuite séchée sur MgSO_4 et le solvant est évaporé pour fournir 781 mg du produit désiré, soit un rendement de 86%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.⁸¹

3,4-(2-éthylhexyl)-thiophène 28



R = 2-éthylhexyle

Huile jaune paille
 $C_{20}H_{36}S$
 $M = 308,56 \text{ g.mol}^{-1}$

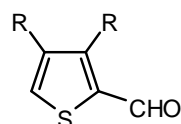
Le 1-bromo-2-éthylhexane (2,15 g, 11 mmol, 3 éq.) en solution dans 5 mL d'éther diéthylique est additionné avec précaution à une suspension de magnésium (320 mg, 13 mmol, 3,5 éq.)

dans 3 mL d'éther diéthylique. Une fois la réaction initialisée, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. Après retour à T.A., la solution de magnésien résultante est additionnée lentement à une solution de 3,4-dibromothiophène **27** (892 mg, 3,70 mmol, 1 éq.) et de Ni(dppp)Cl_2 (10 mg, 0,018 mmol, 0,005 éq.) dans 10 mL d'éther diéthylique. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant une journée. Après retour à T.A., le milieu réactionnel est hydrolysé avec une solution aqueuse de NH_4Cl saturée. Le produit est ensuite extrait par de l'éther diéthylique. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis concentrée. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole, 1/1, V/V) pour fournir 1,05 g de produit, soit un rendement brut de 93%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 6,85 (s, 2H, H_{thioph}) ; 2,44 (d, 4H, Thioph- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH, ^3J : 7 Hz) ; 1,5-0,8 (m, autres H et produit de couplage de Würtz)

EI m/z : 308 (60%, M^+) ; 210 (100%, $\text{M}-98$) ; 195 (28%, $\text{M}-113$) ; 111 (58%, $\text{M}-197$)

3,4-(2-éthylhexyl)-2-formylthiophène **29**



R = 2-éthylhexyle

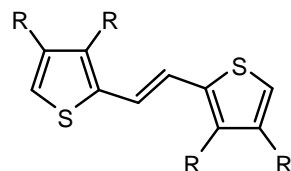
Huile brune
 $\text{C}_{21} \text{H}_{36} \text{O S}$
 $\text{M} = 336,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le thiophène **28** (1,05 g, 3,4 mmol, 1 éq.) est dilué dans 5 mL de 1,2-dichloroéthane puis du DMF (0,5 mL, 450 mg, 6,1 mmol, 1,8 éq.) et du POCl_3 (0,5 mL, 840 mg, 5,5 mmol, 1,6 éq.) sont introduits. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 heures. Après retour à T.A. et concentration, le résidu est repris au dichlorométhane et à l'eau puis le produit est extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole ; 1/1 ; V/V) pour fournir 1,08 g de produit soit un rendement de 95%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 9,91 (s, 1H, CHO) ; 7,31 (s, 1H, H_{thioph}) ; 2,81 (d, 2H, Thioph- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH, ^3J : 7 Hz) ; 2,46 (d, 2H, Thioph- $\underline{\text{CH}_2}$ -CH, ^3J : 7 Hz) ; 1,5-0,8 (m, autres H et produit de couplage de Würtz)

EI m/z : 225 (44%, $\text{M}-115$) ; 197 (100%, $\text{M}-139$)

(E)-1,2-bis[2-(3,4-(2-éthylhexyl)thiényl)]éthylène **30**



R = 2-éthylhexyle

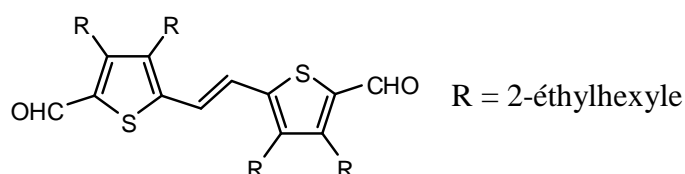
Solide jaune
 $\text{C}_{42} \text{H}_{72} \text{S}_2$
 $\text{M} = 641,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

10 mL de THF sont introduits dans un tricol préalablement purgé à l'azote. La solution est refroidie à 0°C puis 550 μL de TiCl_4 sont introduits goutte à goutte. 650 mg de zinc sont ensuite ajoutés lentement puis le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 15 minutes. Une solution du thiophénecarboxaldéhyde **29** (1,08 g, 3,2 mmol, 1 éq.) et de 450 μL

de pyridine dans 5 mL de THF est introduite et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. Après retour à T.A. le milieu réactionnel est versé dans 30 mL d'eau. Le produit est extrait au dichlorométhane et la phase organique est séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé puis le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/ éther de pétrole ; 1/1 ; V/V) pour fournir 770 mg du produit désiré, soit un rendement de 75%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 6,99 (s, 2H, Héthylénique) ; 6,70 (s, 2H, Hthioph) ; 2,52 (d, 4H, Thioph-CH₂, ³J : 7 Hz) ; 2,40 (d, 4H, Thioph-CH₂, ³J : 7 Hz) ; 1,29-0,84 (m, 60H)

(E)-1,2-bis[2-(3,4-(2-éthylhexyle)-5-formylthiényl)]éthylène 31

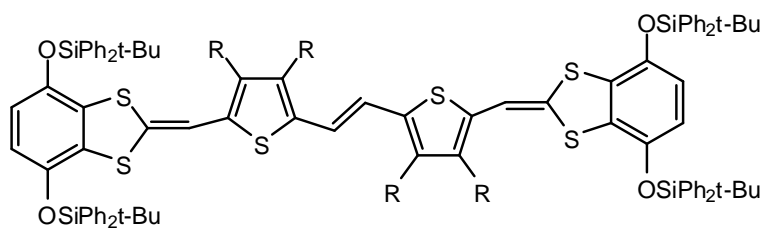


Solide jaune
C₄₄ H₇₂ O₂ S₂
M = 697,17 g.mol⁻¹

Le composé **30** (770 mg, 1,2 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 16 mL de 1,2-dichloroéthane puis du DMF (600 µL, 540 mg, 7,32 mmol, 6,1 éq.) et du POCl₃ (500 µL, 840 mg, 5,5 mmol, 4,6 éq.) sont introduits. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 h. Après retour à T.A. et concentration, le résidu est repris au dichlorométhane et à l'eau. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO₄. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole ; 1/1 ; V/V) pour fournir 740 mg de produit soit un rendement de 88%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 9,96 (m, 2H, CHO) ; 6,99 (s, 2H, Héthylénique) ; 2,80 (m, 4H) ; 2,54 (m, 4H) ; 1,31-0,88 (m, 60H)

Composé 32

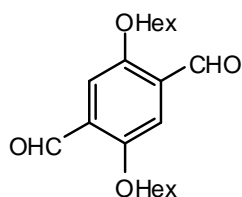


Solide orange
C₁₂₂ H₁₅₂ O₄ S₆ Si₄
M = 1987,24 g.mol⁻¹

Le composé **5a** (692 mg, 1 mmol, 1 éq.) est dissous dans 10 mL de THF puis du dialdéhyde **31** (340 mg, 0,5 mmol, 0,5 éq.) et 12 mL de triéthylphosphite sont additionnés. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 20h. Après retour à T.A., du méthanol est ajouté pour faire précipiter le produit. La solution est filtrée. Le gâteau est repris au dichlorométhane puis chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole ; 1/1 ; V/V) pour fournir 480 mg du produit désiré, soit un rendement de 48%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 7,64 (m, 16H) ; 7,39 (m, 8H) ; 7,34 (m, 16H) ; 5,78 (m, 2H) ; 2,42 (m, 8H) ; 1,13-0,85 (m, 120H)

Maldi/TOF (dithranol / dichlorométhane) m/z : 1987 (41%, MH⁺) ; 1314 (69%) ; 661 (100%)

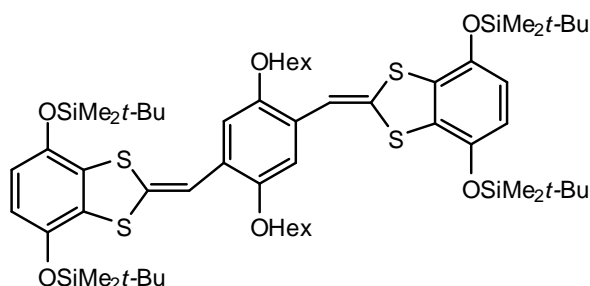
2,5-dihexyloxy-1,4-formylbenzène 33

Solide blanc

 $C_{20}H_{30}O_4$ $M = 334,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le 2,5-dihexyloxy-1,4-dibromobenzène⁸⁴ (3,5g, 8 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 90 mL d'éther diéthylique puis la solution est refroidie à 0°C. Une solution de BuLi à 2,5 M dans l'hexane (8,05 mL, 20 mmol, 2,5 éq.) est additionnée. Le milieu réactionnel est amené à T.A. sous agitation (30 minutes), puis porté à reflux. La température est descendue à 0°C pour ajouter du DMF (1,75 mL, 1,57 g, 21,35 mmol, 2,7 éq.) puis le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant une nuit. 20 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 20% sont additionnés puis la phase organique est lavée à l'eau et à la saumure. Après séchage sur MgSO₄, le résidu solide est recristallisé dans l'isopropanol pour fournir 1,39 g de produit, soit un rendement de 52%.

Les analyses RMN ¹H, IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.⁸⁵

Composé 34

Solide jaune

 $C_{58}H_{94}O_6S_4Si_4$ $M = 1127,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **5c** (222 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) est dissous dans 5 mL de toluène puis le composé **33** (84 mg, 0,25 mmol, 0,5 éq.) et 6 mL de triéthylphosphite sont additionnés. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 7h. Après retour à température ambiante du méthanol est ajouté pour faire précipiter le produit. La solution est filtrée. Le gâteau est repris au dichlorométhane puis chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 157 mg du produit désiré, soit un rendement de 56%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 7,08 (s, 1H, S₂-C=CH-C) ; 6,88 (s, 1H, C-CH=C-Ohex) ; 6,46 (d, 1H, Haro, ³Jaro : 8,61Hz) ; 6,44 (d, 1H, Haro, ³Jaro : 8,61 Hz) ; 4,00 (t, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O, ³J : 6,33 Hz) ; 1,83 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O) ; 1,49 (m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂) ; 1,38 (m, 4H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₂) ; 1,01 (s, 9H, ^tBu) ; 1,02 (s, 9H, ^tBu) ; 0,93 (t, 3H, CH₃-CH₂, ³J : 6,99 Hz) ; 0,23 (s, 6H, Si-CH₃) ; 0,21 (s, 6H, Si-CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 149,05 (C-O-Hex) ; 143,61 (Si-O-C=CH-) ; 143,35 (Si-O-C=CH-) ; 132,69 (S₂-C=CH) ; 128,67 (Si-O-C=CH-) ; 127,52 (Si-O-C=CH-) ; 124,16 (S₂-C=CH) ; 116,18 (Si-O-C=C-S) ; 115,77 (Si-O-C=C-S) ; 109,72 (C-CH=C-O) ; 109,04 (C-CH=C-

O); 69,15 (CH₂-CH₂-O); 31,65 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O); 29,48 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O); 25,99 (CH₃-CH₂-CH₂-CH₂); 25,68 (C-(CH₃)₃); 22,63 (CH₃-CH₂-CH₂); 18,13 (C-(CH₃)₃); 18,08 (C-(CH₃)₃); 14,06 (CH₃-CH₂); - 4,26 (Si-CH₃); - 4,28 (Si-CH₃)

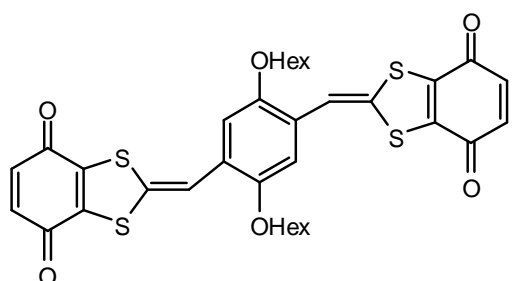
IR (KBr) cm⁻¹: 1473

Maldi/TOF (dithranol / dichlorométhane/ DMF) m/z : 126 (100%, M⁺)

Point de fusion °C: 210

A.E. : calculé : %C : 61,76 ; %H : 8,40
trouvé : %C : 60,98 ; %H : 8,28

Composé 35

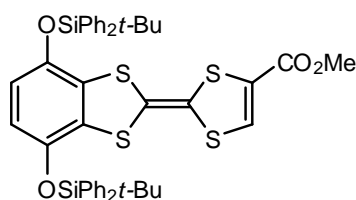


Solide noir bleuté
C₃₄ H₃₄ O₆ S₄
M = 666,89 g.mol⁻¹

Le composé **34** (225 mg, 0,2 mmol, 1 éq.) est dissous dans 12 mL de THF et 7 mL de méthanol. A 0°C, le fluorure de tétrabutylammonium (1M dans le THF) (900 µL, 0,9 mmol, 4,5 éq.) est additionné. Après 1h d'agitation à 0°C, de l'acide paratoluène sulfonique (335 mg, 1,76 mmol, 8,8 éq.) est introduit suivi 15 min plus tard par de la DDQ (91 mg, 0,4 mmol, 2 éq.). Après 30 min d'agitation à 0°C, le milieu réactionnel est filtré puis le gâteau est difficilement repris au dichlorométhane pour être filtré sur Florisil (acétone) pour fournir 63 mg du produit désiré, soit un rendement de 47%.

IR (KBr) cm⁻¹: 1627 (C=O)

Composé 36



Solide orange
C₄₀ H₄₄ O₄ S₄
M = 821,25 g.mol⁻¹

Le composé **3** (2,63 g, 3 mmol, 1 éq.) est dissous dans 80 mL de DMF puis du LiBr (4,8 g, 55 mmol, 18,5 éq.) est additionné. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 heures. Après retour à T.A., 30 mL de saumure sont introduits puis le produit est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à la saumure puis séchée sur MgSO₄ et concentrée. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 2,28 g de produit, soit un rendement de 92%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 7,62 (m, 8H) ; 7,39 (m, 4H) ; 7,32 (m, 9H) ; 5,76 (s, 2H) ; 3,85 (s, 3H, CO₂CH₃) ; 1,08 (s, 18H, *t*-Bu)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 159,41 ; 143,60 ; 143,53 ; 135,46 ; 135,38 ; 132,19 ; 132,12 ; 129,99 ; 128,20 ; 128,17 ; 127,95 ; 127,90 ; 127,87 ; 127,84 ; 127,79 ; 127,74 ; 127,73 ; 127,71 ; 115,96 ; 112,38 ; 110,59 ; 52,73 ; 26,57 ; 29,49 ; 19,43

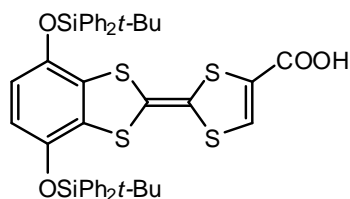
IR (KBr) cm⁻¹: 1716 ; 1472

Maldi/TOF (dithranol / dichlorométhane) m/z : 820 (100%, M⁺)

Point de fusion °C: 88

A.E. : calculé : %C : 64,35 ; %H : 5,40
trouvé : %C : 64,75 ; %H : 5,71

Composé 37



Solide noir
C₃₉ H₄₂ O₄ S₄
M = 807,22 g.mol⁻¹

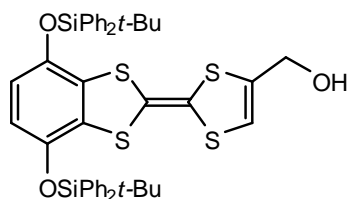
Le composé **36** (820 mg, 1 mmol, 1 éq.) est dissous dans 30 mL de THF puis de l'hydroxyde de lithium (240 mg, 10 mmol, 10 éq.) en solution dans 5 mL d'eau est ajouté. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 jours à température ambiante. Celui-ci est ensuite dilué par 30 mL d'éther diéthylique puis 20 mL d'acide chlorhydrique à 0,5 M sont additionnés. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée pour fournir 581 mg de produit désiré, soit un rendement de 72%.

RMN ¹H (DMSO, D₆) δ : 7,65 (m, 8H) ; 7,34 (m, 10H) ; 6,50 (s, 2H) ; 0,91 (s, 18H)

IR (KBr) cm⁻¹: 3340 ; 1470 ; 1426

Point de fusion °C: 62

A.E. : calculé : %C : 63,98 ; %H : 5,24
trouvé : %C : 63,06 ; %H : 6,22

Composé 38

Solide jaune
 $C_{39}H_{44}O_3S_4$
 $M = 793,24 \text{ g.mol}^{-1}$

Le composé **36** (410 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) est dissous dans 60 mL de dichlorométhane puis la solution est portée à -78°C . De l'hydruure de diisobutylaluminium (20% en masse) en solution dans l'hexane (2 mL, 1,4 g, 1,16 mmol, 2,2 éq.) est additionné goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité à -78°C pendant 3h puis 3mL d'une solution d'HCl 6M/ MeOH ; 1/1 ; V/V sont introduits. Après retour à T.A., la solution est diluée par 15 mL de dichlorométhane et ensuite lavée à l'HCl 1M puis à la saumure. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis le solvant est évaporé. Le résidu est chromatographié sur florisil (éluant : dichlorométhane puis gradient jusqu'à dichlorométhane/acétate d'éthyle ; 1/1 ; V/V) pour fournir 358 mg de produit désiré, soit un rendement de 90%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,62 (m, 8H) ; 7,39 (m, 4H) ; 7,31 (m, 8H) ; 6,28 (s, 1H) ; 5,74 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 4,45 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 1,83 (bosse, OH) ; 1,07 (s, 18H, ^tBu)

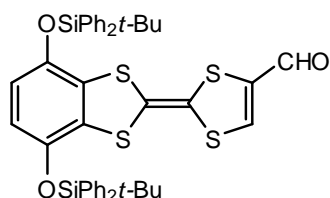
RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 143,55 ; 136,85 ; 135,45 ; 132,21 ; 130,02 ; 128,43 ; 128,39 ; 127,84 ; 115,84 ; 115,82 ; 115,26 ; 112,40 ; 110,18 ; 60,85 ; 26,55 ; 19,51

IR (KBr) cm^{-1} : 1717 ; 1472

EI m/z : 792 (100%, M^+)

Point de fusion $^\circ\text{C}$: 103

A.E. : calculé : %C : 65,11 ; %H : 5,59
trouvé : %C : 64,45 ; %H : 5,64

Composé 39

Solide rouge
 $C_{39}H_{42}O_3S_4$
 $M = 791,22 \text{ g.mol}^{-1}$

Le composé **38** (617 mg, 0,78 mmol, 1 éq.) est dissous dans 8 mL de dichlorométhane puis du Magtrieve (1,25 g, 15 mmol, 19 éq.) est introduit. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 6h. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est filtré puis le filtrat est concentré. Le résidu est ensuite chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 387 mg de produit désiré, soit un rendement de 63%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 9,52 (s, 1H, CHO) ; 7,62, (m, 8H, Haro) ; 7,49 (s, 1H, H_{TTF}) ; 7,33 (m, 4H, Haro) ; 7,32 (m, 8H, Haro) ; 5,77 (s, 2H, Haro) ; 1,07 (s, 18H, ^tBu)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 179, 86 ; 143,69 ; 143, 58 ; 135,43 ; 135,42 ; 132,11 ; 132,08 ; 130,10 ; 128,12 ; 127,87 ; 127,68 ; 116,13 ; 26,56 ; 19,51

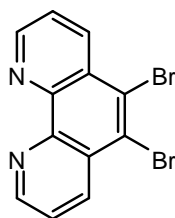
IR (KBr) cm^{-1} : 1667 (C=O)

Maldi/TOF (dithranol / dichlorométhane) m/z : 790 (100%, M^+)

Point de fusion: 75°C

A.E.: calculé : %C : 65,27 ; %H : 5,35
trouvé : %C : 65,22 ; %H : 5,33

5,6-Dibromo-1,10-phénanthroline 40

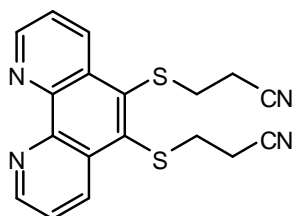


Solide blanc
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{Br}_2$
 $M = 338,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La 1,10-phénanthroline (1,8g, 10 mmol, 1 éq.) est introduite dans un Schlenk puis 17,5 ml d'oléum 20% et 1 mL de dibrome (3,2g, 20 mmol, 2 éq.) sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé (température du bain d'huile : 150°C) pendant 60h. Après retour à T.A. le milieu réactionnel est versé sur 400 g de glace puis une solution aqueuse d'ammoniaque à 25% est additionnée précautionneusement jusqu'à pH 3/4. La solution est ensuite filtrée sur Büchner. Le gâteau est repris au dichlorométhane puis après concentration le résidu est chromatographié sur gel d'alumine (éluant : dichlorométhane) pour fournir 2,1 g de produit soit un rendement de 62 %.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.⁹⁵

5,6-Bis(2-cyanoéthylthio)-1,10-phénanthroline 41



Solide beige
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}_2$
 $M = 350,46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **40** (500 mg, 1,48 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 15 mL de toluène distillé puis le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (500 mg, 0,43 mmol, 0,3 éq.) est additionné. Une solution de composé **44** (2,66 g, 12 mmol, 8 éq.) dans 25 mL de toluène distillé est alors ajoutée. Le milieu réactionnel est porté au reflux pendant 36h. Après retour à T.A., la solution est filtrée puis le gâteau est

rincé abondamment au dichlorométhane. Le filtrat est ensuite concentré puis le résidu est à nouveau filtré pour fournir 328 mg de produit, soit un rendement de 63%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 9,26 (dd, 2H, H2, ^4J aro : 1,5 Hz ; ^3J aro 4,5 Hz) ; 9,21 (dd, 2H, H4, ^4J aro : 1,5 Hz ; ^3J aro : 8,5 Hz) ; 7,78 (dd, 2H, H3, ^3J aro : 4,5 Hz ; ^3J aro : 8,5 Hz) ; 3,29 (t, 4H, S-CH₂-CH₂, ^3J : 7 Hz) ; 2,54 (t, 4H, CH₂-CH₂-CN, ^3J : 7 Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 151,7 (C2) ; 146,7 (C5) ; 138,5 (C12) ; 136,0 (C4) ; 130,2 (C11) ; 124,2 (C3) ; 117,8 (CH₂-CH₂-CN) ; 33,2 (CH₂-CH₂-CN) ; 18,5 (CH₂-CH₂-CN)

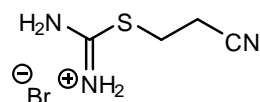
IR (KBr) cm^{-1} : 2244 (CN)

Maldi/TOF (dithranol / dichlorométhane) m/z : 373 ($\text{M}+\text{Na}^+$)

Point de fusion $^{\circ}\text{C}$: 172

A.E. : calculé : %C : 61,69 ; %H : 4,03 ; %N : 15,99
trouvé : %C : 58,41 ; %H : 4,17 ; %N : 15,01

Bromure de 2-(2cyanoéthyl)isothiuronium 42

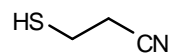


Solide blanc
 $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{N}_3 \text{S Br}$
 $M = 210,10 \text{ g. mol}^{-1}$

Le 3-bromopropionitrile (20g, 149 mmol, 1 éq.) et de la thiourée (15,33 g, 202 mmol, 1,36 éq.) sont mis en solution dans 20 mL d'eau puis la température est augmentée à 68°C sur 15 minutes. Après une 1h ½ d'agitation à 68°C, la température est élevée à 100°C puis après 3 h redescendue à 45°C à l'aide d'un bain de glace. Après retour à T.A., 15 mL d'acétone froid sont additionnés et la solution est placée une nuit au frigo. La solution est filtrée pour fournir 20,8 g de produit, soit un rendement de 67%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁰⁷

3-Mercaptopropanenitrile 43

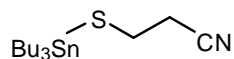


Huile incolore
 $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{N S}$
 $M = 87,14 \text{ g. mol}^{-1}$

Le sel **42** (20,8 g, 99 mmol, 1 éq.) est dissous dans 20 mL d'eau puis une solution de soude à 11,25 M (16 mL, 180 mmol, 1,8 éq.) est ajoutée goutte à goutte de façon à ne pas dépasser 25°C. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 45°C puis laissé sous agitation pendant 2 h. La température est alors rapidement abaissée à 20°C grâce à un bain de glace puis de l'acide sulfurique 6M est additionné jusqu'à pH 6 tout en maintenant une température inférieure à 25°C. 20 mL d'éther diéthylique sont additionnés puis la solution est laissée sous agitation pendant 10 minutes. Le produit est extrait à l'éther diéthylique puis la phase organique est séchée sur MgSO_4 et concentrée pour fournir 6,43 g de produit, soit un rendement de 75%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁰⁷

3-(Tributylstannylthio)propanenitrile 44

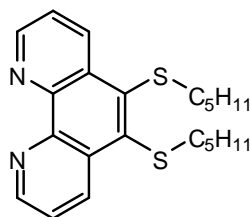


Solide incolore
 $\text{C}_{15} \text{H}_{31} \text{N S Sn}$
 $M = 376,19 \text{ g. mol}^{-1}$

Le composé **43** (6,43 g, 74 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 200 mL d'éther diéthylique. Du chlorure de tributylétain (20 mL, 24 g, 74 mmol, 2 éq.) est introduit goutte à goutte et le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 h. Le milieu réactionnel est ensuite filtré sur Büchner puis le filtrat est lavé par une solution aqueuse d'acide acétique 5%. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis concentrée pour fournir 23 g de produit, soit un rendement de 83%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁰⁷

5,6-Dipentylsulfanyl-1,10-phénanthroline 45



Solide blanc
 $\text{C}_{22} \text{H}_{28} \text{N}_2 \text{S}_2$
 $M = 384,60 \text{ g. mol}^{-1}$

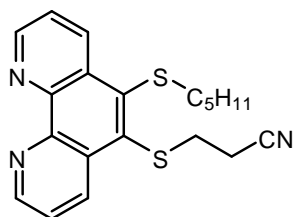
Le composé **41** (40 mg, 0,115 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 2 mL de DMF. La solution est portée à 0°C puis du *t*-BuOK (30 mg, 0,29 mmol, 2,5 éq.) est introduit. Après 15 min d'agitation à 0°C , la solution est limpide et du iodopentane (23 mg, 0,116 mmol, 1 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 1 h. La solution est reprise par de l'éther diéthylique puis largement lavée à l'eau puis à la saumure. Après addition d'une faible quantité de dichlorométhane, la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Le solvant est évaporé puis le résidu est chromatographié sur alumine (éluant : dichlorométhane). 25 mg d'une huile incolore qui cristallise au congélateur est récupérée, soit un rendement de 57%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 9,15 (m, 4H, Haro) ; 7,68 (dd, 2H, Haro, $^3\text{J}_{\text{aro}} : 4,5 \text{ Hz}$; $^3\text{J}_{\text{aro}} : 8,5 \text{ Hz}$) ; 2,91 (t, 4H, S- $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 , $^3\text{J} : 7,5 \text{ Hz}$) ; 1,51 (m, 4H, S- CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2) ; 1,34 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_2 - CH_3) ; 1,21 (m, 4H, CH_2 - $\underline{\text{CH}_2}$ - CH_3) ; 0,79 (t, CH_2 - $\underline{\text{CH}_3}$, $^3\text{J} : 7,5 \text{ Hz}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 150,63 ; 146,48 ; 140,02 ; 136,41 ; 130,42 ; 123,53 ; 38,05 ; 31,05 ; 29,45 ; 22,24 ; 15,29 ; 13,94

EI m/z : 384 (100%, M) ; 314 (49%, M-70) ; 244 (40%, M-140)

Point de fusion $^\circ\text{C}$: < 50

5-(2-Cyanoéthylsulfanyl)-6-pentylsulfanyl-1,10-phénanthroline 46

Solide blanc
 $C_{20}H_{21}N_3S_2$
 $M = 367,53 \text{ g. mol}^{-1}$

Le composé **41** (130 mg, 0,37 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 3 mL de DMF. La solution est portée à 0°C puis du *t*-BuOK (38 mg, 0,37 mmol, 1 éq.) est introduit. Après 15 min d'agitation à 0°C, la solution est limpide et du iodopentane (74 mg, 0,37 mmol, 1 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 1 h. La solution est chromatographiée sur alumine (éluant : dichlorométhane). Après évaporation du dichlorométhane, de l'éther diéthylique et de l'éther de pétrole sont ajoutés pour précipiter le produit. Après une nuit au réfrigérateur, 112 mg d'un solide blanc sont récupérés, soit un rendement de 82%.

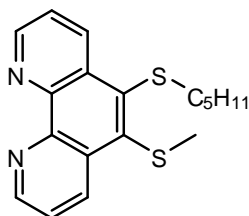
RMN 1H (CDCl₃) δ : 9,23 (m, 2H, Haro) ; 9,20 (m, 2H, Haro) ; 7,75 (m, 2H, Haro) ; 3,26 (t, 2H, 3J , 7 Hz) ; 2,98 (t, 2H, S-CH₂-CH₂, 3J : 7,5 Hz) ; 2,52 (t, 2H, 3J , 7 Hz) ; 1,55 (m, 2H, S-CH₂-CH₂-CH₂) ; 1,37 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃) ; 1,24 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃) ; 0,83 (t, 3H, CH₂-CH₃, 3J : 7,5 Hz)

RMN ^{13}C (CDCl₃) δ : 151,35 ; 151,15 ; 146,69 ; 146,52 ; 141,59 ; 137,05 ; 136,56 ; 135,93 ; 130,41 ; 130,36 ; 124,00 ; 123,81 ; 118,03 ; 38,43 ; 33,00 ; 31,02 ; 29,44 ; 22,25 ; 18,57 ; 13,97

IR (KBr) cm^{-1} : 2240 (CN)

EI m/z : 367 (100%, M⁺) ; 314 (49%, M-53) ; 244 (40%, M-123)

Point de fusion °C : 70

5-Méthylsulfanyl-6-pentylsulfanyl-1,10-phénanthroline 47

Solide blanc
 $C_{18}H_{20}N_2S_2$
 $M = 328,49 \text{ g. mol}^{-1}$

Le composé **46** (70 mg, 0,19 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 2 mL de DMF. La solution est portée à 0°C puis du *t*-BuOK (30 mg, 0,29 mmol, 1,5 éq.) est introduit. Après 15 min d'agitation à 0°C, la solution est limpide et l'iodométhane (27 mg, 0,19 mmol, 1 éq.) est ajouté. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 1 h. La solution est reprise par de l'éther diéthylique, largement lavée à l'eau puis à la saumure. Après addition d'une faible quantité de dichlorométhane, la phase organique est séchée sur MgSO₄. Le solvant est évaporé puis le

résidu est chromatographié sur alumine (éluant : dichlorométhane). 46 mg d'une huile incolore qui cristallise au congélateur sont récupérés, soit un rendement de 74%.

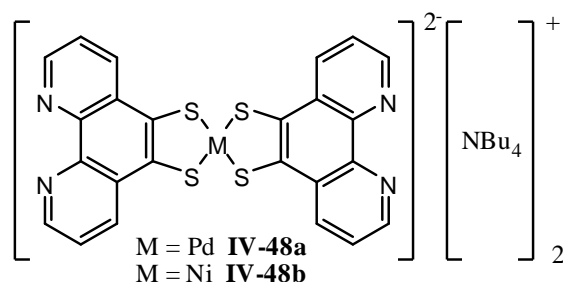
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 9,16 (m, 2H, Haro) ; 9,11 (m, 2H, Haro) ; 7,69 (m, 2H, Haro) ; 2,92 (t, 2H, S-CH₂-CH₂, ³J : 7,5 Hz) ; 2,46 (s, 3H, S-CH₃) ; 1,51 (m, 2H, S-CH₂-CH₂-CH₂) ; 1,33 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃) ; 1,21 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₃) ; 0,79 (t, CH₂-CH₃, ³J : 7,5 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃) δ : 150,73 ; 150,70 ; 146,64 ; 146,52 ; 141,16 ; 139,59 ; 136,43 ; 136,21 ; 130,41 ; 129,73 ; 123,67 ; 123,59 ; 38,13 ; 31,05 ; 29,52 ; 22,25 ; 20,87 ; 13,97

EI m/z : 329 (100%, MH⁺) ; 313 (11%, M-15) ; 258 (34%, M-70) ; 243 (14%, M-85)

Point de fusion °C : < 50

Composés 48

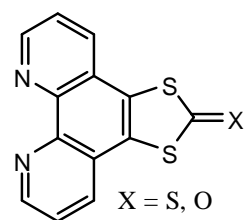


Solide marron
C₅₆ H₈₄ N₆ S₄ M
M (Pd) = 1075,99 g.mol⁻¹
M (Ni) = 1028,26 g.mol⁻¹

Le composé **41** (80,5 mg, 0,23 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 3 mL de DMF et 3 mL de méthanol. La solution est portée à 0°C puis du *t*-BuOK (80 mg, 0,77 mmol, 3,3 éq.) est introduit. Après 2 h d'agitation à 0°C, MCl₂, xH₂O dans 5 mL de méthanol est additionné (Ni : 33 mg (x = 6) ; Pd : 25 mg (x = 0), 0,14 mmol, 0,6 éq.). Le milieu réactionnel est agité à T.A. puis le bromure de tétrabutylammonium (110 mg, 0,34 mmol, 1,5 éq.) est introduit. La solution est décantée puis le produit est rincé à l'éther diéthylique, (Ni : 89 mg, rdt = 76 % ; Pd : 85 mg, rdt = 68%)

Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane, acétonitrile) m/z : Ni : 542 (M⁺), Pd : 590 (M⁺)

Composés 49



Solide blanc (one)
ou jaune pâle (thione)
C₁₃ H₆ N₂ S₂ X
M (one) = 270,33 g.mol⁻¹
M (thione) = 286,40 g.mol⁻¹

Le composé **41** (185 mg, 0,53 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 3 mL de DMF et 3 mL de méthanol. La solution est portée à 0°C puis le *t*-BuOK (165 mg, 1,59 mmol, 3 éq.) est

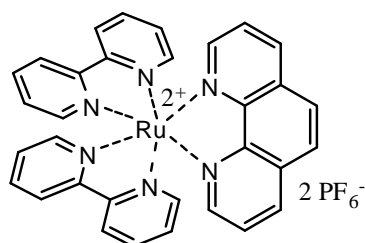
introduit. Après 2 h d'agitation à 0°C, le thiophosgène (41 μL , 0,53 mmol, 1 éq.) ou le phosgène (278 μL , 0,53 mmol, 1 éq.) est introduit. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant une nuit. La solution est ensuite filtrée (méthanol, éther). Le gâteau contient du produit désiré (thione : 105 mg, rdt = 69% ; one : 94 mg, rdt = 66%) mais son insolubilité limite les analyses et la purification.

IR (KBr) cm^{-1} : Thione: 1071 (C=S)
One: 1616 (C=O)

EI m/z : One : 270 (M) ; Thione : 285,8 (M)

Point de fusion $^{\circ}\text{C}$: Thione : 240
One : > 260

Hexafluorophosphate de *cis-bis*(2,2'-pyridine)-1,10-phénanthroline ruthénium (II) 51

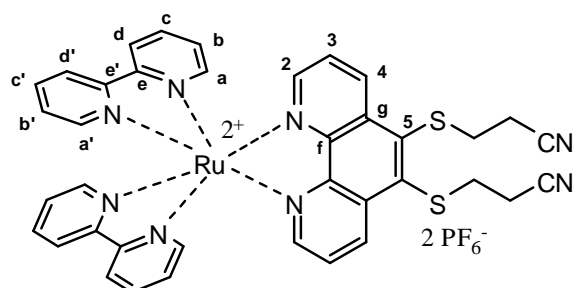


Solide orange
 $\text{C}_{32} \text{H}_{24} \text{N}_6 \text{Ru P}_2 \text{F}_{12}$
 $M = 883,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

La 1,10-phénanthroline (90 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) est dissoute dans 80 mL d'éthanol puis le composé **54** (243 mg, 0,5 mmol, 1 éq.) est introduit. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 48 h. Après retour à T.A. un excès d'une solution aqueuse de KPF_6 est ajouté. Le produit précipite et la solution est filtrée pour fournir 298 mg de produit, soit un rendement de 82%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹¹⁷

Hexafluorophosphate de *cis-bis*(2,2'-pyridine)-(1,10-phénanthroline-5,6-dicyanoéthylsulfanyl) ruthénium (II) 52



Solide orange
 $\text{C}_{38} \text{H}_{30} \text{N}_8 \text{S}_2 \text{Ru P}_2 \text{F}_{12}$
 $M = 1053,83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **41** (120 mg, 0,34 mmol, 1 éq.) est dissous dans 55 mL d'éthanol puis le complexe **54** (167 mg, 0,34 mmol, 1 éq.) est introduit. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 18h. Après retour à T.A., un excès d'une solution saturée (10 mL) de KPF_6 est ajouté, un précipité orange apparaît. Celui-ci est filtré pour fournir 240 mg de produit soit un rendement de 67%.

RMN ^1H (CD_3CN) δ : 9,24 (dd, 2H, H4, ^3J aro : 8 Hz ; ^4J aro : 1 Hz) ; 8,50 (d, 2H, ^3J aro : 8 Hz) et 8,46 (d, 2H, ^3J aro : 8 Hz) (Hd et Hd')* ; 8,12 (dd, 2H, H2, ^3J aro : 5 Hz ; ^4J aro : 1 Hz) ; 8,07 (ddd, 2H, ^3J : 8 Hz, ^3J : 7 Hz, ^4J : 1 Hz) et 7,97 (ddd, 2H, ^3J : 8 Hz, ^3J : 7 Hz, ^4J : 1 Hz) (Hc et Hc') ; 7,78 (m, 4H, H3 et Ha ou Ha') ; 7,49 (d, 2H, Ha ou Ha', ^3J aro : 5 Hz) ; 7,42 (ddd, 2H, ^3J = 7 Hz, ^3J = 5 Hz et ^4J = 1 Hz) et 7,19 (ddd, 2H, ^3J = 7 Hz, ^3J = 5 Hz et ^4J = 1 Hz) (Hb et Hb'),* ; 3,31 (t, 4H, S- CH_2 - CH_2 , ^3J : 7 Hz) ; 2,63 (t, 4H, CH_2 - CH_2 -CN, ^3J : 7 Hz)

* La réversibilité du couplage ^4J = 1 Hz intervenant entre les protons Hb, Hb' et Hd, Hd' d'une part, et les protons Hc, Hc' et Ha, Ha' d'autre part, n'est pas de façon surprenante observée sur le signal des protons Hd, Hd', Ha et Ha'.

RMN ^{13}C (CD_3CN) δ : 158,1 et 157,9 (Ce' et Ce) ; 154,2 (C2) ; 153,0 et 152,9 (Ca' et Ca) ; 149,3 (Cf) ; 141,9 (C5) ; 138,9 et 138,8 (Cc' et Cc) ; 137,7 (C4) ; 134,0 (Cg) ; 128,6 et 128,4 (Cb' et Cb) ; 127,6 (C3) ; 125,3 et 125,2 (Cd' et Cd) ; 119,6 (CH_2 - CH_2 -CN) ; 33,9 (CH_2 - CH_2 -CN) ; 19,5 (CH_2 - CH_2 -CN)

RMN ^{19}F (CD_3CN) δ : -70,64 ; -72,15

IR (KBr) cm^{-1} : 2251(CN)

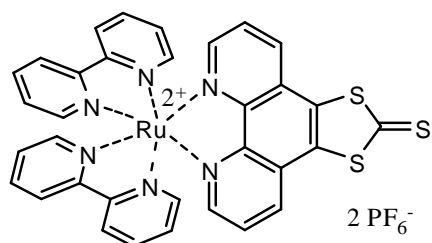
Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 909 ($[\text{M}-\text{PF}_6]^{+}$) ; 764 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{+}$)

ESI m/z : 382 ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$) ; 144,5 (PF_6^{-})

Point de fusion $^{\circ}\text{C}$: 166

A.E. : calculé : %C : 43,31 ; %H : 2,87 ; %N : 10,63
trouvé : %C : 40,88 ; %H : 2,89 ; %N : 10,11

Composé 53a



Solide orange
 $\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}_3\text{RuP}_2\text{F}_{12}$
 $M = 989,76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le complexe **52** (240 mg, 0,23 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 10 mL d'un mélange DMF/méthanol ; 1/1 ; V/V. La solution est portée à 0°C puis le *t*-BuOK (80 mg, 0,77 mmol, 3,3 éq.) est introduit. Après 2 h d'agitation à 0°C , du thiophosgène (16 μL , 0,25 mmol, 1,1 éq.) est introduit. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant une nuit. Le produit est alors précipité par ajout d'éther diéthylique. La solution est filtrée puis le solide est repris à l'acétonitrile pour être chromatographié sur alumine (éluant : acétonitrile/ H_2O / NH_4PF_6 aq. sat. ; 5/3/1 ; V/V/V). Après concentration, le résidu est repris par du dichlorométhane

contenant un minimum d'acétonitrile puis la solution est largement lavée à l'eau pour fournir 139 mg de produit, soit un rendement de 60%.

RMN ^1H (CD_3CN) δ : 8,52 (m, 4H), 8,38 (m, 2H) ; 8,14 (m, 2H) ; 8,08 (m, 2H) ; 8,01 (m, 2H) ; 7,77 (m, 4H) ; 7,55 (m, 2H) ; 7,44 (m, 2H) ; 7,24 (m, 2H)

IR (KBr) cm^{-1} : 1070(C=S)

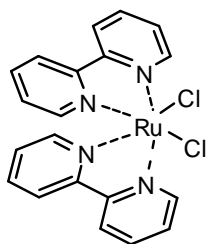
Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 845 (85%, $[\text{M}-\text{PF}_6^-]^+$) ; 700 (100%, $[\text{M}-2\text{PF}_6^-]^+$)

ESI m/z : 350 (100%, $[\text{M}-2\text{PF}_6^-]^{2+}$) ; 144,5 (100%, PF_6^-)

Point de fusion $^\circ\text{C}$: > 260

A.E. : calculé : %C : 40,05 ; %H : 2,24
trouvé : %C : 38,11 ; %H : 2,69

Chlorure de cis-bis(2,2'-bipyridine) de ruthénium (II) 54

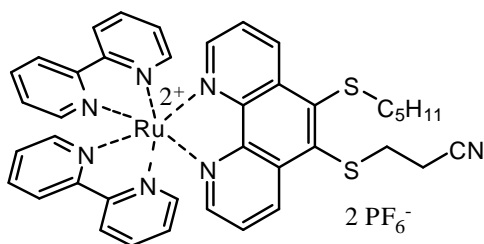


Solide noir
 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{RuCl}_2$
 $M = 484,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le trichlororuthénium (1,87g, 3,6 mmol, 1 éq.) est dissous dans 15 mL de DMF puis de la 2,2'-bipyridine (1,12 g, 7,2 mmol, 2 éq.) est additionnée. Le milieu réactionnel est alors porté à reflux pendant 8 h. Après retour à T.A., 30 mL d'acétone froide sont ajoutés puis la solution est placée une nuit au réfrigérateur. Celle-ci est filtrée sur Büchner pour fournir 1,17 g de produit, soit un rendement de 67%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹¹⁷

Hexafluorophosphate de cis-bis(2,2'-pyridine)-(1,10-phénanthroline-5-cyanoéthylsulfanyl-6-pentylsulfanyl) ruthénium (II) 55



Solide orange
 $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{N}_7\text{S}_2\text{RuP}_2\text{F}_{12}$
 $M = 1070,90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **52** (100 mg, 0,094 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 3 mL de DMF. La solution est portée à 0°C puis le *t*-BuOK (10 mg, 0,98 mmol, 1 éq.) est introduit. Après 30 min d'agitation à 0°C, la solution est limpide et de l'iodopentane (19 mg, 0,96 mmol, 1 éq.)

est ajouté. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 3 h. Le produit est précipité à l'éther diéthylique puis la solution est filtrée sur Büchner. Le gâteau est repris au dichlorométhane pour être chromatographié sur alumine (éluant : dichlorométhane /acétonitrile ; 5/1 ; V/V) pour fournir 73 mg de produit, soit un rendement de 73%.

RMN ^1H (CD_3CN) δ : 9,21 (m, 2H) ; 8,50 (m, 2H) ; 8,46 (m, 2H) ; 8,08 (m, 4H) ; 7,97 (m, 2H) ; 7,79 (m, 2H) ; 7,76 (m, 2H) ; 7,49 (m, 2H) ; 7,42 (m, 2H) ; 7,19 (m, 2H) ; 3,29 (t, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$, ^3J : 6,5 Hz) ; 3,05 (t, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, ^3J : 7,5 Hz) ; 2,61 (t, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$, ^3J : 6,5 Hz) ; 1,56 (m, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ; 1,36 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ; 1,22 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) ; 0,78 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

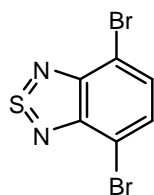
RMN ^{13}C (CD_3CN) δ : 157,16 ; 156,95 ; 153,06 ; 152,80 ; 152,02 ; 151,97 ; 151,92 ; 148,33 ; 148,15 ; 143,33 ; 139,52 ; 137,93 ; 137,81 ; 137,03 ; 136,67 ; 132,99 ; 132,84 ; 127,60 ; 127,40 ; 126,54 ; 124,315 ; 124,23 ; 118,78 ; 30,08 ; 32, 76 ; 30,55 ; 29,14 ; 21,91 ; 18,52 ; 13,23

RMN ^{19}F (CD_3CN) δ : -72,65 ; -74,15

Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 927 (74%, M- PF_6^-) ; 782 (100%, M-2 PF_6^-)

Point de fusion $^\circ\text{C}$: 155

4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole 57

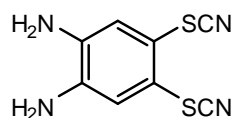


Solide blanc
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{SBr}_2$
 $M = 293,97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le 2,1,3-benzothiadiazole (1 g, 7,35 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 15 mL d'HBr aqueux à 48% puis une solution de dibrome (1,2 mL, 3,6 g, 22,5 mmol, 3 éq.) dans 10 mL d'HBr est additionnée lentement. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 4 h. Après retour à T.A. une solution de NaHSO_3 est ajoutée lentement pour éliminer l'excès de dibrome puis la solution est filtrée sur Büchner et le gâteau est rincé à l'eau puis à l'éther diéthylique froid pour fournir 2,05 g de produit, soit un rendement de 95%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁴¹

4,5-Dithiocyanatobenzène-1,2-diamine **58**

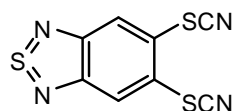


Solide orange
 $C_8 H_6 N_4 S_2$
 $M = 222,29 \text{ g.mol}^{-1}$

L'orthophénylène diamine (5 g, 46,3 mmol, 1 éq.) est dissoute dans 250 mL de méthanol puis du thiocyanate de potassium (18,05 g, 186 mmol, 4 éq.) est introduit. La solution est portée à -78°C puis une solution de dibrome (4,8 mL, 14,4 g, 90 mmol, 1,94 éq.) dans 50 mL de méthanol est introduite goutte à goutte (sur 1h30). Le milieu réactionnel est ramené à T.A. puis versé sur 500 mL d'eau. La solution est filtrée puis de l'ammoniaque à 25 % est additionnée au filtrat jusqu'à pH basique. La nouvelle solution est filtrée puis le gâteau est lavé à l'eau et repris à l'acétate d'éthyle. Après filtration sur gel de silice (éluant : acétate d'éthyle), le solvant est évaporé pour fournir 5,43 g de produit, soit un rendement de 53%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁴⁶

5,6-Dithiocyanato-2,1,3-benzothiadiazole **59**

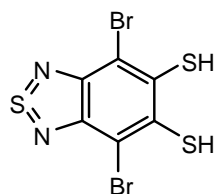


Solide jaune
 $C_8 H_2 N_4 S_3$
 $M = 250,32 \text{ g.mol}^{-1}$

Le composé **58** (2,22 g, 10 mmol, 1 éq.) est dissous dans 75 mL de toluène puis du chlorure de thionyle (2,4 mL, 3,94 g, 33 mmol, 3,3 éq.) et 3 gouttes de pyridine sont ajoutés. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 1 h. Après retour à T.A., 5 mL d'éthanol sont additionnés puis la solution est filtrée. Le filtrat est concentré pour fournir 2,12 g de produit, soit un rendement de 85%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁴⁶

4,7-Dibromo-5,6-dithiolo-2,1,3-benzothiadiazole **60**



Solide orange
 $C_6 H_2 N_2 S_3 Br_2$
 $M = 358,10 \text{ g.mol}^{-1}$

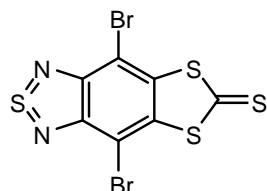
Le composé **59** (1g, 4 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 9 mL d'HBr (48% aq.). Une solution de 5 ml de dibrome (16 g, 100 mmol, 25 éq.) dans 20 mL d'HBr (48% aq.) est additionnée lentement (sur 1 h 30) puis le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 36 h. Après retour à température ambiante, un excès d'une solution aqueuse de NaHSO_3 est additionné avec précaution pour éliminer l'excès de dibrome. La solution est filtrée puis le gâteau est lavé à l'eau et à l'éther diéthylique froid. 1,25 g de produit sont récupérés soit un rendement de 84%.

RMN ¹H (DMSO) δ: 3,64 (s, 2H)

EI m/z : 358 (53%, M⁺) ; 356 (100%) ; 354 (54%)

Point de fusion °C: > 260

4,7-Dibromo-5,6-(1',3'-dithiol-2'-thione)-2,1,3-benzothiadiazole 61



Solide orange
C₇ N₂ S₄ Br₂
M= 400,16 g.mol⁻¹

Le composé **60** (1,07 g, 3 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 25 mL d'un mélange DMF/méthanol ; 2/3 ; V/V puis du *t*-BuOK (860 mg, 8,3 mmol, 2,8 éq.) est additionné. Après 1 h d'agitation à température ambiante, du thiophosgène (250 μL, 3,9 mmol, 1,3 éq.) est introduit. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante puis celui-ci est filtré pour fournir 598 mg de produit, soit un rendement de 50%.

IR (KBr) cm⁻¹: 1142 (C=S)

EI m/z : 401 (56%, M⁺); 400 (100%); 398 (57%)

Point de fusion °C: > 260

4,7-Cis(3,3-diéthoxyprop-1-ynyl)-2,1,3-benzothiadiazole 62



Solide blanc
C₂₀ H₂₄ N₂ O₄ S
M= 388,48 g.mol⁻¹

Le composé **57** (294 mg, 1 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 6 mL de triéthylamine puis de l'iodure de cuivre (I) (10 mg, 0,05 mmol, 0,05 éq.), du chlorure de *cis-bis* triphénylphosphine de palladium (II) (15 mg, 0,02 mmol, 0,02 éq.) et de la 3,3-diéthoxyprop-1-yne (265 mg, 2,1 mmol, 2,1 éq.) sont introduits. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 15 h. Après retour à température ambiante la triéthylamine est évaporée puis le résidu est repris à l'éther diéthylique et filtré sur Hyflo puis le filtrat est lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis évaporée. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour fournir 230 mg de produit, soit un rendement de 59%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 7,72 (s, 2H, CH_{ar}O) ; 5,63 (s, 2H, O-CH-O) ; 3,89 (dq, 4H, CH₃-CH₂-O, ²J : 9,5 Hz, ³J : 7 Hz) ; 3,72 (dq, 4H, CH₃-CH₂-O, ²J : 9,5 Hz, ³J : 7 Hz) ; 1,30 (t, 12H, CH₃-CH₂-O, ³J : 7 Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 154,18 (N-C=C-C) ; 132,89 (N-C=C-C) ; 116,51 (N-C=C-C) ; 92,41 ((Ph-CC-CH-)) ; 91,75 (C-CH-(OEt) $_2$) ; 80,49 (Ph-CC-CH) ; 61,22 (CH_3 -CH $_2$ -O) ; 15,13 (CH $_3$ -CH $_2$ -O)

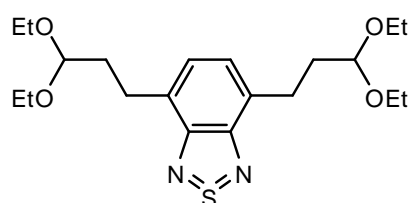
IR (KBr) cm^{-1} : 2874 ; 2932 ; 2897 ; 1361 ; 1326

EI m/z : 388 (19%, M^+) ; 343 (100%, M-45)

Point de fusion $^\circ\text{C}$: 88

A.E. : calculé : %C : 61,83 ; %H : 6,23 ; %O : 16,47
trouvé : %C : 61,75 ; %H : 6,41 ; %N : 16,52

4,7-cis(3,3-diéthoxypropyl)-2,1,3-benzothiadiazole 63



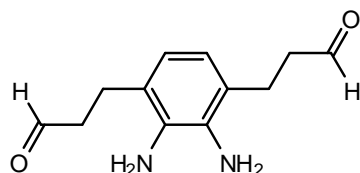
Solide blanc
 $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$
 $M = 396,54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A) Le composé **62** (180 mg, 0,46 mmol, 1 éq.) est dissous dans 5 mL d'acétate d'éthyle puis le Palladium empoisonné par du plomb et du carbonate de calcium (300 mg, 3 mmol, 6,5 éq.) est introduit. L'enceinte réactionnelle est purgée à l'azote puis saturée de dihydrogène. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. La solution est filtrée sur Hyflo puis le filtrat est évaporé pour fournir 181 mg du produit désiré, soit un rendement quantitatif.

B) Le composé **57** (294 mg, 1 mmol, 1 éq.) est dissous dans 10 mL de THF puis du palladium diacétate (70 mg, 0,31 mmol, 0,31 éq.), du carbonate de potassium (1,1 g, 8 mmol, 8 éq.), du diphénylphosphinoferrrocène (97%) (195 mg, 0,34 mmol, 0,34 éq.) et de l'eau (150 μL , 150 mg, 8,33 mmol, 8,33 éq.) sont additionnés. Une solution mise préalablement une nuit sous agitation contenant du 9-borabicyclononane à 0,5 M dans le THF (7,5 mL, 3,25 mmol, 3,25 éq.) et de l'acroléine acétal de diéthyle à 90% (351 mg, 3 mmol, 3 éq.) est ajoutée lentement. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 4 h. Après retour à température ambiante, 20 mL d'eau sont ajoutés puis le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 puis les solvants sont évaporés. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane puis dichlorométhane/ acétate d'éthyle ; 1/1 ; V/V) 368 mg de produit sont récupérés, soit un rendement de 93%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 7,27 (s, 2H, CH aro) ; 4,58 (t, 2H, O-CH-O, $^3\text{J} : 6 \text{ Hz}$) ; 3,68 (dq, 4H, CH_3 -CH $_2$ -O, $^2\text{J} : 7 \text{ Hz}$, $^3\text{J} : 9 \text{ Hz}$) ; 3,52 (dq, 4H, CH_3 -CH $_2$ -O, $^2\text{J} : 9 \text{ Hz}$, $^3\text{J} : 7 \text{ Hz}$) ; 3,15 (t, 4H, Ph-CH $_2$ -CH $_2$ -CH, $^3\text{J} : 8 \text{ Hz}$) ; 2,13 (m, 4H, Ph-CH $_2$ -CH $_2$ -CH) ; 1,21 (t, 12H, CH $_3$ -CH $_2$ -O, $^3\text{J} : 7 \text{ Hz}$)

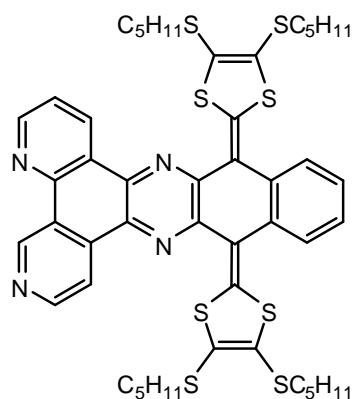
EI m/z : 351 (100%, M-45)

2,3-Diamino-1,4-dipropanal-benzène 64

Solide blanc
 $C_{12}H_{16}N_2O_2$
 $M = 220,27 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **63** (250 mg, 0,63 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 7 mL d'acide acétique et 3 mL d'eau. Le milieu réactionnel est porté à 60°C puis du zinc (500 mg, 7,6 mmol, 12 éq.) est ajouté et la température est élevée à 70°C. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 3 h puis celui-ci est filtré à chaud. Après retour à T.A., la soude est ajoutée jusqu'à pH neutre. Le produit est extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée. L'analyse en spectrométrie de masse par impact électronique démontre la présence du composé **64** mais également du produit de double condensation cyclisante. L'isolement du produit ne présente donc que peu d'intérêt et la suite de la séquence sera réalisée sans plus de purification.

El m/z : 220 (100%, M^+) ; 185 (43%, Mcyclisé + H^+)

TTFétendu-dpq 65

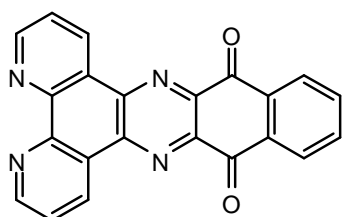
Solide bordeaux
 $C_{48}H_{54}N_4S_8$
 $M = 943,49 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **75** (416 mg, 1 mmol, 10 éq.) est mis en solution dans 15 mL de THF anhydre, à -78 °C et sous atmosphère d'azote, puis le *n*-BuLi (0,44 mL, 1,1 mmol, 10 éq.) en solution dans l'hexane (2,5 mol.L⁻¹) est ajouté goutte à goutte. Après 15 min d'agitation à -78°C, on ajoute par petites fractions à l'état solide le composé **66** (36,2 mg, 0,1 mmol, 1 éq.). Après retour à T.A., le milieu réactionnel est agité 24 h. Après addition de méthanol, le solvant est ensuite concentré sous pression réduite. Une première purification est réalisée par chromatographie sur alumine désactivée (éluant : dichlorométhane pour éliminer $TTF(SC_5H_{11})_4$ puis dichlorométhane/acétate d'éthyle ; 4/1 ; V/V). Une seconde chromatographie réalisée sur alumine désactivée (éluant : dichlorométhane/acétate d'éthyle ; 4/1 ; V/V) fournit 35 mg de TTFétendu, soit un rendement de 37%. Le produit est isolé sous forme de poudre de couleur bordeaux après précipitation dans un mélange dichlorométhane / éther de pétrole.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 9,27 (m, 2H) ; 9,22 (m, 2H) ; 7,94 (m, 2H) ; 7,73 (m, 2H) ; 7,43 (m, 2H) ; 2,83 (t, 4H, ^3J : 7,5 Hz) ; 2,79 (t, 4H, ^3J : 7,5 Hz) ; 1,59 (m, 8H) ; 1,29 (m, 16H) ; 0,87 (t, 6H, ^3J : 7 Hz) ; 0,77 (t, 6H, ^3J : 7 Hz)

Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 942,5 (100%, M^+)

Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-benzo[3,4]-phenazine-11,16-quinone (Nqphen) 66

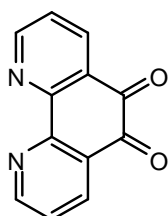


Solide jaune pâle
 $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
 $M = 362,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **67** (210 mg, 1 mmol, 1 éq.) et la 2,3-diamino naphthoquinone (188 mg, 1 mmol, 1 éq.) sont mis en solution dans 15 mL d'éthanol anhydre, puis le milieu réactionnel est porté à reflux sous atmosphère d'azote pendant 24 h. La solution devenue verte est refroidie. Le précipité est filtré sur Büchner, rincé par de l'éthanol jusqu'à l'obtention d'une solution limpide puis par de l'éther diéthylique, pour fournir 293 mg d'une poudre verte, soit un rendement de 81%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁶⁰

1,10-Phénanthroline-5,6-dione 67

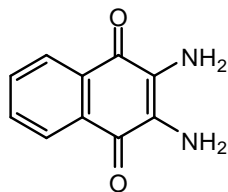


Solide jaune
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$
 $M = 210,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'acide sulfurique concentré (40 mL, 0,75 mol, 71 éq.) est ajouté goutte à goutte à un mélange de 1,10-phénanthroline (2,10 g; 10,6 mmol, 1 éq.) et de KBr (11,89 g ; 99,6 mmol, 9,4 éq.) refroidi à 0°C. 20 mL de HNO_3 concentré sont ensuite ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est chauffé à 85°C sous vive agitation pendant 4 h. Après refroidissement, la solution est versée dans 500 mL de glace. La solution est neutralisée à pH = 7-8 par addition de NaHCO_3 solide. Le produit est extrait par du dichlorométhane (3x200 mL) puis les extraits organiques sont lavés par 200 mL d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis concentrée. Le solide obtenu est repris dans un minimum de méthanol puis est placé une nuit au congélateur. Le résidu est repris par du dichlorométhane puis précipité par addition de méthanol (20 mL) et placé au réfrigérateur pendant une nuit. Après filtration, on obtient 0,89 g d'une poudre jaune, soit un rendement de 40%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁰¹

2,3-Diaminonaphtoquinone 68

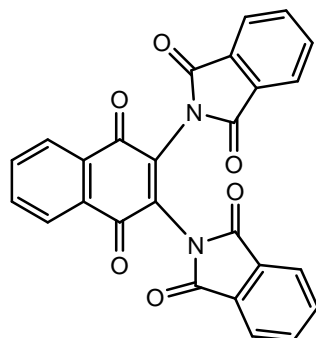


Solide violet
 $C_{10}H_8N_2O_2$
 $M = 188,18 \text{ g.mol}^{-1}$

Le composé **69** (2,24 g, 5 mmol, 1 éq.) est mis en suspension dans 150 mL d'eau. 20 mL d'une solution d'hydrazine monohydrate à 64% sont ensuite ajoutés. Le milieu réactionnel est agité pendant 15 min à température ambiante puis chauffé à 65-70°C pendant 3h. La solution devient violette. Après retour à T.A., le produit est filtré sur fritté, rincé par de l'eau puis de l'éther de pétrole. Le produit est séché sous vide pour fournir 0,88 g d'une poudre violette, soit un rendement de 94%.

Les analyses RMN 1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁶¹

2,3-Diphthalimidonaphtoquinone 69

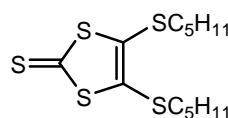


Solide jaune
 $C_{26}H_{12}N_2O_6$
 $M = 448,38 \text{ g.mol}^{-1}$

Le 2,3-dichloronaphtoquinone (4,54 g, 0,02 mol, 1 éq.) est mis en solution dans 100 mL d'acétonitrile anhydre, puis le phtalimide de potassium (15,54 g, 0,084 mol, 4,2 éq.) finement pulvérisé et séché sous vide à 110°C est additionné. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 3h. Après filtration à chaud sur Büchner, le gâteau est rincé par de l'acétonitrile froid (200 mL), puis successivement par de l'eau (200 mL) et du méthanol (200 mL). Le produit est séché sous vide à 50°C pour fournir 8,02 g de poudre jaune, soit un rendement de 90%.

Les analyses RMN 1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁶¹

4,5-Bis(pentylsulfanyl)-2-thio-1,3-dithiole 71

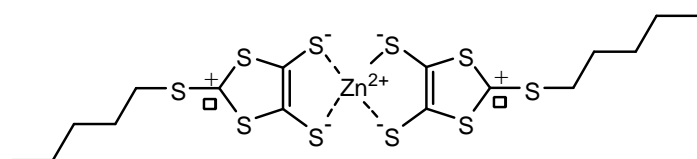


Huile rouge
 $C_{13}H_{22}S_5$
 $M = 338,64 \text{ g.mol}^{-1}$

Le zincate (10,0 g, 13,9 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 80 mL d'acétonitrile anhydre puis l'iodure de pentyle (8,0 mL, 61,3 mmol, 4,4 éq.) est additionné selon un goutte à goutte assez rapide, puis le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 1 h. Le précipité est ensuite éliminé par filtration sur célite et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole ; 1/3 ; V/V) pour fournir 8,75 g d'une huile rouge, soit un rendement de 93%. La chromatographie est poursuivie avec comme éluant du dichlorométhane. Une fraction de couleur bleue est isolée qui fournit 49 mg d'une poudre bleu-violet, correspondant au composé **76**.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁶⁹

Composé 76



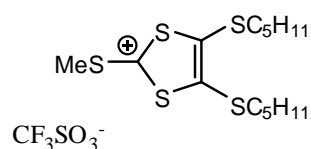
Solide violet
 $\text{C}_{16} \text{H}_{22} \text{S}_{10} \text{Zn}$
 $M = 600,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 3,19 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 3H) ; 1,80 (quint, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 2H) ; 1,42 (m, 2H) ; 1,37 (sext, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 2H) ; 0,92 (t, $J = 7,5 \text{ Hz}$, 3H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 13,8 (CH_3) ; 22,0 (CH_2CH_3) ; 28,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ; 30,6 (SCH_2CH_2) ; 40,2 (SCH_2) ; 158,5 ($\text{C}=\text{C}$) ; 168,1 ($^+\text{CS}_3$)

Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 600 (M^+)

Trifluorométhanesulfonate de 4,5-bis(pentylsulfanyl)-2-méthylsulfanyl-1,3-dithiolylium 72

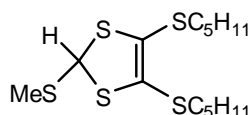


Cristaux jaunes
 $\text{C}_{15} \text{H}_{25} \text{O}_3 \text{S}_6 \text{F}_3$
 $M = 502,74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **71** (10,61 g, 31,3 mmol, 1 éq.) est dissous dans 34 mL de dichlorométhane puis l'agent méthylant $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ (3,61 mL, 32,9 mmol, 1,05 éq.) est additionné. Après 5h d'agitation, la solution est évaporée, pour fournir 15,75 g de cristaux jaunes après recristallisation dans un mélange dichlorométhane/éther de pétrole, soit un rendement de 97%.

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 3,32 (s, 3H, CH_3S) ; 3,27 (t, 4H, CH_2S , $^3J = 7 \text{ Hz}$) ; 1,77 (qu, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, $^3J = 7 \text{ Hz}$) ; 1,20-1,55 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 0,89 (t, 6H, CH_3CH_2 , $^3J = 7 \text{ Hz}$)

RMN ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) δ : 133,64 ($\text{C}=\text{C}$) ; 38,54 (CH_2S) ; 31,35 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 30,01 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 23,69 (CH_3S) ; 22,88 (CH_3CH_2) ; 14,32 (CH_3CH_2) ; ($\text{C}-\text{SCH}_3$ non détecté)

4,5-Bis(pentylsulfanyl)-2-méthylsulfanyl-2-yl-1,3-dithiole 73

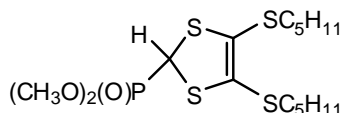
Huile orange
 $C_{14} H_{26} S_5$
 $M = 354,68 \text{ g.mol}^{-1}$

Le sel **72** (15,24 g, 30,3 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 100 mL d'acétonitrile distillé, puis 45 mL d'isopropanol distillé sont introduits à 0°C. Le NaBH_4 (1,20 g, 31,72 mmol, 1,05 éq.) est ensuite ajouté par petites fractions. Après 2h d'agitation à T.A., la solution est concentrée sous pression réduite. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole ; 1/4 ; V/V) pour fournir 10,5 g d'une huile orange, soit un rendement de 98 %.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 5,74 (s, 1H, CH) ; 2,96 (ddd, 2H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{S}$, $^2\text{J} = 13,5 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 8,0 \text{ Hz}$ et $^3\text{J} = 6,4 \text{ Hz}$) ; 2,70 (ddd, 2H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{S}$, $^2\text{J} = 13,5 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$ et $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$) ; 2,25 (s, 3H, CH_3S) ; 1,60-1,80 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 1,20-1,55 (m, 8H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 0,90 (t, 6H, CH_3CH_2 , $^3\text{J} = 7 \text{ Hz}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 125,03 (C=C) ; 57,23 (CH) ; 36,25 (CH_2S) ; 30,76 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) ; 29,58 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 22,26 (CH_3CH_2) ; 13,97 (CH_3CH_2) ; 13,75 (CH_3S)

E.I. (m/z) 354 (M^+ , 11) ; 3075 (100) ; 237 (18) ; 167 (21) ; 127 (18)

4,5-Bis(pentylsulfanyl)-2-diméthoxyphosphoryl-2-yl-1,3-dithiole 75

Solide orange
 $C_{15} H_{29} O_3 S_4 P$
 $M = 416,62 \text{ g.mol}^{-1}$

Le composé **73** (8,92 g, 25,1 mmol, 1 éq.) est mis en solution dans 15 mL d'anhydride acétique, puis le $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ à 54% (4,1 mL, 30,2 mmol, 1,2 éq.) est additionné goutte à goutte à 0°C. Après 1h d'agitation à température ambiante, 100 mL d'éther de pétrole sont additionnés et le mélange est placé au réfrigérateur pendant une nuit. La fraction décantée correspondant au sel de dithiolium **74** est diluée par 130 mL d'acétonitrile anhydre puis le $\text{P}(\text{OMe})_3$ (3,5 mL, 29,6 mmol, 1,2 éq.) et le NaI (4,1 g 27,35 mmol, 1,1 éq.) sont additionnés. L'agitation est maintenue pendant 4h sous atmosphère d'argon. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 200 mL de dichlorométhane, puis la solution est lavée par de l'eau (2x50 mL) et séchée sur MgSO_4 avant d'être concentrée sous pression réduite. L'huile brune obtenue est chromatographiée sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle ; 3/2 ; V/V) puis cristallisée par trituration à froid dans une solution d'acétate d'éthyle et d'éther de pétrole pour fournir 4,86 g de cristaux blancs, soit un rendement de 47%.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 4,74 (d, 1H, CH, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 5,5 \text{ Hz}$) ; 3,87 (d, 6H, CH_3O , $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 10,5 \text{ Hz}$) ; 2,88 (ddd, 2H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{S}$, $^2\text{J} = 13 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$ et $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$) ; 2,75 (ddd, 2H, $\text{CH}_a\text{H}_b\text{S}$, $^2\text{J} = 13 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 7 \text{ Hz}$ et $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$),

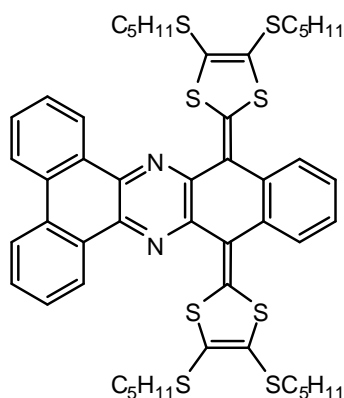
1,60-1,80 (m, 4H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 1,25-1,50 (m, 8H, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$),
0,91 (t, 6H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$, $^3\text{J} = 7 \text{ Hz}$)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 125,27 (C=C) ; 54,36 (d, CH_3O , $^2\text{J} = 7 \text{ Hz}$) ; 41,00 (d, CH-P , $^1\text{J} = 160 \text{ Hz}$) ; 36,01 (CH_2S) ; 30,48 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$) ; 29,22 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{S}$) ; 22,00 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$) ; 13,76 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2$)

E.I. (m/z): 416 (M^+ , 22) ; 307 (100) ; 237 (19) ; 167 (19) ; 43 (42)

A. E.: M = 416.07 % calculé : C : 43.24 ; H : 7.02 ; O : 11.52 ; P : 7.43 ; S : 30.79 ; %
trouvé : C : 43.36 ; H : 6.81 ; S : 30.92

TTFétendu - dbq 78



Solide rouge
 $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{S}_6$
M = 941,51 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

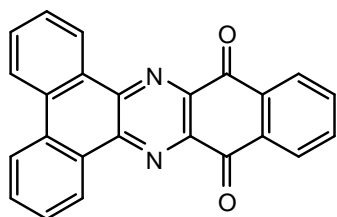
Le composé **75** (500 mg, 1,2 mmol, 6 éq.) est mis en solution dans 20 mL de THF anhydre, puis le *n*-BuLi en solution dans l'hexane ($2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (0,5 mL, 1,25 mmol, 6,25 éq.) est ajouté goutte à goutte à -78°C et sous atmosphère d'azote. Après 15 min d'agitation à -78°C , le composé **79** (72 mg, 0,2 mmol, 1 éq.) est ajouté par petites fractions à l'état solide. Après avoir laissé la température remonter progressivement, le milieu réactionnel est agité 24 h à température ambiante. Après addition de méthanol, le solvant est concentré sous pression réduite puis le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : éther de pétrole / dichlorométhane ; 4/1 ; V/V) pour fournir 105 mg de TTFétendu, soit un rendement de 57%. Le produit est isolé sous forme de cristaux rouges après cristallisation dans un mélange éther / éther de pétrole.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 9,34 (m, 2H) ; 8,68 (m, 2H) ; 7,92 (m, 2H) ; 7,78 (m, 4H) ; 7,40 (m, 2H) ; 2,89 (t, $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$, 4H) ; 2,83 (t, $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$, 4H) ; 1,63 (m, 8H) ; 1,39-1,30 (m, 12H) ; 1,22 (m, 4H) ; 0,87 (t, $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$, 6H) ; 0,79 (t, $^3\text{J} = 7,5 \text{ Hz}$, 6H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ : 144,4 ; 141,1 ; 135,8 ; 132,1 ; 131,6 ; 131,0 ; 130,2 ; 128,6 ; 127,6 ; 126,7 ; 126,0 ; 125,9 ; 124,0 ; 122,8 ; 119,3 ; 36,7 ; 36,0 ; 30,8 ; 30,7 ; 29,7 ; 29,4 ; 22,3 ; 22,2 ; 14,1 ; 14,0

Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 941 (100%, M^+)

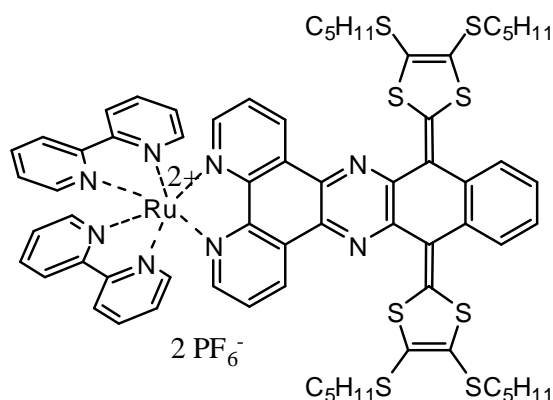
Dibenzo[3,2-*a*:2',3'-*c*]-benzo[3,4]-phenazine-11,16-quinone **79**



Solide jaune/vert
 $C_{24}H_{12}N_2O_2$
 $M = 360,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le phénanthrène-9,10-quinone commercial (208 mg, 1 mmol, 1 éq.) et le 2,3-diamino-1,4-naphtoquinone **68** (188 mg, 1 mmol, 1 éq.) sont mis en solution dans 15 mL d'éthanol anhydre, puis le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 3 h sous atmosphère d'azote. Le précipité vert formé est filtré, rincé par de l'éthanol puis de l'éther jusqu'à l'obtention d'un filtrat limpide pour fournir 317 mg de poudre verte, soit un rendement de 88%.

TTFétendu – dpq complexé **80**



Solide jaune/vert
 $C_{24}H_{12}N_2O_2$
 $M = 360,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **75** (416 mg, 1 mmol, 10 éq.) est mis en solution dans 20 mL de THF anhydre, à -78°C et sous atmosphère d'azote, puis le *n*-BuLi (0,44 mL, 1,1 mmol, 10 éq.) en solution dans l'hexane ($2,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est ajouté goutte à goutte. Après 15 min d'agitation à -78°C , on ajoute par petites fractions à l'état solide le composé **81** (106,6 mg, 0,1 mmol, 1 éq.). Après retour à T.A., le milieu réactionnel est agité 24 h. Après addition de méthanol, le solvant est ensuite concentré sous pression réduite. Une première purification est réalisée par chromatographie sur alumine désactivée (éluant : dichlorométhane pour éliminer TTF(SC₅H₁₁)₄ puis dichlorométhane /méthanol ; 19/1 ; V/V). Une seconde chromatographie réalisée sur alumine désactivée (éluant : dichlorométhane/méthanol ; 19/1 ; V/V) fournit 70 mg de TTFétendu, soit un rendement de 43%. Le produit est isolé sous forme de poudre de couleur bordeaux après précipitation dans un mélange dichlorométhane / éther de pétrole

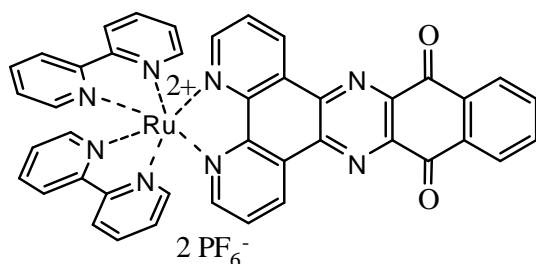
RMN ¹H (CD₃CN) δ: 9,39 (d, 1H, H4, ³J : 8 Hz) ; 8,59 (d, 1H ³J : 8Hz) et 8,56 (d, 1H, ³J : 8Hz) (Ha et Ha'), 8,15 (m, 2H, H₂ + Hc ou Hc') ; 8,04 (dt, ³J : 8 Hz, ⁴J : 1Hz, 2H, Hc ou Hc') ; 7,89 (d, 1H, H5, ³J : 5,5 Hz) ; 7,85 (dd, 1H, H3, ³J : 5 Hz, ³J : 8 Hz) ; 7,77 (d, 1H, H6, ³J : 5,5 Hz) ; 7,50 (ddd, 1H, Hb ou Hb', ³J : 8 Hz, ³J : 5 Hz, ⁴J : 1Hz) ; 7,38 (m, 1H, Ha ou Ha') ; 7,34 (ddd, 1H, Hb ou Hb', ³J : 8 Hz, ³J : 5 Hz, ⁴J : 1Hz) ; 7,01 (m, 1H, Ha ou Ha') ; 2,77 (t, 2H, S-CH₂-CH₂, ³J : 7,5 Hz), 2,72 (t, 2H, S-CH₂-CH₂, ³J : 7,5 Hz) ; 1,45 (m, 4H) ; 1,27-1,15 (m, 8H) ; 0,77 (t, 3H, CH₂-CH₃, ³J : 7,5 Hz) ; 0,59 (t, 3H, CH₂-CH₃, ³J : 7,5 Hz)

RMN ^{13}C (CD_3CN) δ : 158,2 ; 158,1 ; 153,6 ; 153,0 ; 152,9 ; 149,0 ; 147,1 ; 146,6 ; 139,0 ; 138,9 ; 135,1 ; 134,3 ; 131,9 ; 131,6 ; 130,6 ; 128,7 ; 128,6 ; 127,8 ; 127,7 ; 126,6 ; 126,4 ; 125,4 ; 119,0 ; 118,6 ; 37,0 ; 36,5 ; 31,1 ; 31,0 ; 30,1 ; 30,0 ; 22,8 ; 22,6 ; 14,2 ; 14,1

RMN ^{19}F (CD_3CN) δ : -72,64, - 74,14

Maldi/TOF (dithranol, dichlorométhane) m/z : 1648 (M^+), 1501 ($\text{M} - \text{PF}_6$), 1356 ($\text{M} - 2 \text{PF}_6$)

Hexafluorophosphate de *cis*-bis(2,2'-pyridine)-(dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]-benzo[3,4]-phénazine -11,16-quinone ruthénium (II) 81



Solide marron
 $\text{C}_{42} \text{H}_{26} \text{N}_8 \text{O}_2 \text{P}_2 \text{F}_{12} \text{Ru}$
 $\text{M} = 1065,71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **66** (144,8 mg, 0,4 mmol, 1 éq.) et le $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (213 mg, 0,44 mmol, 1,1 éq.) sont mis en solution dans 20 mL d'éthanol anhydre. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous atmosphère d'azote pendant 6 jours. Après retour à T.A., 5 mL d'une solution aqueuse saturée en NH_4PF_6 sont ajoutés. Le précipité est filtré puis rincé par de l'eau et de l'éther diéthylique. Le gâteau est repris par de l'acétonitrile et purifié par chromatographie sur alumine désactivée (éluant : acétonitrile). Après concentration, le résidu est repris par un minimum d'acétonitrile puis celui-ci est précipité dans l'éther diéthylique. La solution est filtrée pour fournir 223 mg d'un solide marron, soit un rendement de 53 %.

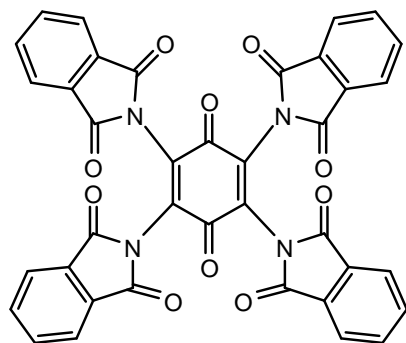
RMN ^1H (CD_3CN) δ : 9.65 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8,5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 8,55 (d, 2H, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$) ; 8,52 (d, 2H, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$) ; 8,47 et 8,46 (2d, 2H, $^3\text{J} = 6 \text{ Hz}$) ; 8,27 (dd, 2H, $^3\text{J} = 5,5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 8,11 (dt, 2H, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 8,04 (dd, 2H, $^3\text{J} = 6 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 3,5 \text{ Hz}$) ; 8,01 (dt, 2H, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 7,94 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 5,5 \text{ Hz}$) ; 7,84 (d, 2H, $^3\text{J} = 5,5 \text{ Hz}$) ; 7,69 (d, 2H, $^3\text{J} = 5,5 \text{ Hz}$) ; 7,46 (dt, 2H, $^3\text{J} = 6,5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 7,24 (dt, 2H, $^3\text{J} = 5,5 \text{ Hz}$, $^4\text{J} = 1,5 \text{ Hz}$)

RMN ^{19}F (CD_3CN) δ : -72,66, - 74,16

IR (KBr, cm^{-1}) : 1687

Maldi/TOF (dithranol ; dichlorométhane) m/z : 921 (35%, $\text{M}-\text{PF}_6^-$) ; 845 (100%, $\text{M}-\text{PF}_6^- - 76$) ; 776 (38%, $\text{M}-2 \text{PF}_6^-$)

2,3,5,6-Tétraphthalimido 1,2-benzoquinone 82

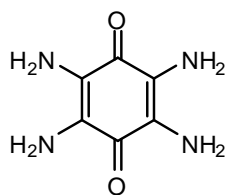


Solide vert
 $C_{38} H_{16} N_4 O_{10}$
 $M = 688,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le chloranil (7,5 g, 0,03 mol, 1 éq.) est mis en solution dans 15 mL d'acétonitrile anhydre, puis le phtalimide de potassium (22,7 g, 0,123 mol, 4,1 éq.) finement pulvérisé et séché sous vide à 110°C est ajouté. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 5 h. Après filtration à chaud sur Büchner, le gâteau est rincé par de l'acétonitrile froid (200 mL). La poudre verte obtenue est reprise par 150 mL d'eau puis la solution est filtrée sur Büchner. Cette même purification est renouvelée une seconde fois. Le gâteau est rincé par EtOH, et le produit est séché sous vide à 110°C pour fournir 13,28 g de poudre verte, soit un rendement de 65%).

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁸⁷

2,3,5,6-Tétraamino 1,2-benzoquinone 83

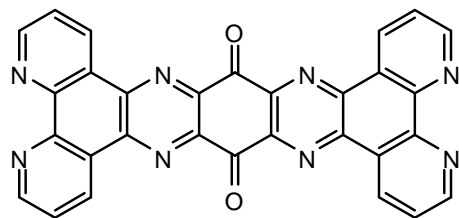


Solide violet
 $C_6 H_8 N_4 O_2$
 $M = 168,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **82** (6,88 g, 10 mmol, 1 éq.) est mis en suspension dans 25 mL d'eau, puis 45 mL d'une solution d'hydrazine monohydrate à 64% est introduite. La solution est agitée vivement pendant 1 h1/2. La solution est filtrée sur Büchner, puis le gâteau est rincé par de l'eau (2x30 mL) puis de l'éthanol (30 mL). Le produit est séché sous vide à 110°C pour fournir 0,81 g d'une poudre violette, soit un rendement de 49%.

Les analyses RMN ^1H , IR et SM sont en accord avec les données de la littérature.¹⁸⁷

Composé 84



Solide marron/violet
 $C_{30} H_{12} N_8 O_2$
 $M = 516,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le composé **67** (420 mg, 2 mmol, 2 éq.) et le composé **83** (168 mg, 1 mmol, 1 éq.) sont mis en solution dans 25 mL d'éthanol anhydre puis le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous atmosphère d'azote pendant 24 h. Après retour à T.A., le milieu réactionnel, devenu vert, est filtré sur Büchner puis le gâteau est rincé par de l'éthanol, jusqu'à l'obtention d'une solution

limpide, de l'éther diéthylique et d'acétate d'éthyle pour fournir 171 mg d'une poudre noire, soit un rendement de 34%.

Les caractérisations de ce produit sont en cours.

ANNEXES CRISTALLOGRAPHIQUES

Table 1. Données cristallographiques du Composé **13**.

Identification code	Composé 13
Empirical formula	C14 H8 O6 S4
Formula weight	400.44
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 7.956(2) Å alpha = 80.24(2) deg. b = 9.603(2) Å beta = 79.74(2) deg. c = 10.841(2) Å gamma = 88.23(2) deg.
Volume	803.2(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.656 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹
F(000)	408
Crystal size	0.42 x 0.13 x 0.12 mm
Theta range for data collection	1.94 to 26.14 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -11<=k<=11, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	7993 / 2962 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 26.14	92.4 %
Absorption correction	Gaussian
Max. and min. transmission	0.9368 and 0.8877
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2962 / 0 / 219
Goodness-of-fit on F ²	0.999
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1519
R indices (all data)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1695
Largest diff. peak and hole	0.757 and -0.322 e.Å ⁻³

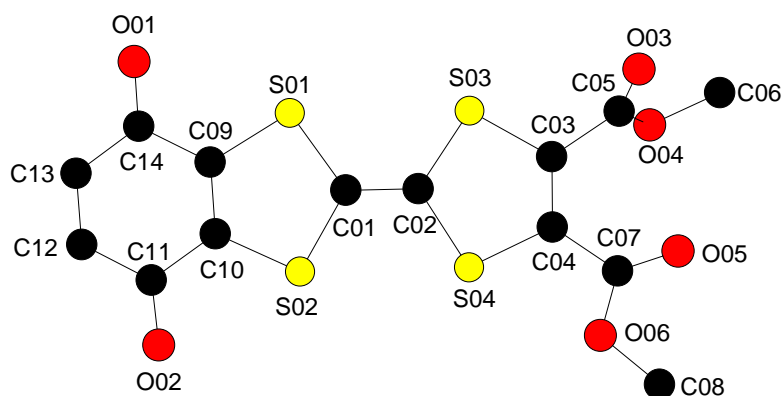


Table 2. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent du composé **13**.

$U(eq)$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(eq)$
C(01)	0.3243(6)	0.5851(4)	0.4346(4)	0.0434(9)
C(02)	0.4163(6)	0.6918(4)	0.3583(4)	0.0438(9)
C(03)	0.5517(6)	0.9311(4)	0.2493(4)	0.0448(10)
C(04)	0.5997(6)	0.8450(4)	0.1648(4)	0.0456(10)
C(05)	0.6126(7)	1.0824(4)	0.2323(4)	0.0492(11)
C(06)	0.6034(8)	1.3085(5)	0.1121(5)	0.0688(15)
C(07)	0.7205(7)	0.8813(5)	0.0447(4)	0.0533(11)
C(08)	0.8872(9)	0.7847(7)	-0.1250(6)	0.089(2)
C(09)	0.1330(6)	0.4232(4)	0.6137(4)	0.0445(10)
C(10)	0.1823(6)	0.3443(4)	0.5216(4)	0.0430(9)
C(11)	0.1249(6)	0.1976(4)	0.5334(4)	0.0495(11)
C(12)	0.0133(7)	0.1400(5)	0.6507(5)	0.0588(12)
C(13)	-0.0345(7)	0.2167(5)	0.7436(5)	0.0612(13)
C(14)	0.0193(6)	0.3632(5)	0.7336(4)	0.0519(11)
O(01)	-0.0227(5)	0.4334(4)	0.8172(3)	0.0722(11)
O(02)	0.1688(5)	0.1319(3)	0.4458(3)	0.0663(10)
O(03)	0.7139(6)	1.1157(4)	0.2894(4)	0.0733(11)
O(04)	0.5371(5)	1.1665(3)	0.1492(3)	0.0637(10)
O(05)	0.7745(6)	0.9981(4)	0.0007(4)	0.0878(15)
O(06)	0.7633(5)	0.7667(3)	-0.0075(3)	0.0592(9)
S(01)	0.20964(15)	0.59573(10)	0.58873(10)	0.0462(3)
S(02)	0.31852(16)	0.41904(11)	0.38610(10)	0.0490(3)
S(03)	0.43119(16)	0.86202(11)	0.39605(10)	0.0506(3)
S(04)	0.53330(16)	0.66833(11)	0.20998(10)	0.0499(3)

Table 3. Paramètres de déplacement anisotropique du composé **13**

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(01)	0.045(3)	0.038(2)	0.046(2)	-0.0046(16)	-0.0080(18)	-
0.0040(17)						
C(02)	0.047(3)	0.039(2)	0.043(2)	-0.0021(16)	-0.0061(18)	-
0.0049(17)						
C(03)	0.053(3)	0.035(2)	0.044(2)	-0.0017(16)	-0.0051(18)	-
0.0073(17)						
C(04)	0.054(3)	0.037(2)	0.043(2)	0.0000(16)	-0.0070(18)	-
0.0080(18)						
C(05)	0.063(3)	0.038(2)	0.045(2)	-0.0064(17)	-0.004(2)	-
0.0081(19)						
C(06)	0.104(5)	0.034(2)	0.065(3)	0.002(2)	-0.012(3)	-
0.012(2)						
C(07)	0.058(3)	0.052(3)	0.047(2)	-0.003(2)	-0.003(2)	-
0.007(2)						
C(08)	0.098(5)	0.089(4)	0.067(3)	-0.021(3)	0.032(3)	-
0.013(4)						
C(09)	0.045(3)	0.039(2)	0.047(2)	-0.0012(17)	-0.0067(18)	-
0.0066(17)						
C(10)	0.048(3)	0.037(2)	0.043(2)	-0.0024(16)	-0.0066(18)	-
0.0069(17)						
C(11)	0.049(3)	0.038(2)	0.062(3)	-0.0060(19)	-0.013(2)	-
0.0046(18)						
C(12)	0.055(3)	0.037(2)	0.079(3)	0.002(2)	-0.008(2)	-
0.0108(19)						
C(13)	0.062(4)	0.053(3)	0.060(3)	0.007(2)	0.000(2)	-
0.013(2)						
C(14)	0.049(3)	0.052(2)	0.054(2)	-0.008(2)	-0.008(2)	-
0.001(2)						
O(01)	0.090(3)	0.066(2)	0.0522(18)	-0.0085(16)	0.0100(18)	-
0.0072(19)						

O(02)	0.078(3)	0.0450(17)	0.077(2)	-0.0179(16)	-0.0079(19)	-
0.0078(16)						
O(03)	0.095(3)	0.0529(19)	0.078(2)	-0.0054(17)	-0.033(2)	-
0.0204(19)						
O(04)	0.091(3)	0.0343(15)	0.069(2)	0.0005(14)	-0.0287(19)	-
0.0066(16)						
O(05)	0.127(4)	0.047(2)	0.072(2)	-0.0050(17)	0.032(2)	-
0.036(2)						
O(06)	0.069(3)	0.0508(18)	0.0505(17)	-0.0056(14)	0.0079(15)	-
0.0070(15)						
S(01)	0.0565(8)	0.0381(5)	0.0431(5)	-0.0089(4)	-0.0024(5)	-
0.0093(4)						
S(02)	0.0600(8)	0.0393(5)	0.0455(6)	-0.0098(4)	0.0009(5)	-
0.0095(5)						
S(03)	0.0623(8)	0.0398(6)	0.0465(6)	-0.0080(4)	0.0015(5)	-
0.0099(5)						
S(04)	0.0650(9)	0.0359(5)	0.0445(6)	-0.0059(4)	0.0026(5)	-
0.0093(5)						

Table 4. Longueurs de liaison [Å] du composé **13**.

C(01)-C(02)	1.346(6)
C(01)-S(02)	1.766(4)
C(01)-S(01)	1.773(4)
C(02)-S(04)	1.755(4)
C(02)-S(03)	1.764(4)
C(03)-C(04)	1.335(6)
C(03)-C(05)	1.516(6)
C(03)-S(03)	1.740(4)
C(04)-C(07)	1.470(6)
C(04)-S(04)	1.755(4)
C(05)-O(03)	1.182(6)
C(05)-O(04)	1.319(6)
C(06)-O(04)	1.444(5)
C(07)-O(05)	1.202(6)
C(07)-O(06)	1.330(5)
C(08)-O(06)	1.453(6)
C(09)-C(10)	1.351(6)
C(09)-C(14)	1.483(6)
C(09)-S(01)	1.744(4)
C(10)-C(11)	1.472(6)
C(10)-S(02)	1.724(4)
C(11)-O(02)	1.222(5)
C(11)-C(12)	1.449(7)
C(12)-C(13)	1.341(7)
C(13)-C(14)	1.464(7)
C(14)-O(01)	1.214(5)

Table 5. Angles de liaisons [deg] du composé **13**.

C(02)-C(01)-S(02)	120.3(3)	C(14)-C(09)-S(01)	121.2(3)
C(02)-C(01)-S(01)	124.3(3)	C(09)-C(10)-C(11)	122.4(4)
S(02)-C(01)-S(01)	115.4(2)	C(09)-C(10)-S(02)	118.3(3)
C(01)-C(02)-S(04)	120.8(3)	C(11)-C(10)-S(02)	119.3(3)
C(01)-C(02)-S(03)	124.4(3)	O(02)-C(11)-C(12)	123.4(4)
S(04)-C(02)-S(03)	114.8(2)	O(02)-C(11)-C(10)	120.0(4)
C(04)-C(03)-C(05)	124.1(4)	C(12)-C(11)-C(10)	116.6(4)
C(04)-C(03)-S(03)	118.6(3)	C(13)-C(12)-C(11)	121.5(4)
C(05)-C(03)-S(03)	116.9(3)	C(12)-C(13)-C(14)	122.9(5)
C(03)-C(04)-C(07)	125.3(4)	O(01)-C(14)-C(13)	123.5(5)
C(03)-C(04)-S(04)	116.9(3)	O(01)-C(14)-C(09)	120.6(4)
C(07)-C(04)-S(04)	117.3(3)	C(13)-C(14)-C(09)	115.9(4)
O(03)-C(05)-O(04)	126.6(4)	C(05)-O(04)-C(06)	115.8(4)
O(03)-C(05)-C(03)	122.1(4)	C(07)-O(06)-C(08)	117.1(4)
O(04)-C(05)-C(03)	111.4(4)	C(09)-S(01)-C(01)	93.61(19)
O(05)-C(07)-O(06)	124.8(4)	C(10)-S(02)-C(01)	94.38(19)
O(05)-C(07)-C(04)	124.7(4)	C(03)-S(03)-C(02)	94.47(19)
O(06)-C(07)-C(04)	110.5(4)	C(02)-S(04)-C(04)	94.96(19)
C(10)-C(09)-C(14)	120.6(4)		
C(10)-C(09)-S(01)	118.2(3)		

Table 1 : Données cristallographiques du composé **76**.

Identification code	Composé 76	
Empirical formula	C ₁₆ H ₂₂ S ₁₀ Zn	
Formula weight	600.31	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Triclinic, P -1	
Unit cell dimensions	a = 7.7669(3) Å	alpha = 95.133(6) deg.
	b = 9.4026(8) Å	beta = 90.770(4) deg.
	c = 18.497(1) Å	gamma = 114.389(6) deg
Volume	1223.45(13) Å ³	
Z, Calculated density	2, 1.630 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.860 mm ⁻¹	
F(000)	616	
Crystal size	0.42 x 0.19 x 0.08 mm	
Theta range for data collection	2.88 to 27.52 deg.	
Limiting indices	-8<=h<=10, -12<=k<=12, -24<=l<=23	
Reflections collected / unique	25627 / 5566 [R(int) = 0.0632]	
Completeness to theta = 27.52	98.8 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.8687 and 0.5382	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5566 / 3 / 246	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1094	[3397 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1111, wR2 = 0.1310	
Largest diff. peak and hole	0.764 and -0.648 e.Å ⁻³	

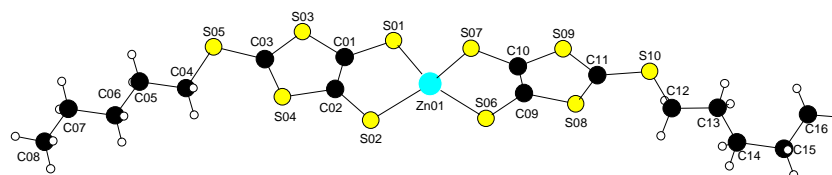


Table 2. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent du composé **76**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(01)	0.4399(6)	0.5498(5)	0.7106(2)	0.0391(10)
C(02)	0.2745(6)	0.4265(5)	0.6836(2)	0.0360(10)
C(03)	0.2334(6)	0.6789(5)	0.6628(2)	0.0388(10)
C(04)	-0.0628(7)	0.7053(5)	0.5904(3)	0.0481(12)
C(05)	-0.1478(7)	0.8150(6)	0.5676(3)	0.0503(12)
C(06)	-0.3363(7)	0.7231(5)	0.5251(3)	0.0472(12)
C(07)	-0.4344(7)	0.8260(6)	0.5052(3)	0.0483(12)
C(08)	-0.6266(7)	0.7307(6)	0.4658(3)	0.0591(14)
C(09)	0.7245(6)	0.0821(5)	0.7906(3)	0.0405(11)
C(10)	0.6351(7)	0.0914(6)	0.8519(3)	0.0479(12)
C(11)	0.8382(7)	-0.0564(6)	0.8812(3)	0.0580(14)
C(12)	1.0672(11)	-0.2123(9)	0.8557(5)	0.107(3)
C(14)	1.092(2)	-0.4650(15)	0.8669(9)	0.227(8)
C(15)	1.1603(18)	-0.5869(14)	0.8947(7)	0.154(4)
C(13)	1.161(2)	-0.3034(17)	0.8882(9)	0.250(9)
C(16)	1.3297(19)	-0.5037(15)	0.9422(8)	0.217(7)
S(01)	0.63551(18)	0.53837(15)	0.75015(9)	0.0615(4)
S(02)	0.22349(16)	0.22875(13)	0.68325(7)	0.0449(3)
S(03)	0.44985(17)	0.73484(13)	0.70293(7)	0.0485(3)
S(04)	0.10554(16)	0.48191(13)	0.64841(7)	0.0424(3)
S(05)	0.15885(18)	0.82051(14)	0.64184(8)	0.0513(3)
S(06)	0.69643(19)	0.14693(15)	0.70811(7)	0.0492(3)
S(07)	0.4770(2)	0.1768(2)	0.86622(8)	0.0697(4)
S(08)	0.87785(19)	-0.00916(15)	0.79573(7)	0.0529(3)
S(09)	0.6863(2)	0.0054(2)	0.92367(8)	0.0699(4)
S(10)	0.9390(3)	-0.1584(2)	0.92545(11)	0.0919(6)
Zn(01)	0.49940(8)	0.26496(6)	0.75043(3)	0.04517(18)
H(04A)	-0.0412	0.6483	0.5477	0.058
H(04B)	-0.1494	0.6297	0.6200	0.058
H(05A)	-0.0610	0.8897	0.5378	0.060
H(05B)	-0.1664	0.8734	0.6105	0.060
H(06A)	-0.4190	0.6433	0.5539	0.057

H(06B)	-0.3154	0.6701	0.4809	0.057
H(07A)	-0.4506	0.8826	0.5491	0.058
H(07B)	-0.3547	0.9025	0.4744	0.058
H(08A)	-0.6109	0.6763	0.4217	0.089
H(08B)	-0.6836	0.7998	0.4544	0.089
H(08C)	-0.7066	0.6560	0.4964	0.089
H(12A)	0.9810	-0.2756	0.8152	0.128
H(12B)	1.1613	-0.1190	0.8380	0.128
H(14A)	1.1007	-0.4740	0.8146	0.272
H(14B)	0.9574	-0.5066	0.8751	0.272
H(15A)	1.0616	-0.6613	0.9209	0.185
H(15B)	1.1877	-0.6446	0.8536	0.185
H(13A)	1.2936	-0.2562	0.8777	0.300
H(13B)	1.1548	-0.2895	0.9406	0.300
H(16A)	1.4305	-0.4376	0.9148	0.325
H(16B)	1.3662	-0.5782	0.9627	0.325
H(16C)	1.3045	-0.4404	0.9806	0.325

Table 3. Longueurs de liaison [Å] du composé **76**.

C(01)-C(02)	1.376(6)
C(01)-S(01)	1.725(4)
C(01)-S(03)	1.728(4)
C(02)-S(02)	1.734(4)
C(02)-S(04)	1.737(4)
C(03)-S(03)	1.680(4)
C(03)-S(04)	1.695(4)
C(03)-S(05)	1.726(4)
C(04)-C(05)	1.520(6)
C(04)-S(05)	1.809(5)
C(05)-C(06)	1.521(7)
C(06)-C(07)	1.521(6)
C(07)-C(08)	1.520(7)
C(09)-C(10)	1.353(7)
C(09)-S(06)	1.735(4)
C(09)-S(08)	1.738(4)
C(10)-S(07)	1.734(5)
C(10)-S(09)	1.737(5)
C(11)-S(08)	1.678(6)
C(11)-S(09)	1.690(6)
C(11)-S(10)	1.717(5)
C(12)-C(13)	1.490(11)
C(12)-S(10)	1.802(8)
C(14)-C(13)	1.402(9)
C(14)-C(15)	1.570(8)
C(15)-C(16)	1.454(9)
S(01)-Zn(01)	2.3419(14)
S(02)-Zn(01)	2.3457(12)
S(06)-Zn(01)	2.3379(14)
S(07)-Zn(01)	2.3480(15)

Table 4. Angles de liaisons [deg] du composé **76**.

C(02)-C(01)-S(01)	127.0(3)	C(13)-C(12)-S(10)	107.8(9)
C(02)-C(01)-S(03)	115.5(3)	C(13)-C(14)-C(15)	128.4(11)
S(01)-C(01)-S(03)	117.5(3)	C(16)-C(15)-C(14)	109.1(11)
C(01)-C(02)-S(02)	126.1(3)	C(14)-C(13)-C(12)	118.6(10)
C(01)-C(02)-S(04)	114.5(3)	C(01)-S(01)-Zn(01)	95.95(15)
S(02)-C(02)-S(04)	119.4(2)	C(02)-S(02)-Zn(01)	96.01(14)
S(03)-C(03)-S(04)	114.6(2)	C(03)-S(03)-C(01)	97.8(2)
S(03)-C(03)-S(05)	119.2(3)	C(03)-S(04)-C(02)	97.6(2)
S(04)-C(03)-S(05)	126.1(3)	C(03)-S(05)-C(04)	102.4(2)
C(05)-C(04)-S(05)	108.8(3)	C(09)-S(06)-Zn(01)	95.37(17)
C(04)-C(05)-C(06)	110.8(4)	C(10)-S(07)-Zn(01)	94.88(17)
C(05)-C(06)-C(07)	113.0(4)	C(11)-S(08)-C(09)	97.4(3)
C(08)-C(07)-C(06)	112.1(4)	C(11)-S(09)-C(10)	97.4(3)
C(10)-C(09)-S(06)	126.8(3)	C(11)-S(10)-C(12)	103.0(3)
C(10)-C(09)-S(08)	115.5(3)	S(06)-Zn(01)-S(01)	113.47(5)
S(06)-C(09)-S(08)	117.7(3)	S(06)-Zn(01)-S(02)	121.19(5)
C(09)-C(10)-S(07)	127.7(3)	S(01)-Zn(01)-S(02)	94.26(4)
C(09)-C(10)-S(09)	115.0(4)	S(06)-Zn(01)-S(07)	94.91(5)
S(07)-C(10)-S(09)	117.4(3)	S(01)-Zn(01)-S(07)	114.76(6)
S(08)-C(11)-S(09)	114.7(3)	S(02)-Zn(01)-S(07)	119.75(6)
S(08)-C(11)-S(10)	125.1(4)		
S(09)-C(11)-S(10)	120.3(3)		

Table 5. Paramètres de déplacement anisotropique du composé **76**.

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) 0.018(2)	0.043(3)	0.030(2)	0.048(3)	0.0064(19)	-0.004(2)	
C(02) 0.018(2)	0.037(2)	0.033(2)	0.042(3)	0.0089(19)	-0.0002(19)	
C(03) 0.022(2)	0.047(3)	0.034(2)	0.041(3)	0.0077(19)	-0.003(2)	
C(04) 0.024(2)	0.049(3)	0.040(3)	0.062(3)	0.012(2)	-0.001(2)	
C(05) 0.021(2)	0.048(3)	0.041(3)	0.067(3)	0.018(2)	-0.001(2)	
C(06) 0.025(2)	0.051(3)	0.045(3)	0.051(3)	0.009(2)	-0.003(2)	
C(07) 0.027(2)	0.053(3)	0.047(3)	0.053(3)	0.014(2)	-0.003(2)	
C(08) 0.031(3)	0.063(3)	0.062(3)	0.057(3)	0.007(3)	-0.012(3)	
C(09) 0.017(2)	0.046(3)	0.029(2)	0.047(3)	0.0047(19)	-0.013(2)	
C(10) 0.023(2)	0.051(3)	0.049(3)	0.048(3)	0.014(2)	-0.008(2)	
C(11) 0.023(3)	0.058(3)	0.049(3)	0.068(4)	0.016(3)	-0.018(3)	
C(12) 0.075(5)	0.103(6)	0.100(6)	0.145(7)	-0.015(5)	-0.044(5)	
C(14) 0.176(15)	0.33(2)	0.188(14)	0.240(16)	0.045(12)	-0.039(15)	
C(15) 0.079(9)	0.160(11)	0.148(10)	0.165(11)	0.003(8)	-0.032(8)	
C(13) 0.256(19)	0.35(2)	0.260(18)	0.254(17)	-0.012(14)	-0.091(16)	

C(16)	0.220(17)	0.190(14)	0.264(19)	0.007(13)	0.069(14)
0.111(13)					
S(01)	0.0438(7)	0.0378(7)	0.1002(11)	0.0137(7)	-0.0240(7)
0.0139(6)					
S(02)	0.0426(6)	0.0286(6)	0.0640(8)	0.0065(5)	-0.0092(6)
0.0154(5)					
S(03)	0.0446(7)	0.0290(6)	0.0702(9)	0.0078(5)	-0.0122(6)
0.0136(5)					
S(04)	0.0402(6)	0.0336(6)	0.0553(8)	0.0073(5)	-0.0096(5)
0.0170(5)					
S(05)	0.0559(8)	0.0352(6)	0.0696(9)	0.0080(6)	-0.0103(6)
0.0257(6)					
S(06)	0.0615(8)	0.0527(7)	0.0479(7)	0.0150(6)	-0.0009(6)
0.0365(7)					
S(07)	0.0875(11)	0.0917(11)	0.0588(9)	0.0255(8)	0.0148(8)
0.0622(10)					
S(08)	0.0585(8)	0.0470(7)	0.0623(9)	0.0081(6)	-0.0137(6)
0.0310(6)					
S(09)	0.0823(10)	0.0871(11)	0.0550(9)	0.0279(8)	-0.0056(7)
0.0460(9)					
S(10)	0.1042(13)	0.0876(12)	0.1024(14)	0.0335(10)	-0.0321(11)
0.0547(11)					
Zn(01)	0.0458(3)	0.0384(3)	0.0579(4)	0.0128(3)	-0.0037(3)
0.0227(3)					

Table 1. Données cristallographiques du Composé **78**.

Identification code	Composé 78
Empirical formula	C ₅₀ H ₅₆ N ₂ S ₈
Formula weight	941.45
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 12.603(3) Å alpha = 66.924(7) deg. b = 14.0119(11) Å beta = 81.551(15) deg. c = 15.184(3) Å gamma = 84.892(10) deg.
Volume	2438.6(7) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.282 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.402 mm ⁻¹
F(000)	996
Crystal size	0.31 x 0.16 x 0.11 mm
Theta range for data collection	2.75 to 27.50 deg.
Limiting indices	-16<=h<=16, -18<=k<=17, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	34982 / 11064 [R(int) = 0.0774]
Completeness to theta = 27.50	98.6 %
Absorption correction	Multi-scan
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11064 / 1 / 442
Goodness-of-fit on F ²	1.067
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0948, wR2 = 0.2599
R indices (all data)	R1 = 0.1788, wR2 = 0.3147
Largest diff. peak and hole	0.968 and -0.722 e.Å ⁻³

Table 2. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent du composé **78**

. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
S(1)	-0.18976(14)	0.48175(12)	0.06947(10)	0.0707(4)
S(2)	-0.11353(13)	0.64386(10)	0.11736(10)	0.0649(4)
S(3)	-0.1756(2)	0.6172(2)	-0.14392(13)	0.1235(9)
S(4)	-0.1020(2)	0.80213(17)	-0.08445(17)	0.1278(10)
S(5)	0.11483(10)	0.10098(9)	0.38382(9)	0.0505(3)
S(6)	0.20949(9)	0.25540(9)	0.42995(9)	0.0492(3)
S(7)	0.31856(12)	-0.02223(11)	0.37662(12)	0.0701(4)
S(8)	0.43207(12)	0.15729(16)	0.42194(16)	0.0860(6)
N(1)	-0.0627(3)	0.5658(3)	0.2967(3)	0.0449(9)
N(2)	0.0745(3)	0.4159(3)	0.4116(2)	0.0403(8)
C(1)	-0.2768(4)	0.1995(4)	0.3011(4)	0.0611(13)
C(2)	-0.2138(4)	0.1243(4)	0.3644(4)	0.0594(13)
C(3)	-0.2462(4)	0.3002(4)	0.2634(4)	0.0538(12)
C(4)	-0.1231(4)	0.1511(4)	0.3870(3)	0.0475(11)
C(5)	-0.1523(3)	0.3299(3)	0.2834(3)	0.0426(10)
C(6)	-0.0897(4)	0.2537(3)	0.3469(3)	0.0412(9)
C(7)	-0.1238(4)	0.4393(3)	0.2467(3)	0.0444(10)
C(8)	0.0065(3)	0.2839(3)	0.3735(3)	0.0384(9)
C(9)	-0.0621(4)	0.4671(3)	0.3057(3)	0.0437(10)
C(10)	0.0055(3)	0.3894(3)	0.3678(3)	0.0400(9)
C(11)	0.0060(4)	0.5917(3)	0.3444(3)	0.0436(10)
C(12)	0.0764(3)	0.5169(3)	0.3992(3)	0.0398(9)
C(13)	0.0037(4)	0.6975(3)	0.3366(3)	0.0470(10)
C(14)	0.1560(4)	0.5475(4)	0.4440(3)	0.0453(10)
C(15)	0.0799(4)	0.7280(4)	0.3798(3)	0.0507(11)
C(16)	0.1590(4)	0.6528(4)	0.4311(3)	0.0476(11)
C(17)	-0.0728(5)	0.7690(4)	0.2882(4)	0.0621(14)
C(18)	-0.0767(5)	0.8711(4)	0.2821(5)	0.0760(17)
C(19)	-0.0025(5)	0.9015(4)	0.3267(5)	0.0722(16)
C(20)	0.0719(5)	0.8318(4)	0.3732(4)	0.0646(14)
C(21)	0.2297(4)	0.4741(4)	0.4964(4)	0.0561(12)
C(22)	0.3050(4)	0.5045(5)	0.5347(4)	0.0671(15)
C(23)	0.3095(5)	0.6078(5)	0.5207(5)	0.0714(16)
C(24)	0.2391(4)	0.6805(4)	0.4709(4)	0.0577(13)
C(25)	-0.1423(4)	0.5131(4)	0.1585(3)	0.0475(10)
C(26)	-0.1576(5)	0.5989(5)	-0.0270(4)	0.0746(17)
C(27)	-0.1259(5)	0.6740(5)	-0.0032(4)	0.0759(18)
C(28)	-0.1856(9)	0.4980(8)	-0.1419(8)	0.132(3)
C(32)	-0.500(2)	0.4879(19)	-0.2700(18)	0.295(11)
C(29)	-0.282(3)	0.488(2)	-0.151(2)	0.378(17)
C(30)	-0.3545(18)	0.4919(15)	-0.2061(16)	0.234(8)
C(31)	-0.415(4)	0.450(4)	-0.246(4)	0.62(4)
C(33)	0.0358(8)	0.8035(9)	-0.1100(8)	0.128(3)
C(38)	0.0959(3)	0.2210(3)	0.3951(3)	0.0399(9)
C(39)	0.2520(4)	0.0845(4)	0.3938(4)	0.0534(12)
C(40)	0.2951(4)	0.1549(4)	0.4169(4)	0.0562(12)
C(46)	0.4367(6)	0.2059(6)	0.5140(5)	0.0887(19)
C(47)	0.3922(6)	0.1419(6)	0.6093(5)	0.096(2)
C(41)	0.3260(7)	0.0195(7)	0.2476(6)	0.102(2)
C(42)	0.3965(10)	0.1208(9)	0.1979(9)	0.152(4)
C(37)	0.218(2)	0.8784(19)	0.1041(19)	0.304(12)
C(48)	0.4083(8)	0.1841(8)	0.6856(7)	0.122(3)
C(49)	0.3665(11)	0.1140(10)	0.7857(9)	0.161(4)
C(45)	0.5348(15)	0.3071(15)	0.0864(14)	0.239(8)

C(44)	0.4874(19)	0.2461(19)	0.0590(16)	0.274(10)
C(50)	0.3893(14)	0.1656(13)	0.8554(12)	0.216(6)
C(43)	0.4315(13)	0.1471(13)	0.1011(12)	0.199(6)
C(34)	0.1010(14)	0.7937(14)	-0.0531(13)	0.209(6)
C(35)	0.0952(15)	0.8690(14)	-0.0164(14)	0.218(7)
C(36)	0.192(3)	0.880(3)	0.025(3)	0.406(19)

Table 3. Longueurs de liaison [A] du Composé **78**.

S(1)-C(26)	1.750(6)
S(1)-C(25)	1.768(5)
S(2)-C(27)	1.738(6)
S(2)-C(25)	1.742(5)
S(3)-C(28)	1.673(10)
S(3)-C(26)	1.737(6)
S(4)-C(33)	1.723(10)
S(4)-C(27)	1.757(6)
S(5)-C(39)	1.744(5)
S(5)-C(38)	1.748(4)
S(6)-C(40)	1.752(5)
S(6)-C(38)	1.762(4)
S(7)-C(39)	1.739(5)
S(7)-C(41)	1.801(8)
S(8)-C(40)	1.743(5)
S(8)-C(46)	1.789(7)
N(1)-C(9)	1.334(5)
N(1)-C(11)	1.362(6)
N(2)-C(10)	1.327(5)
N(2)-C(12)	1.354(5)
C(1)-C(3)	1.366(7)
C(1)-C(2)	1.395(8)
C(2)-C(4)	1.363(7)
C(3)-C(5)	1.400(6)
C(4)-C(6)	1.401(6)
C(5)-C(6)	1.399(6)
C(5)-C(7)	1.470(6)
C(6)-C(8)	1.478(6)
C(7)-C(25)	1.371(6)
C(7)-C(9)	1.446(6)
C(8)-C(38)	1.364(6)
C(8)-C(10)	1.445(6)
C(9)-C(10)	1.438(6)
C(11)-C(12)	1.395(6)
C(11)-C(13)	1.438(6)
C(12)-C(14)	1.469(6)
C(13)-C(17)	1.389(7)
C(13)-C(15)	1.419(7)
C(14)-C(21)	1.400(7)
C(14)-C(16)	1.414(6)
C(15)-C(20)	1.413(7)
C(15)-C(16)	1.453(7)
C(16)-C(24)	1.402(6)
C(17)-C(18)	1.394(7)
C(18)-C(19)	1.413(8)
C(19)-C(20)	1.350(8)
C(21)-C(22)	1.360(7)
C(22)-C(23)	1.383(8)
C(23)-C(24)	1.353(8)
C(26)-C(27)	1.347(9)
C(28)-C(29)	1.27(3)
C(32)-C(31)	1.19(5)
C(29)-C(30)	1.31(2)
C(30)-C(31)	1.34(3)
C(33)-C(34)	1.239(17)
C(39)-C(40)	1.347(7)
C(46)-C(47)	1.430(10)

C(47)-C(48)	1.536(11)
C(41)-C(42)	1.601(13)
C(42)-C(43)	1.380(17)
C(37)-C(36)	1.29(4)
C(48)-C(49)	1.497(14)
C(49)-C(50)	1.566(18)
C(45)-C(44)	1.31(2)
C(44)-C(43)	1.48(2)
C(34)-C(35)	1.365(19)
C(35)-C(36)	1.49(4)

Table 4. Angles de liaisons [deg] du composé **78**.

C(26)-S(1)-C(25)	96.4(3)
C(27)-S(2)-C(25)	96.6(3)
C(28)-S(3)-C(26)	105.4(5)
C(33)-S(4)-C(27)	103.4(4)
C(39)-S(5)-C(38)	97.3(2)
C(40)-S(6)-C(38)	96.3(2)
C(39)-S(7)-C(41)	100.9(3)
C(40)-S(8)-C(46)	103.5(3)
C(9)-N(1)-C(11)	118.1(4)
C(10)-N(2)-C(12)	118.3(4)
C(3)-C(1)-C(2)	118.6(4)
C(4)-C(2)-C(1)	120.4(4)
C(1)-C(3)-C(5)	122.4(5)
C(2)-C(4)-C(6)	121.4(5)
C(6)-C(5)-C(3)	118.4(4)
C(6)-C(5)-C(7)	119.7(4)
C(3)-C(5)-C(7)	121.7(4)
C(5)-C(6)-C(4)	118.8(4)
C(5)-C(6)-C(8)	119.5(4)
C(4)-C(6)-C(8)	121.7(4)
C(25)-C(7)-C(9)	118.4(4)
C(25)-C(7)-C(5)	125.3(4)
C(9)-C(7)-C(5)	116.0(4)
C(38)-C(8)-C(10)	120.2(4)
C(38)-C(8)-C(6)	123.5(4)
C(10)-C(8)-C(6)	116.1(4)
N(1)-C(9)-C(10)	120.9(4)
N(1)-C(9)-C(7)	119.6(4)
C(10)-C(9)-C(7)	119.3(4)
N(2)-C(10)-C(9)	120.4(4)
N(2)-C(10)-C(8)	119.9(4)
C(9)-C(10)-C(8)	119.3(4)
N(1)-C(11)-C(12)	120.4(4)
N(1)-C(11)-C(13)	118.2(4)
C(12)-C(11)-C(13)	121.4(4)
N(2)-C(12)-C(11)	121.7(4)
N(2)-C(12)-C(14)	118.4(4)
C(11)-C(12)-C(14)	119.8(4)
C(17)-C(13)-C(15)	120.3(4)
C(17)-C(13)-C(11)	120.6(4)
C(15)-C(13)-C(11)	119.2(4)
C(21)-C(14)-C(16)	120.4(4)
C(21)-C(14)-C(12)	120.6(4)
C(16)-C(14)-C(12)	119.0(4)
C(20)-C(15)-C(13)	117.1(5)
C(20)-C(15)-C(16)	122.8(5)
C(13)-C(15)-C(16)	120.1(4)
C(24)-C(16)-C(14)	117.7(5)
C(24)-C(16)-C(15)	122.1(4)
C(14)-C(16)-C(15)	120.2(4)
C(13)-C(17)-C(18)	120.7(5)
C(17)-C(18)-C(19)	119.4(5)
C(20)-C(19)-C(18)	119.6(5)
C(19)-C(20)-C(15)	123.0(5)
C(22)-C(21)-C(14)	119.8(5)
C(21)-C(22)-C(23)	120.0(5)
C(24)-C(23)-C(22)	121.7(5)
C(23)-C(24)-C(16)	120.4(5)

C(7)-C(25)-S(2)	125.1(4)
C(7)-C(25)-S(1)	122.4(4)
S(2)-C(25)-S(1)	112.3(3)
C(27)-C(26)-S(3)	123.3(5)
C(27)-C(26)-S(1)	115.6(4)
S(3)-C(26)-S(1)	120.9(4)
C(26)-C(27)-S(2)	117.8(4)
C(26)-C(27)-S(4)	124.7(5)
S(2)-C(27)-S(4)	117.5(4)
C(29)-C(28)-S(3)	108.1(17)
C(28)-C(29)-C(30)	150(3)
C(29)-C(30)-C(31)	153(4)
C(32)-C(31)-C(30)	122(5)
C(34)-C(33)-S(4)	126.6(12)
C(8)-C(38)-S(5)	124.0(3)
C(8)-C(38)-S(6)	123.7(3)
S(5)-C(38)-S(6)	112.2(2)
C(40)-C(39)-S(7)	126.5(4)
C(40)-C(39)-S(5)	116.1(4)
S(7)-C(39)-S(5)	117.4(3)
C(39)-C(40)-S(8)	123.0(4)
C(39)-C(40)-S(6)	117.2(4)
S(8)-C(40)-S(6)	119.5(3)
C(47)-C(46)-S(8)	116.3(6)
C(46)-C(47)-C(48)	113.1(7)
C(42)-C(41)-S(7)	108.6(7)
C(43)-C(42)-C(41)	115.3(12)
C(49)-C(48)-C(47)	112.7(8)
C(48)-C(49)-C(50)	107.2(11)
C(45)-C(44)-C(43)	140(2)
C(42)-C(43)-C(44)	111.8(16)
C(33)-C(34)-C(35)	115.9(17)
C(34)-C(35)-C(36)	117(2)
C(37)-C(36)-C(35)	140(4)

Table 5. Paramètres de déplacement anisotropique du composé **78**.
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
S(1)	0.1055(12)	0.0602(9)	0.0472(7)	-0.0138(6)	-0.0280(7)	-
0.0089(8)						
S(2)	0.0850(10)	0.0397(7)	0.0612(8)	-0.0021(6)	-0.0294(7)	-
0.0056(6)						
S(3)	0.191(3)	0.1164(18)	0.0520(10)	-0.0147(10)	-0.0403(13)	
0.0086(16)						
S(4)	0.1431(19)	0.0815(13)	0.1066(15)	0.0394(12)	-0.0599(14)	-
0.0242(13)						
S(5)	0.0562(7)	0.0316(6)	0.0642(7)	-0.0162(5)	-0.0134(6)	-
0.0044(5)						
S(6)	0.0491(6)	0.0422(6)	0.0619(7)	-0.0226(5)	-0.0162(5)	-
0.0018(5)						
S(7)	0.0709(9)	0.0475(8)	0.0975(11)	-0.0340(8)	-0.0171(8)	
0.0098(6)						
S(8)	0.0494(8)	0.0984(13)	0.1275(15)	-0.0612(12)	-0.0155(9)	
0.0019(8)						
N(1)	0.055(2)	0.0328(19)	0.045(2)	-0.0119(16)	-0.0099(17)	-
0.0024(16)						
N(2)	0.0464(19)	0.0352(18)	0.0395(18)	-0.0126(15)	-0.0082(15)	-
0.0053(15)						
C(1)	0.056(3)	0.061(3)	0.068(3)	-0.021(3)	-0.016(3)	-
0.018(2)						
C(2)	0.063(3)	0.044(3)	0.067(3)	-0.015(2)	-0.002(3)	-
0.024(2)						
C(3)	0.052(3)	0.055(3)	0.054(3)	-0.017(2)	-0.015(2)	-
0.009(2)						
C(4)	0.055(3)	0.038(2)	0.047(2)	-0.0108(19)	-0.007(2)	-
0.012(2)						
C(5)	0.046(2)	0.041(2)	0.041(2)	-0.0147(19)	-0.0072(19)	-
0.0050(18)						
C(6)	0.051(2)	0.038(2)	0.035(2)	-0.0125(18)	-0.0045(18)	-
0.0094(19)						
C(7)	0.051(2)	0.038(2)	0.046(2)	-0.0178(19)	-0.0071(19)	-
0.0053(19)						
C(8)	0.044(2)	0.033(2)	0.036(2)	-0.0091(17)	-0.0071(17)	-
0.0086(17)						
C(9)	0.050(2)	0.036(2)	0.042(2)	-0.0098(18)	-0.0077(19)	-
0.0071(19)						
C(10)	0.043(2)	0.035(2)	0.040(2)	-0.0113(17)	-0.0027(18)	-
0.0088(17)						
C(11)	0.051(2)	0.033(2)	0.046(2)	-0.0128(18)	-0.0062(19)	-
0.0042(18)						
C(12)	0.045(2)	0.036(2)	0.044(2)	-0.0186(18)	-0.0063(18)	-
0.0058(17)						
C(13)	0.056(3)	0.035(2)	0.051(3)	-0.017(2)	-0.004(2)	-
0.009(2)						
C(14)	0.051(3)	0.042(2)	0.046(2)	-0.020(2)	-0.004(2)	-
0.008(2)						
C(15)	0.064(3)	0.035(2)	0.052(3)	-0.016(2)	-0.001(2)	-
0.011(2)						

C(16)	0.047(2)	0.044(3)	0.054(3)	-0.022(2)	-0.002(2)	-
0.014(2)						
C(17)	0.077(4)	0.037(3)	0.072(3)	-0.015(2)	-0.026(3)	
0.001(2)						
C(18)	0.092(4)	0.043(3)	0.094(4)	-0.020(3)	-0.037(4)	
0.006(3)						
C(19)	0.094(4)	0.041(3)	0.088(4)	-0.028(3)	-0.015(3)	-
0.006(3)						
C(20)	0.079(4)	0.039(3)	0.081(4)	-0.024(3)	-0.016(3)	-
0.007(3)						
C(21)	0.062(3)	0.044(3)	0.070(3)	-0.026(2)	-0.023(3)	
0.001(2)						
C(22)	0.065(3)	0.063(3)	0.086(4)	-0.033(3)	-0.037(3)	
0.000(3)						
C(23)	0.067(3)	0.067(4)	0.095(4)	-0.040(3)	-0.027(3)	-
0.013(3)						
C(24)	0.066(3)	0.049(3)	0.069(3)	-0.030(3)	-0.008(3)	-
0.017(2)						
C(25)	0.054(3)	0.042(2)	0.045(2)	-0.013(2)	-0.012(2)	-
0.002(2)						
C(26)	0.080(4)	0.078(4)	0.042(3)	0.004(3)	-0.020(3)	
0.009(3)						
C(27)	0.086(4)	0.059(4)	0.063(3)	0.007(3)	-0.033(3)	-
0.013(3)						
C(38)	0.051(2)	0.028(2)	0.039(2)	-0.0091(17)	-0.0068(18)	-
0.0107(18)						
C(39)	0.057(3)	0.038(2)	0.066(3)	-0.020(2)	-0.009(2)	
0.000(2)						
C(40)	0.051(3)	0.048(3)	0.071(3)	-0.020(2)	-0.014(2)	-
0.004(2)						

Table 6. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique du composé **78**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-0.3383	0.1815	0.2850	0.073
H(2)	-0.2338	0.0554	0.3914	0.071
H(3)	-0.2894	0.3509	0.2229	0.065
H(4)	-0.0826	0.1001	0.4300	0.057
H(17)	-0.1219	0.7485	0.2595	0.075
H(18)	-0.1276	0.9187	0.2491	0.091
H(19)	-0.0050	0.9691	0.3241	0.087
H(20)	0.1200	0.8530	0.4023	0.077
H(21)	0.2272	0.4049	0.5049	0.067
H(22)	0.3534	0.4558	0.5704	0.080
H(23)	0.3624	0.6278	0.5461	0.086
H(24)	0.2437	0.7493	0.4631	0.069
H(28A)	-0.1374	0.4890	-0.1942	0.158
H(28B)	-0.1663	0.4462	-0.0814	0.158
H(32A)	-0.5545	0.4386	-0.2362	0.442
H(32B)	-0.4981	0.5070	-0.3382	0.442
H(32C)	-0.5145	0.5485	-0.2549	0.442
H(29A)	-0.3183	0.5313	-0.1188	0.453
H(29B)	-0.2926	0.4176	-0.1033	0.453
H(30A)	-0.3239	0.5463	-0.2647	0.281
H(30B)	-0.4115	0.5278	-0.1794	0.281
H(31A)	-0.3718	0.4458	-0.3029	0.742
H(31B)	-0.4276	0.3793	-0.2010	0.742
H(33A)	0.0556	0.7496	-0.1349	0.154
H(33B)	0.0513	0.8688	-0.1637	0.154
H(46A)	0.5111	0.2171	0.5158	0.106
H(46B)	0.3990	0.2730	0.4958	0.106
H(47A)	0.4252	0.0729	0.6263	0.115
H(47B)	0.3160	0.1361	0.6098	0.115
H(41A)	0.3587	-0.0353	0.2276	0.123
H(41B)	0.2545	0.0352	0.2282	0.123
H(42A)	0.3544	0.1789	0.2057	0.183
H(42B)	0.4588	0.1100	0.2319	0.183
H(37A)	0.2844	0.9135	0.0909	0.456
H(37B)	0.2277	0.8077	0.1477	0.456
H(37C)	0.1629	0.9126	0.1327	0.456
H(48A)	0.4843	0.1932	0.6829	0.146
H(48B)	0.3721	0.2516	0.6705	0.146
H(49A)	0.4024	0.0461	0.8024	0.194
H(49B)	0.2900	0.1056	0.7904	0.194
H(45A)	0.5501	0.3712	0.0326	0.359
H(45B)	0.6006	0.2741	0.1102	0.359
H(45C)	0.4886	0.3208	0.1366	0.359
H(44A)	0.5424	0.2341	0.0122	0.329
H(44B)	0.4351	0.2932	0.0207	0.329
H(50A)	0.3636	0.1224	0.9206	0.324
H(50B)	0.3531	0.2324	0.8384	0.324
H(50C)	0.4651	0.1736	0.8500	0.324
H(43A)	0.3704	0.1529	0.0670	0.238
H(43B)	0.4797	0.0925	0.0929	0.238
H(34A)	0.1728	0.7920	-0.0860	0.251
H(34B)	0.0908	0.7272	0.0002	0.251
H(35A)	0.0347	0.8553	0.0338	0.262
H(35B)	0.0800	0.9350	-0.0673	0.262
H(36A)	0.2417	0.8292	0.0117	0.487
H(36B)	0.2175	0.9466	-0.0216	0.487

Les systèmes donneur-accepteur suscitent un intérêt croissant car l'interaction électronique entre les deux partenaires est un paramètre essentiel pour l'élaboration de nouveaux matériaux organiques fonctionnels. Ce travail est consacré à la synthèse d'assemblages moléculaires incorporant le donneur d'électron tétrathiafulvalène associé à l'accepteur d'électron *p*-benzoquinone ou 1,10-phénanthroline.

L'introduction d'un espaceur conjugué entre les moitiés 1,3-dithiole du tétrathiafulvalène conduit à de nouveaux systèmes à grande extension spatiale portant à chaque extrémité le motif *p*-benzoquinone ou son précurseur, l'objectif étant d'utiliser le tétrathiafulvalène comme pont dans un transfert électronique intramoléculaire entre les deux extrémités.

Afin d'étendre cette application au motif 1,10-phénanthroline, la versatilité du groupement 2-cyanoéthylsulfanyle est exploitée avec la possibilité d'une déprotection sélective conduisant à des dérivés 5,6-dithiofonctionnalisés de la 1,10-phénanthroline, symétriques ou dissymétriques, dans leur forme neutre ou sous forme de complexe de ruthénium(II) chélaté avec les unités 2,2'-bipyridines.

Des systèmes fusionnés associant le tétrathiafulvalène au motif dipyridoquinoxaline sont développés comme capteurs électroactifs, avec la mise en évidence de la complexation métallique de la 1,10-phénanthroline utilisant les propriétés optiques et redox du tétrathiafulvalène.

Synthèse organique
Tétrathiafulvalène
1,10-Phénanthroline

Capteurs électroactifs
Complexe de ruthénium (II)

Much attention is devoted to the development of donor-acceptor assemblies in order to control the electronic interaction between both partners for the elaboration of new functional organic materials. This work is devoted to the synthesis of molecular assemblies incorporating the electron donor tetrathiafulvalene associated to the electron acceptor *p*-benzoquinone or 1,10-phenanthroline.

The introduction of a conjugated spacer between 1,3-dithiole moieties affords new highly extended systems bearing at each extremity the *p*-benzoquinone unit or its precursor with the objective to use the tetrathiafulvalene as a bridge in an intramolecular electron transfer between both external redox centers.

To extend this work in the 1,10-phenanthroline series, the versatility of the 2-cyanoethylsulfanyl group is exploited with the possibility of selective deprotection leading to symmetrical or dissymmetrical 5,6-difunctionalized 1,10-phenanthroline derivatives, in their neutral or ruthenium (II) complex form with chelating 2,2'-bipyridine units.

Fused systems associating tetrathiafulvalene and dipyridoquinoxaline are developed as electroactive sensors with the evidence that the complexation of metals by the 1,10-phenanthroline unit can be detected using optical and redox properties of tetrathiafulvalene.

Organic synthesis
Tetrathiafulvalene
1,10-Phenanthroline

Electroactive sensors
Ruthenium (II) complex