

**REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITAIRE Mentouri Constantine**

**Faculté DES SCIENCES EXACTES**  
**DÉPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre.....

Série.....

## **THÈSE**

**PRÉSENTÉE POUR OBTENIR DU DIPLÔME DE Doctorat en Sciences**

**OPTION**

**CHIMIE Organique**

**THÈME**

*Synthèse des hétérocycles  
et  
de complexes des métaux lourds.*

**PAR**

**BENAMEUR AHMED**

Soutenue Publiquement le : 30 / 11 / 2010 à 10H

**DEVANT LE JURY :**

<b>Mr. A. DEBACHE</b>	<b>Prof</b>	<b>Univ. Constantine</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. S. RHOUATI</b>	<b>Prof</b>	<b>Univ. Constantine</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr. S. RIGAUT</b>	<b>Prof</b>	<b>Univ. Rennes I</b>	<b>Co- Rapporteur</b>
<b>Mr. T. DOUADI</b>	<b>Prof</b>	<b>Univ. Setif</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. N. BENALI CHERIF</b>	<b>Prof</b>	<b>C.Univ Khenchela</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. A. MOUSSER</b>	<b>Prof</b>	<b>Univ. Constantine</b>	<b>Examineur</b>

## *Dédicaces*

*A ma femme*

*A mes enfants :*

*Charaf Eddine*

*Mohamed Mouloud*

*Safouane*

*Aimen*

## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au "*Laboratoire de substances naturelles d'origine végétale et de la synthèse organique*", à l'université Mentouri-Constantine, sous la direction de **S. RHOUATI**, professeur, que je tiens tout spécialement à remercier pour m'avoir confié ce projet stimulant. La liberté, qu'il m'a accordée surtout au début de mon engagement, m'a donné sans cesse le goût d'apprendre et d'innover. Il m'a permis de m'améliorer continuellement par ses conseils et ses discussions fructueuses.

Ce travail s'est achevé grâce à la collaboration avec le "*laboratoire des Sciences Chimiques de Université Rennes I*", lorsque je suis arrivé la première fois au laboratoire de Rennes monsieur **D. TOUCHARD** m'a pris en charge et m'a formé à l'expérimentation sur les molécules organométalliques. Je lui dois beaucoup et lui serai éternellement reconnaissant pour son humanisme et son apport scientifique, je voudrais également à travers ce manuscrit exprimer tous mes remerciements à **S. RIGAUT**. J'ai eu la chance d'apprécier au quotidien la qualité de l'écoute, la pertinence des conseils qui ont grandement facilité la dernière phase de préparation de ces travaux en me permettant d'aboutir à l'achèvement de ma thèse. Je suis honoré par votre présence au jury et je vous exprime remerciements et gratitude pour votre accueil à Rennes et votre aide.

Je tiens à remercier le Professeur **A. DEBACHE** avant tout pour vos sages conseils que vous n'avez cessé de me prodiguer. Merci d'avoir accepté de présider le Jury de thèse. Je remercie très sincèrement tous les membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail : messieurs **T. DOUADI**, professeur à l'université de Sétif, **N. BENALI CHERIF**, professeur au centre université de Khenchela et monsieur **A. MOUSSER** professeur à l'université Mentouri Constantine.

Je tiens également à remercier madame **D. SATTA**, pour les corrections et commentaires constructifs qu'elle a apporté à ce manuscrit afin de l'améliorer.

Je tiens également à remercier mes collègues de laboratoire pour l'atmosphère dynamique très stimulante qui savaient y créer à tout moment. Les années passées avec vous furent un réel plaisir. J'exprime ma reconnaissance à madame et monsieur

**Boumoud** pour leur aide précieuse qui a contribué à l'accomplissement de ce travail au plan scientifique. Merci aussi : **Raouf et Mouna** pour votre disponibilité et votre gentillesse.

Je terminerai en pensant, sans les nommer à tous ceux que j'ai croisés sur mon chemin et qui, de près ou de loin, ont rendu possible mon parcours : merci.

Je ne peux clore sans mentionner la personne qui m'a épaulée sans rechigner tant au long de mon cursus, je cite ma femme.

- Sommaire .....	5
- Abréviations .....	7
- Introduction générale .....	8
- Références. ....	10

### **Partie I : synthèse des quinoléines et dérivés ; Synthèse des biquinoléines**

I- Introduction .....	12
II- Etude bibliographique.....	13
1. Utilisation des quinoléines comme substances antimalariales.....	13
2. Utilisation en chimiothérapie antitumoral.....	14
3. Utilisation comme antibiotique.....	15
4. Exemples de molécules.....	15
III- les Méthodes de synthèse des quinoléines.....	21
1. Méthode de Skraup.....	21
2. Méthode de Combes.....	22
3. Dérivés des quinoléines.....	22
IV- Méthode de synthèse des bis hétérocycles azotés.....	26
1. Introduction.....	26
2. Catalyseurs à base de Palladium.....	28
3. Catalyseurs à base de Ruthénium.....	31
4. Catalyseurs à base de Rhodium.....	33
5. Catalyseurs à base de Nickel.....	34
6. Métathèse des biquinoléines.....	35
V - Voie de synthèse des quinoléines et dérivés.....	37
1. Synthèse des acétanilides.....	37
2. Synthèse des dérivés de la quinoléine.....	38
3. Protection de la fonction aldéhyde.....	40
a) Synthèse du 3-(1,3-dioxolan-2-yl)-6,7-diméthoxyquinoléine.....	43
b) Etude cristallographique.....	44
4. Synthèse des biquinoléines.....	46
5. Caractéristiques spectroscopiques des biquinoléines.....	47
a) Spectroscopie R.M.N.....	47
b) Spectroscopie de masse.....	48
c) Etude cristallographique.....	49
VI - Partie expérimentale.....	54
- Référence.....	62

### **Partie II : Les complexes organométalliques de Ruthénium pour l'électronique moléculaire.....**

I- Introduction.....	69
1. Jonctions moléculaires.....	70
2. Transport d'élection dans les jonctions métal-molécule-métal.....	71
3. Exemples de mesures de conductivités.....	73

4. Synthèse métallique et délocalisation d'élection.....	75
a) Définition.....	75
b) Théorie de Marcus.....	76
c) Théorie de Hush.....	78
5. Systèmes organiques à Valence mixte.....	79
a) Système azotes bis (hydrazine).....	79
b) Système azotes triarylamines.....	80
c) Système carbones radicalaire.....	80
6. Valences mixtes dans les complexes organométalliques ou inorganiques.....	81
a) Complexes bimétalliques homonucléaires.....	82
b) Conductivité des complexes.....	85
c) Objectif de notre travail.....	89
Résultat et discussions.	
II – Synthèse de complexes monométalliques du Ruthénium à chaînes riches en carbones .....	91
1. Synthèse des précurseurs organiques.....	91
a) Synthèse du H-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -Sac.....	92
b) Synthèse du H-C≡C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -Sac.....	93
2. Synthèse des précurseurs organométalliques.....	94
3. Synthèse des deux complexes monométalliques du Ruthénium dotés de fonctions thioester terminales.....	96
<b>a) Synthèse du trans-Ac-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-Ru(dppe)<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-Ac .....</b>	<b>96</b>
<b>b) Synthèse du trans-Ac-S-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-Ru(dppe)<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Ac .....</b>	<b>97</b>
III – Caractéristiques spectroscopiques.....	98
1. Caractéristique spectroscopiques (UV-Visible ; Infrarouge et R.M.N).....	98
a) Spectroscopie UV-Visible.....	98
b) Spectroscopie Infrarouge.....	98
c) Spectroscopie R.M.N.....	99
2. Electrochimie.....	100
3. Analyse élémentaire.....	103
4. Spectroscopie de masse.....	104
Conclusion.....	104
IV - Partie expérimentale.....	105
- Généralités.....	105
- Modes opératoires et caractéristiques.....	107
- Références.....	121
- Conclusion générale.....	123
- Résumé.....	124
- Publications.....	128

## Abréviation

ADN	Acide désoxyribonucléique
AgOTf	Triflate d'argent
BINAP	2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle
bpy	Bipyridine
COD	cycloocta-1,5-diène
d	Doublet
dd	Doublet dédoublé
DIEA	Diisopropyléthylamine
DIOP	2,3- <i>O</i> -isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-(diphénylphosphinobutane)
DIPAMP	bis[(2-méthoxyphényl)phénylphosphino]éthane
DMF	N,N-Diméthylformamide
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
I	Intensité
IR	Infrarouge
IVCT	Intervallence Charge Transfer
K10	Montmorillonite
L-DOPA	S)-2-amino-3-(3,4-dihydroxyphényl) d'acide propanoïque
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée
MLCT	Transfert de charge à caractère Métal-ligand
MMCT	Transfert de charge Métal-Métal
MMM	Métal-Molécule-Métal
NDR	Résistance négative différentielle
NiCRAL	tertioButanol+Hydruide de sodium+Nickeldiacétate+triphénylphosphine
PPM	Partie par million
Py	Pyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RX	Rayon X
s	Singulet
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilane
UV-V	Ultraviolet – Visible

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un programme de synthèse entrepris au laboratoire des Produits Naturels d'Origine Végétale et de synthèse Organique de l'université Mentouri Constantine en collaboration avec le laboratoire des Sciences Chimiques de Rennes Université de Rennes I, depuis de nombreuses années en procédant au développement de nouvelles méthodes de synthèses organiques qui sont simples, rapides, efficaces et économiques, pour les appliquer à la préparation de substances naturelles ou bioactives.

Beaucoup de molécules actives sont des polycycles fonctionnalisés que nous étudions plus particulièrement. Afin d'évaluer le potentiel thérapeutique de ces molécules, le développement de voies de synthèse chimique qui s'est révélé nécessaire pour pallier le problème d'approvisionnement depuis le milieu naturel. La synthèse organique permet également d'accéder à un grand nombre d'analogues dont les propriétés peuvent se montrer meilleures que celles de la molécule originale.

La famille des quinoléines se présente comme candidat extrêmement prometteur pour le développement de médicaments contre de nombreuses infections bactériennes et parasitaires qui posent un problème réurgent de santé publique, elles se sont également révélées efficaces comme anticancéreux et anti-inflammatoires<sup>1,2,3</sup>.

Nous avons ainsi procédé à la synthèse et caractérisation de plusieurs analogues substitués des quinoléines en multipliant la diversité et l'originalité des structures étudiées

La découverte de nouvelles méthodes de synthèses métallo catalysées connaît un essor spectaculaire ces dernières années avec l'utilisation du Palladium<sup>4</sup>, du Nickel<sup>5</sup>, du Cobalt<sup>6</sup> et du Ruthénium<sup>7</sup>. Ces méthodes permettent d'accéder à des structures polycycliques complexes. Dans ce cadre, nous avons entrepris la synthèse de complexes monométalliques à noyau ruthénien.

Les réactions en cascade découlant des réactions de cyclocarbopalladation permettent d'accéder à des structures extrêmement complexes qu'il est impossible de préparer par des méthodes de chimie traditionnelle, ce qui nous permet d'aborder d'autres domaines de la chimie synthétique pour la production de composés d'intérêt et d'application industriels, les fils moléculaires<sup>8-12</sup>.

Notre objectif est d'étudier les conditions d'obtention et de caractérisation physico-chimique de molécules organométalliques. Cette partie de nos expérimentations comporte trois volets :

- mise au point des techniques de synthèse de précurseurs organiques suivie de la synthèse de précurseurs organométalliques de complexes ruthénien puis nous sommes passés à la synthèse proprement dite.
- étude physico-chimique et structurale
- étude théorique

La caractérisation des molécules organométalliques a nécessité la conjonction de plusieurs méthodes expérimentales : la spectroscopie infrarouge, U.V visible, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), la spectroscopie de masse, l'analyse élémentaire et la diffraction aux rayons X également appliquée aux biquinoléines obtenues dans la première partie de nos travaux.

## *Références*

- 1) X. W. J. Slichenmeyer, D. D. Von. Hoff, *J. of chem. Pharmacology*, **1990**, 30, 770
- 2) Y. Zhao, Y. Chen, F. Chang, C. Tzen. *Eur. J. of Med. Chem.* **2005**, 40, 729.
- 3) Y. Chen, C. Harang, Z. Huang, C. Tseng, *Bioorganic and Med. Chem.*, **2006**, 14, 3098.
- 4) Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, (Ed. Negishi, E.), Wiley-VCH: Weinheim : **2002**, Voll.
- 5) T. Yoshinao, Modern Organonickel Chemistry Wiley-VCH, **2005**.
- 6) D. E. Fenton, Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to nanotechnology Volume 6 Transition Metal Groups 9-12, (Eds. Bernhardt, P. V.; Lawrance, G. A.), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- 7) B. M. Trost, M. U. Frederiksen, Rudd, M. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6630.
- 8) J.M. Lehn, Supramolecular chemistry, concept and perspectives **1995**, VCH Weinheim.
- 9) J.M. Tour; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 791.
- 10) R.L. Carroli , C.B. Gorman, *Angew. Chem. Ed.*, **2002**, 41, 4378.
- 11) N. Robertson , C.A. McGoman, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 96.
- 12) C. Joachim; M. A. Rotner, *PNAS*, **2005**, 102, 8801.

# **Partie I**

## **Synthèse des quinoléines et dérivés**

### **Synthèse des biquinoléines**

## **I- Introduction**

La nature constitue la source et la base de la médecine traditionnelle. Les premiers rapports faisant état de l'utilisation de plantes dans un but médicinal proviennent de Mésopotamie et sont datés de 2600 av. J.C environ. Bien que les médecines chinoises et égyptiennes relatent l'emploi de plantes comme médicament, cette médecine traditionnelle s'est largement développée sous l'impulsion gréco-romaine.

Les recherches pharmaceutiques sur les produits naturels représentent une stratégie importante pour la découverte et le développement de nouvelles substances à intérêt thérapeutique.

Ceci a, par exemple, permis la commercialisation de la morphine par E. Merck en 1826, on enregistre encore la production et la vente par Bayer du premier médicament semi-synthétique obtenu à partir d'un composé naturel : l'aspirine<sup>1</sup>.

L'extraction des dérivés de substances naturelles à effet thérapeutique est réalisée en nombre restreint et parfois très coûteuse, ce qui a obligé les chercheurs à s'orienter vers une synthèse.

La recherche de nouvelles molécules chimiques utilisables en thérapeutique constitue une nécessité pour les pays en voie de développement et prend de plus en plus de place dans la pharmacopée à l'échelle industrielle.

Ainsi les dérivés de la quinoléine tirés des plantes ont été utilisés comme des substances antimalariques<sup>2,3</sup> au début puis comme agents antibactériens,<sup>4,5</sup> anti-tumoraux,<sup>6</sup> antihépatites<sup>7</sup> et antifongiques.<sup>8</sup> D'autres chercheurs ont trouvé leurs applications dans divers domaines comme : colorants,<sup>9</sup> herbicides<sup>10</sup>.....

La quinine, principe actif de l'écorce du quinquina, représente le plus ancien et le plus connu des dérivés de la quinoléine, a été utilisé principalement dans le traitement de la malaria.

Certains travaux ont déjà abouti et leurs résultats sont aujourd'hui exploités tels les quinoléines fluorées<sup>11, 12</sup> les macrolides quinoléiniques<sup>13, 14</sup> qui agissent contre un grand nombre d'agents infectieux.

La première partie de notre thèse comporte une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur les intérêts biologiques de quelques substances à noyau quinoléique, et présentant, un rappel sur les méthodes de synthèse des composés quinoléiniques.

Dans un deuxième volet qui se rapporte à l'ensemble des travaux qu'on été réaliser nous nous sommes attachés à présenter les objectifs et les méthodologies expérimentales de notre recherche avec la mise au point de méthodes de synthèse de nos différentes molécules.

Puis les différentes molécules obtenues ont été soumis une étude analytique pour en déduire des propriétés physicochimique.

A cet effet notre travail a consisté à préparer quelques dérivés de 2-chloro-3-formylquinoléine à l'aide du réactif de Vilsmeier afin de les utiliser comme produits de départ pour la synthèse d'autres dérivés de quinoléines substitués de structures diversifiées, et nous avons réalisé également la synthèse de certains dérivés biquinoléiques.

## **II- Etude bibliographique**

Parmi les composés à effet thérapeutiques il convient de distinguer les produits dit cytotoxique (destruction de cellule infime) et les produits cytotostatiques, réduction de la prolifération cellulaire.

L'amélioration de la sélectivité des agents thérapeutiques représente un objectif majeur en chimiothérapie.

En raison même de leur grande toxicité, les quinoléines sont apparues vite comme des médicaments de choix non seulement pour leur propriétés antimalariales mais également pour d'autres effets thérapeutiques en particulier antibactérien, antiseptique et surtout anticancéreux.<sup>15, 16, 17</sup>

Par ailleurs, l'effet leishmanie<sup>18, 19</sup> a été démontré par de nombreux auteurs, d'autant que la leishmaniose est une endémie récurrente qui fait beaucoup de ravage et gagne les terrains d'autant plus qu'autant le vecteur (moustiques) que l'agent pathogène sont augmentation et résistant aux nombreuses actions d'hygiène et de santé.

### ***1- Utilisation des quinoléines comme substance antimalariale.***

Le paludisme est une endémie parasitaire majeure c'est une érythrocytopathie due à un hématozoaire du genre *Plasmodium*, transmis par la piqûre d'un moustique, l'anophèle

femelle. Son incidence dépend étroitement de l'écologie du vecteur donc de la climatologie, de l'aménagement de l'espace (déforestation, hygroagriculture), des migrations des populations et des capacités économiques à entreprendre des travaux d'assainissement. Le niveau d'endémie est étroitement lié au niveau de développement<sup>20</sup>.

Paradoxalement, une demi-douzaine seulement de médicaments antipaludiques sont disponibles sur le marché et accessibles aux populations concernées. Il est donc urgent d'intensifier d'une part la prospection de nouvelles sources de molécules douées d'activité antipaludique et d'autre part de développer la recherche de molécules et/ou associations de molécules pouvant potentialiser l'action de la chloroquine qui est aujourd'hui le médicament de première intention et le plus accessible dans les pays en développement.

Les quinoléines sont des alcaloïdes d'origine végétale dont l'extraction en faibles quantités ne suffit plus à la demande, il est apparu nécessaire de les synthétiser chimiquement à partir de différents substitués. Une grande variété de structures révélant des activités pharmacologiques diverses ont été obtenus. Cependant beaucoup de cas la préoccupation d'un grand nombre de laboratoire à travers le monde. Beaucoup de produits à base de quinoléine sont fabriqués et commercialisés.

Bien que les quinoléines aient été très utilisées comme antipaludiques, elles se sont révélées également très efficaces comme anti-inflammatoires<sup>4</sup>, bactéricides<sup>5</sup> et anti-tumoraux<sup>6</sup>.

## ***2- Utilisation en chimiothérapie antitumorale.***

Le cancer constitue l'une des principales causes de décès dans l'ensemble des pays développés puisqu'il représente la deuxième cause de mortalité après les maladies cardiovasculaires. De par l'importance du nombre de personnes qu'il atteint, il constitue un problème majeur de santé publique.

Le cancer appartient au groupe des maladies néoplasiques, c'est-à-dire liées à une prolifération cellulaire anormale de type anarchique.

A l'heure actuelle, la **chimiothérapie anticancéreuse**, indispensable pour le traitement des leucémies et des métastases, reste très utilisée grâce à ses indications de plus en plus étendues, les produits dispensables étant également de plus en plus nombreux et performants. L'objectif de cet outil thérapeutique est de traiter le malade par

des molécules capables de réduire la prolifération de cellules cancéreuses. Les quinoléines par leur effet cytotoxique sont de plus en plus utilisées en chimiothérapie anti cancéreuse<sup>17</sup>.

### 3- Utilisation comme antibiotique.

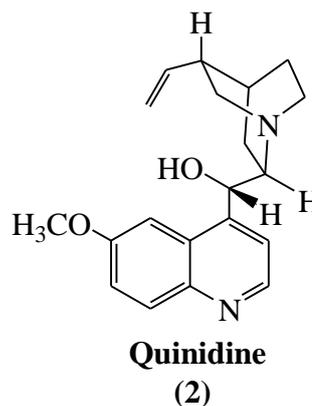
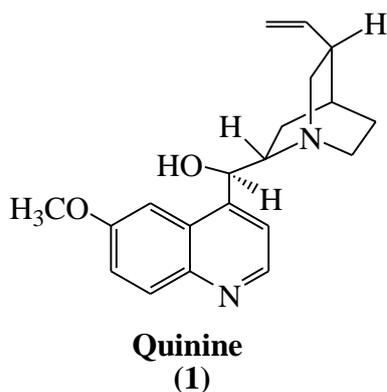
Depuis longtemps les quinoléines sont utilisées comme bactéricides car elles pénètrent dans le cytoplasme bactérien par diffusion et inhibent l'ADN-gyrase en formant un complexe ternaire ADN-gyrase-quinolone, il s'en suit une inhibition rapide de la synthèse de l'ADN suivie par la mort de la bactérie<sup>21, 22</sup>.

### 4- Exemples de molécules.

A titre d'exemple nous citons quelques molécules ayant montré leur efficacité pharmacologique sur différentes pathologies.

Parmi les dérivés quinoléiques les plus connus et les plus anciens : **La quinine (1)** et **la quinidine (2)** qui sont extraits de l'écorce du quinquina.

- La quinine et la quinidine sont deux énantiomères, la quinidine, isomère droit, est plus active que la quinine, isomère gauche, mais plus toxique.



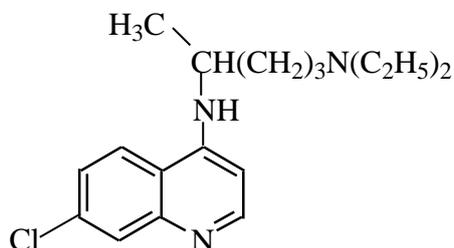
- L'isolement et la purification de la quinine ont été obtenus en 1820 par Pelletier et Caventou.

La quinine est le principe actif antimalarien le plus ancien et le plus efficace. Elle a aussi prouvé son efficacité dans le traitement des maladies cardiaques<sup>23</sup>.

- La quinidine présente également une activité thérapeutique sur les vaisseaux cardiaques, c'est une substance anti-arythmique<sup>24</sup>.

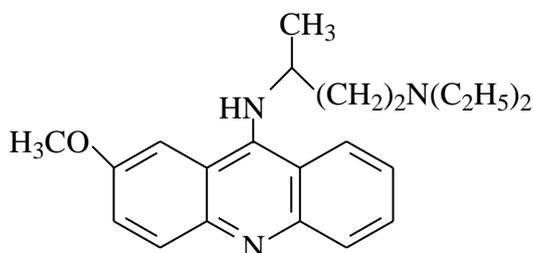
Plusieurs dérivés quinoléiques ont été synthétisés et ont montré une excellente efficacité contre plusieurs maladies.

**La chloroquine (3)** est connue depuis 1934, c'est le premier médicament utilisé avec succès contre le paludisme. Elle a été également utilisée dans des affections dermatologiques et rhumatologiques, et pour lutter contre certaines infections virales.



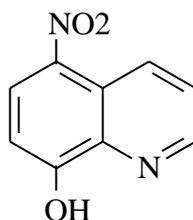
**La chloroquine**  
**(3)**

**La mépacrine (4)** est très efficace contre la malaria malgré des effets secondaires<sup>25</sup> et elle conserve une certaine activité contre le paludisme à falciparum résistant à la chloroquine.



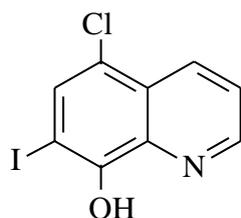
**La mépacrine**  
**(4)**

Parmi les hydroxyquinoléines nous citons : **Le 8-hydroxy-5-Nitroquinoléine**<sup>26</sup> (**Nibiol**) (5) est un agent antifongique et antibactérien urinaire. En thérapeutique vétérinaire, il est prescrit comme antiseptique des voies génitales et comme anti-infectieux intestinal.



**8-hydroxy-5-Nitroquinoléine**  
**(5)**

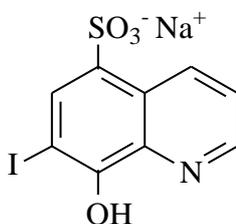
Le **5-chloro-7-iodo-8-hydroxyquinoléine**<sup>27</sup> (**clioquinol**) (**6**) est utilisé comme antiseptique intestinal.



**5-chloro-7-iodo-8-hydroxyquinoléine**

(6)

Le **8-hydroxy-7-iodoquinoléine-5-sulfonate de sodium** (**7**) est aussi un antiseptique actif sur les kystes et les amibes.<sup>28</sup>

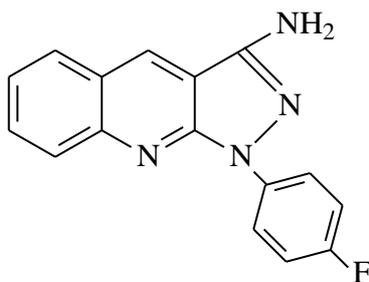


**8-hydroxy-7-iodoquinoléine-5-sulfonate de sodium**

(7)

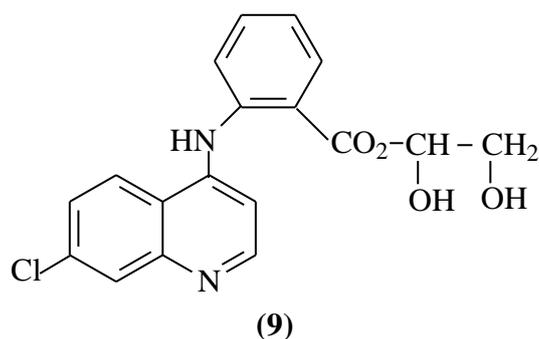
D'autres dérivés de la quinoléine tels que les pyrazolo [3,4,b] quinoléines présentent une activité antibactérienne<sup>21,22</sup> et antiviral<sup>29</sup> comme :

Le **3-Amino-1-(4-fluorophenyl)-1H-pyrazolo [3,4-b] quinoléique** (**8**) qui manifeste une activité antimicrobienne comparable à celle de l'ampicilline<sup>30</sup>.

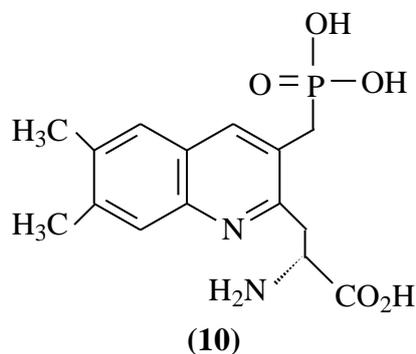


(8)

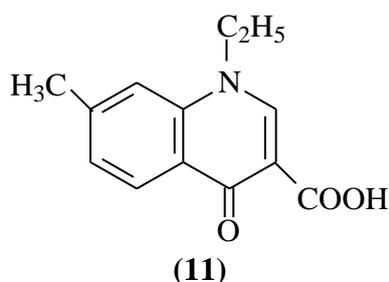
**La glafenine (9)** est un antalgique actif sur toutes les douleurs rhumatismales, traumatiques, neurologiques et viscérales<sup>28</sup>.



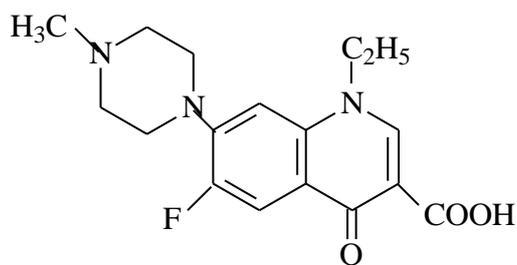
**L'acide 2-amino-3-(6,7-diméthyl-3-(phosphonométhyl)quinoléin-2-yl) propanoïque (10)** synthétisé par Swahn et coll<sup>31</sup> montre une activité analgésique.



**L'acide nalidixique (11)** est un antibiotique d'une autre classe de composés hautement actifs : les quinolones à propriétés antibiotiques : c'est l'une des premières molécules actives<sup>31</sup>,

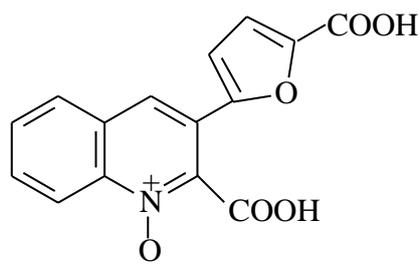


**La pefloxacin (12)** halogénoquinolone a montré un profil pharmacocinétique très intéressant.



(12)

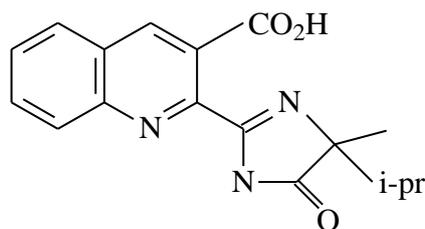
Dans le domaine de la médecine vétérinaire, certains dérivés de la quinoléine ont aussi des activités biologiques antibactériennes<sup>32</sup> nous citons : **La Niferoquine (13)**



(13)

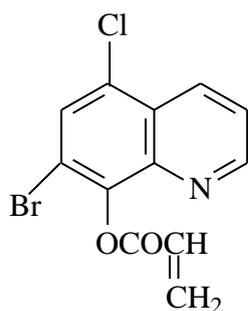
D'autres composés comportant le noyau de la quinoléine sont utilisés également dans le domaine de l'agrochimie :

**L'imazaquine (14)** est un herbicide très puissant qui montre un large spectre d'action<sup>10</sup>.

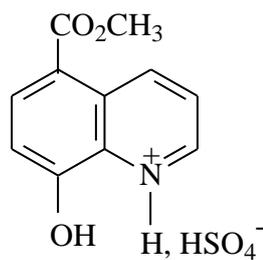


(14)

**L'halacrine (15)** et **le quinacétol (16)** sont parmi les agents antifongiques les plus employés en agriculture<sup>8</sup>.

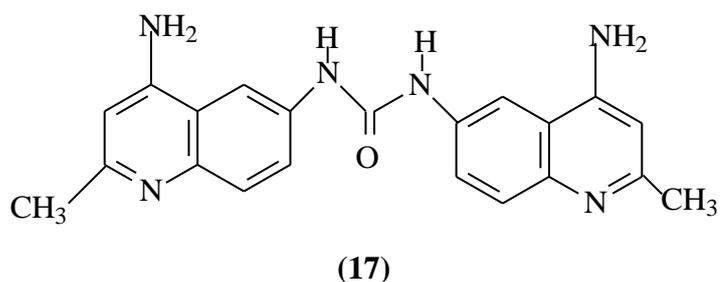


(15)



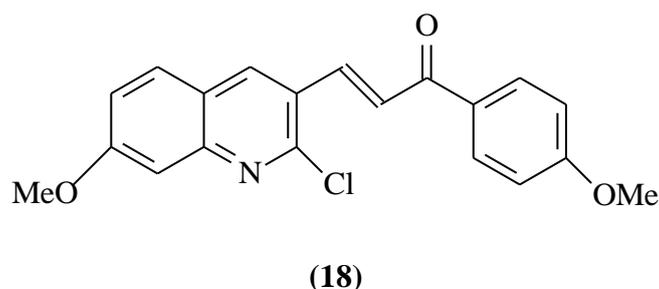
(16)

Le **Surfène(17)** appartient à la famille des urées substituées de poids moléculaires élevés, il est préconisé comme antiseptique à usage externe.<sup>33</sup>

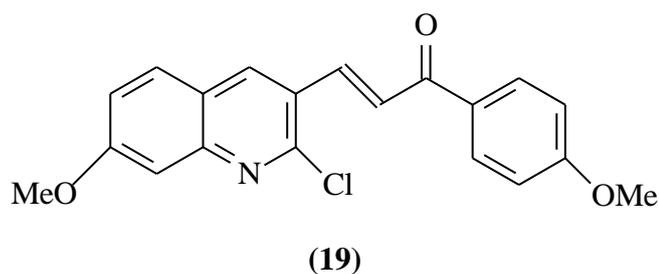


A l'instar de toutes ces découvertes, notre laboratoire a, depuis quelques années, développé un axe de recherche consacré principalement à la préparation et à l'évaluation biologique de dérivés de la quinoléine ; parmi ces molécules :

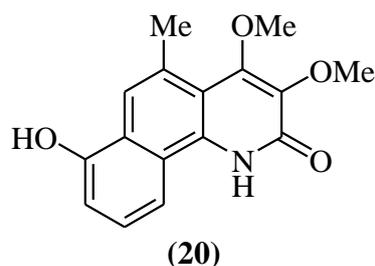
**le 1-phényl[3-(2-chloro-7-méthoxyquinoly)]-2-propen-1-one(18)** qui possède certaines potentialités immunomodulatrices *in vivo* et qu'il stimule les macrophages de la muqueuse ainsi que d'autres cellules telles les lymphocytes<sup>34</sup>.



L'étude de l'activité biologique de certains dérivés originaux, préparés au sein de notre université, a fourni des résultats très encourageants : **le 3-(2-chloro-7-méthoxyquinoléine-3-yl)-1-(4-méthoxyphényl)-propène-2-one (19)**, par exemple, a montré une activité anticancéreuse (cytotoxicité) envers les cellules humaines K 562 ( $ID_{50} < 7.5 \mu\text{g/mL}$ )<sup>35</sup>.



Un autre constituant bioactif, l'Asimicilone extrait de la brindille d'*Asimia parviflora*, possède une activité cytotoxique<sup>36</sup>.



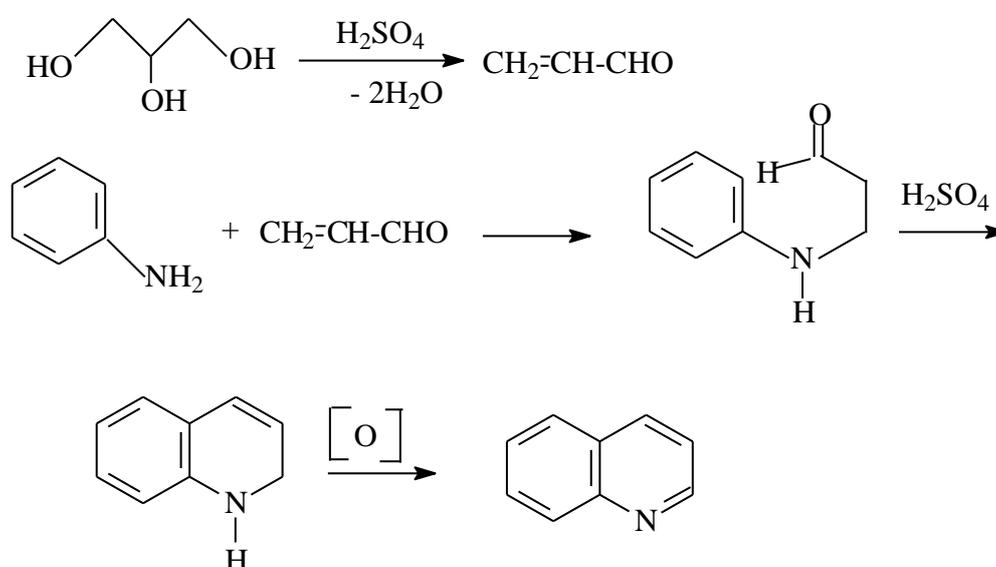
### III- Les méthodes de synthèse des quinolines

Dans le but de renouveler la pharmacopée et de disposer de molécules de plus en plus performantes, de nombreuses méthodes de synthèses ont été développées.

#### 1- méthode de Skraup.

La première synthèse de la quinoléine a été mise en œuvre par Koenigs<sup>37</sup> elle consiste à faire passer les vapeurs d'éthylamine et d'autre alkylanilines sur l'acroléine.

Cette méthode a été suivie par celle de Skraup<sup>38,39</sup> qui consiste à faire réagir l'aniline, le glycérol l'acide sulfurique concentré et un oxydant doux (nitrobenzène) à température élevée (supérieur à 120°C). La réaction est illustrée dans le schéma qui suit :



**Schéma 1**

La synthèse de Doebner-Von Miller<sup>40</sup> similaire à celle de Skraup, est une réaction entre une arylamine primaire et des aldéhydes ou des cétones  $\alpha, \beta$  – insaturés :

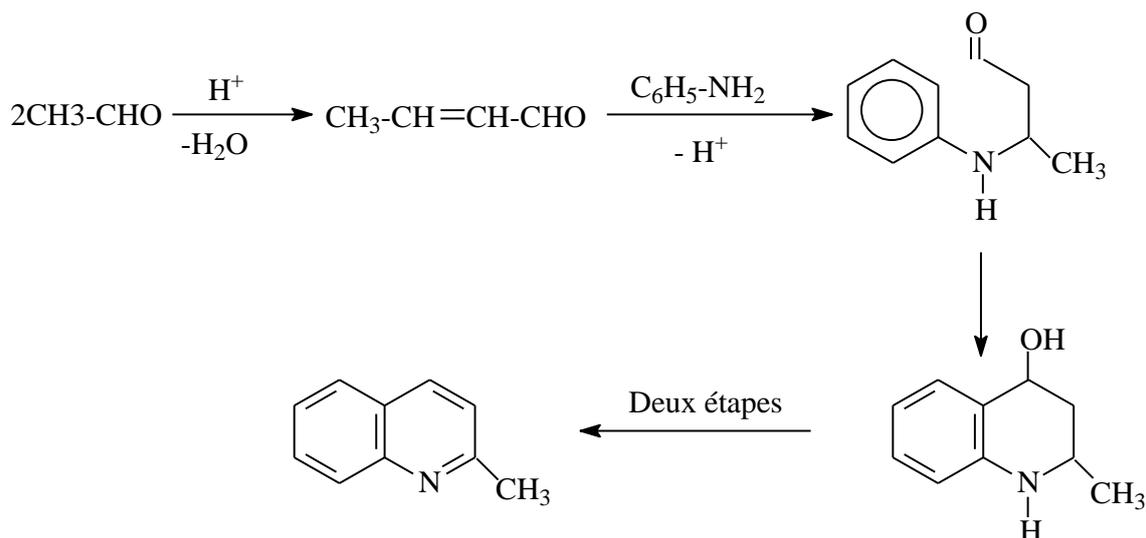


Schéma 2

### 2- méthode de Combes.

La synthèse de Combes<sup>41</sup> est une réaction de condensation, au cours de laquelle les  $\beta$ -dicétones ou les aldéhydes  $\beta$ -cétoniques sont condensés avec les arylamines à 100°C, en présence d'un acide fort conduisant à la formation de quinoléines.

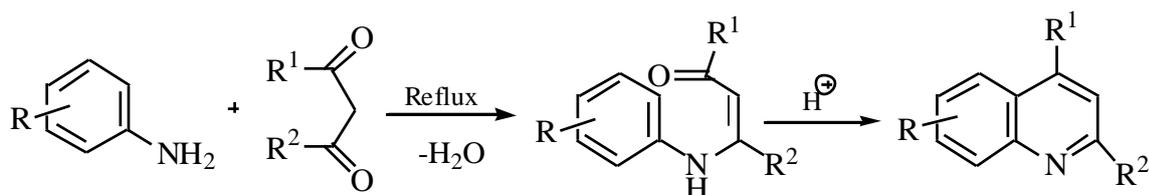


Schéma 3

### 3- Dérivés des quinoléines.

Friedlander et Coll<sup>42</sup> ont synthétisé des dérivés de la quinoléine selon la réaction de condensation des o-aminobenzaldéhydes ou o-aminoacétophénones avec les aldéhydes. Les bases de Schiff ainsi formées, sont cyclisées en dérivés quinoléiques différemment substitués.

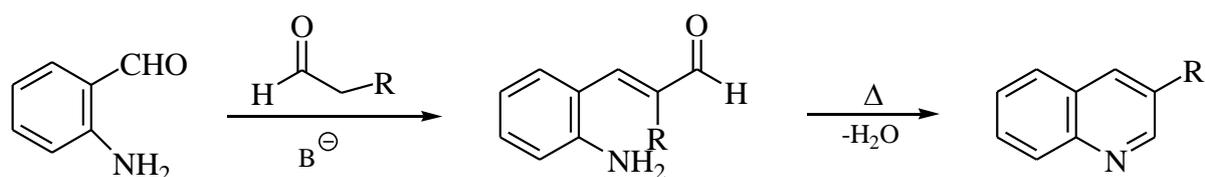


Schéma 4

La synthèse de Gibbs<sup>43</sup> reprenant celle de Friedlander obtient le 2-méthyl-4-phénylquinoléine-3-carboxylate d'éthyle en condensant l'acétoacétate d'éthyle dans l'acétonitrile à température ambiante en présence de Triflate d'Yttrium. Le rendement de la réaction est de 92%.

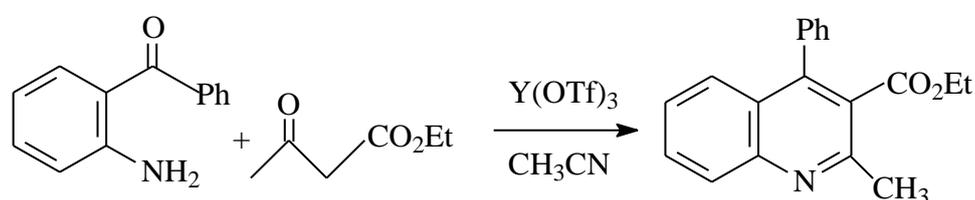


Schéma 5

Pfitzenger<sup>44</sup> modifie le procédé de synthèse de Friedlander dans un milieu basique. La réaction génère l'ion o-aminobenzoyl-formiate, ce dernier réagit avec un dérivé carbonylé et produit la -4-carboxyquinoléine :

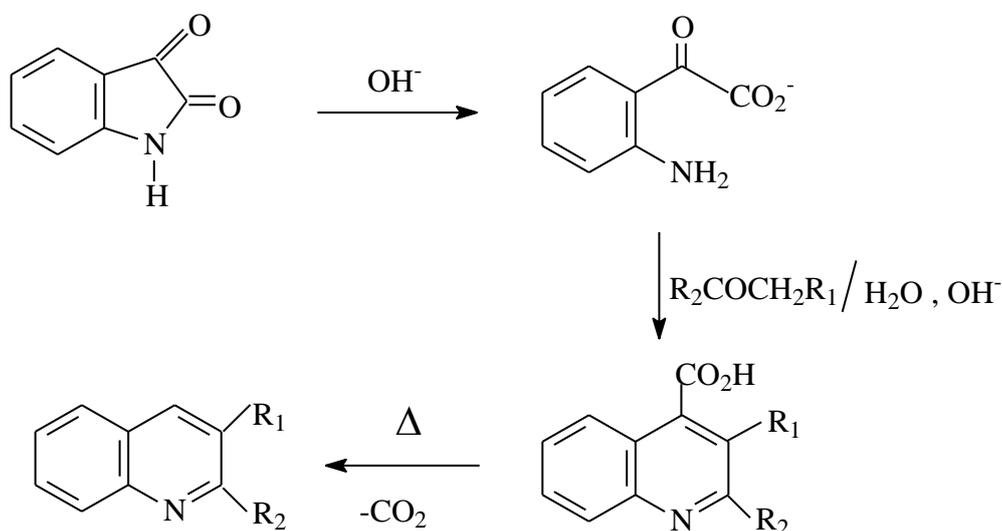
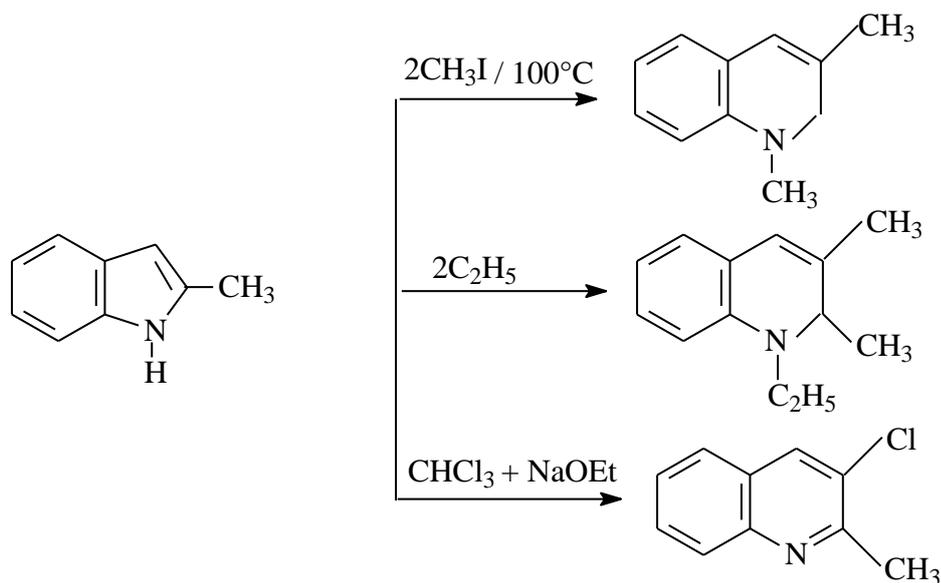


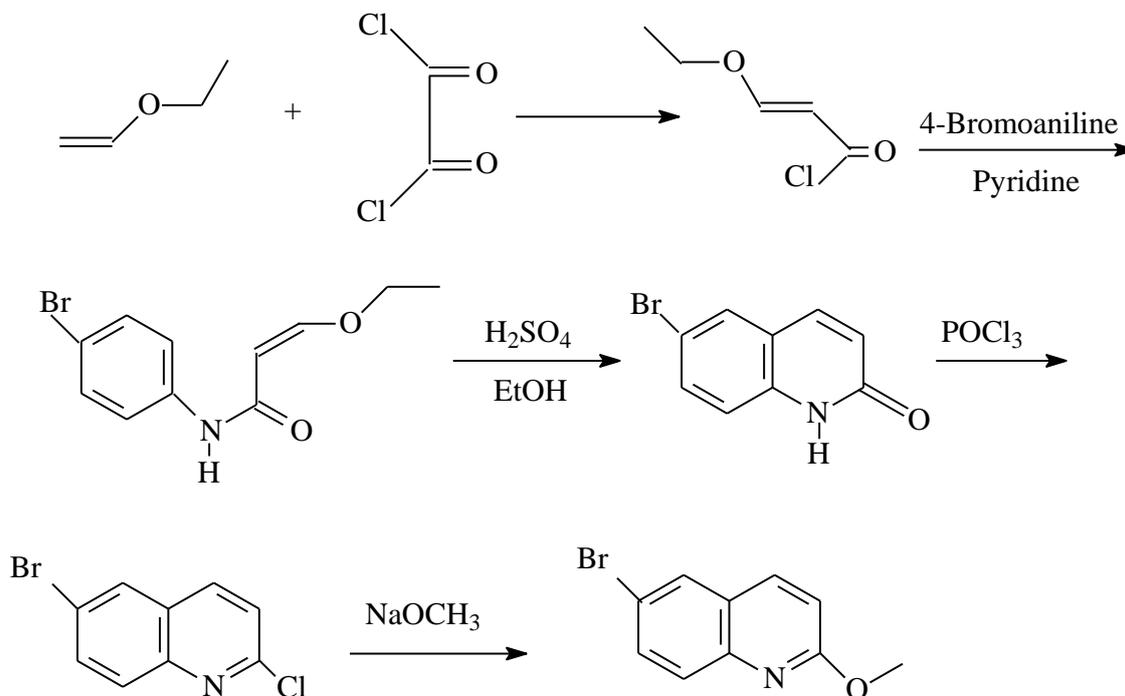
Schéma 6

La transformation d'autres hétérocycles conduit à des dérivés quinoléiques, à partir du 2-méthylindole. Ce dernier est transformé en dérivés quinoléiques par l'action d'un halogénure d'alkyle ou par l'action de l'EtONa dans le chloroforme<sup>45-46</sup>.



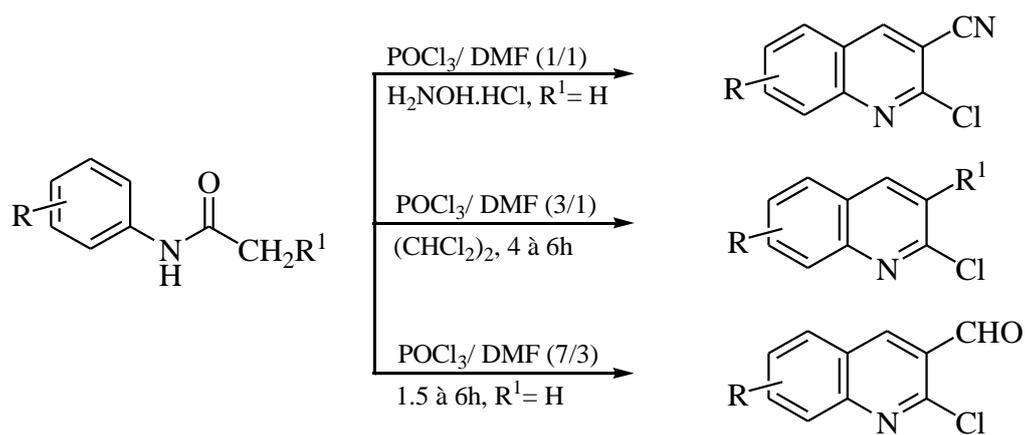
**Schéma 7**

Boston et coll<sup>47</sup> ont préparé les dérivés de la quinoléine en faisant réagir le 4-bromoaniline avec le chlorure de (E)-3-Ethoxyacryloyle, le produit obtenu est cyclisé en présence de l'acide sulfurique :



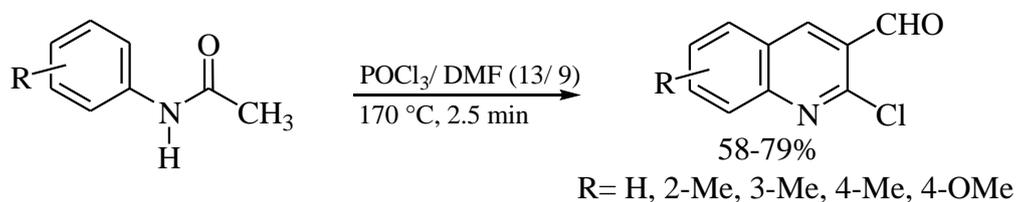
**Schéma 8**

La synthèse la plus utilisée actuellement est celle de Meth-Coln<sup>48</sup> qui est une méthode efficace pour la préparation des dérivés de quinoléine par action du réactif de Vilsmeier POCl<sub>3</sub>/DMF dans un rapport qui varie d'une réaction à l'autre<sup>49,50</sup>.



**Schéma 9**

La synthèse de Meth-Coln a été reprise par Sotya et coll<sup>51</sup> dans des fours à micro-ondes à une température élevée et sur le gel de silice comme réacteur support. Ils ont obtenu les dérivés de la 2-chloro-3-formylquinoléine avec de bons rendements :



**Schéma 10**

## IV- Méthode de synthèse des bis hétérocycles azotés.

### 1- Introduction.

La première création d'une liaison carbone-carbone a été décrite par Kolbe<sup>52</sup> en 1845 lors de la synthèse de l'acide acétique. Depuis, les réactions de formation de liaisons carbone-carbone se sont multipliées en augmentant la capacité à élaborer des motifs de plus en plus complexes<sup>53</sup>. Durant ces deux dernières décennies ont émergées de nouvelles réactions catalysées par les métaux de transition<sup>54</sup>, adaptés du fait de leur grande flexibilité et de leur réactivité variée et modulable. De nouvelles perspectives en synthèse ont été offertes de former des motifs originaux.

Des métaux de transition comme le palladium<sup>55</sup>, le cobalt<sup>56</sup>, le cuivre<sup>57</sup>, **le nickel**<sup>58</sup>, l'iridium<sup>59</sup>, le ruthénium<sup>60</sup> et le rhodium<sup>61</sup> ont démontré d'excellentes réactivités et permis l'essor de nombreuses réactions.

Un des objectifs de mon étude est d'augmenter la complexité des molécules de quinoléines, et donc de parvenir à concevoir, synthétiser et caractériser des structures présentant plusieurs motifs secondaires. C'est donc principalement dans cette perspective que s'est inscrit mon travail de thèse. Ce manuscrit tentera de montrer de façon synthétique les principaux résultats obtenus.

Dans un premier temps, la synthèse de systèmes originaux a été réalisée et dans un deuxième temps, ces systèmes ont été caractérisés et étudiés (par RMN, diffraction aux rayons X...). De plus, une partie de ces travaux a donné lieu à des collaborations internationales (laboratoire Sciences Chimique de Rennes Université de Rennes I).

Nous avons principalement utilisé les oligomères dérivées de la quinoléine (2-chloro-3-formylquinoléine et les substituées par des méthyles et des méthoxy) par l'incorporation de résidus méthyles afin de fonctionnaliser ces oligomères, ouvrant ainsi la voie vers la reproduction et/ou l'amélioration de l'activité biologique de produits naturels.

La synthèse permettant d'accéder à un grand nombre d'analogues dont les propriétés peuvent se montrer meilleures que celles de la molécule de départ.

Par ailleurs les molécules de bas poids moléculaire constituent un moyen d'investigation des macromolécules biologiques permettant :

- 1- de les mettre en évidence.
- 2- d'étudier leurs fonctions.
- 3- de perturber leur fonction en vue de bénéfices thérapeutiques.

La conception et la synthèse de ces molécules sont amenées à jouer un rôle encore plus important dans le futur car le développement du projet du génome humain va conduire à un accroissement exponentiel de cibles biologiques dont la majorité sont encore inconnues.

Notre but était avant tout d'augmenter les chances de trouver de nouvelles structures moléculaires capables d'interagir avec des macromolécules biologiques en nous inspirant de la structure de pharmacophores connus car l'on sait que ces fragments structuraux sont susceptibles d'être reconnus par des macromolécules biologiques. Ces deux stratégies sont suivies dans nos programmes de recherche.

En nous basant sur des analogues de produits naturels de la classe des alcaloïdes nos travaux ont conduit à l'accès performant à des hétérocycles azotés à 6 chaînons abondamment rencontrés dans la nature et constituant de nombreux pharmacophores.

Les voies de synthèse à mettre au point devaient être courtes, efficaces, applicables à la synthèse combinatoire et susceptible de fournir une très grande diversité de structures. Ces objectifs ont pu être atteints dans la première phase du travail ce qui a permis d'obtenir des molécules de quinoléines substituées<sup>51</sup> en vue de produire des molécules d'intérêt thérapeutique.

Dans la seconde phase de nos travaux nous nous sommes intéressés à la complexation de ces molécules. Cette thématique a pour vocation de rechercher et d'étudier de nouveaux systèmes complexants et l'étude des complexes originaux formés avec des ions ou des molécules. Le développement de nouveaux procédés de synthèse est une phase importante dans la préparation de nouvelles molécules, de nouveaux polymères permettant l'obtention de fonctionnalités originales et à terme la modulation des propriétés chimiques de nouveaux ligands, complexants, cryptants, molécules bioactives ou matériaux et nanomatériaux moléculaires.

L'élaboration de synthèses rapides et efficaces de molécules organiques complexes à partir de substrats de départ simples et utilisant un minimum d'étapes constitue un véritable enjeu de la chimie organique contemporaine. Celle-ci nécessite le développement de nouvelles méthodologies, compte tenu des progrès considérables apportés par l'utilisation de métaux de transition. Des stratégies répondant aux contraintes « d'économie d'étapes et d'atomes » ont été développées. Elles permettent la formation de plusieurs liaisons C-C, dans des conditions douces et généralement catalytiques, donnant des composés fonctionnalisés.

## 2- Catalyseurs à base de Palladium :

Les réactions de formation de liaisons carbone-carbone catalysées par le palladium<sup>55</sup> ont été extrêmement développées et spécialement les réactions de Mizoroki-Heck<sup>62</sup>, Kumada-Corriu<sup>63</sup>, Stille<sup>64</sup>, Tsuji-Trost<sup>65</sup>, Sonogashira<sup>66</sup>, Hiyama<sup>67</sup>, Negishi<sup>68</sup> ou Suzuki-Miyaura<sup>69</sup>.

La cyclocarbopalladation a évolué en tant que méthode potentielle pour la synthèse de composés bicycliques en une seule étape<sup>70</sup> (Schéma 11).

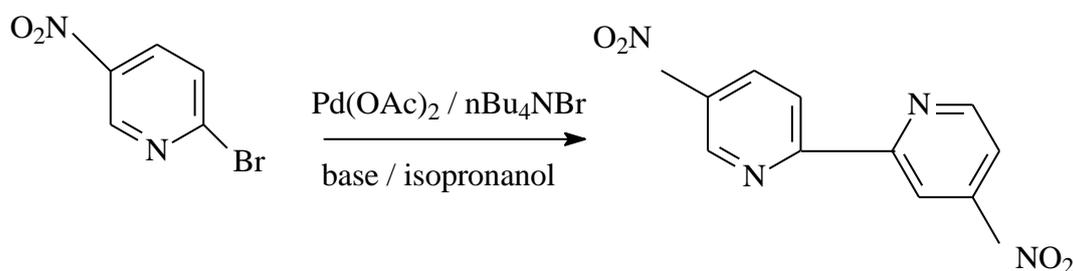


Schéma 11

La synthèse des biquinolènes est réalisée à partir du 2-chloroquinoléine et 2-éthynylquinoléine<sup>71</sup> en présence de  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2 / \text{CuI}$ , pipéridine (Schéma12).

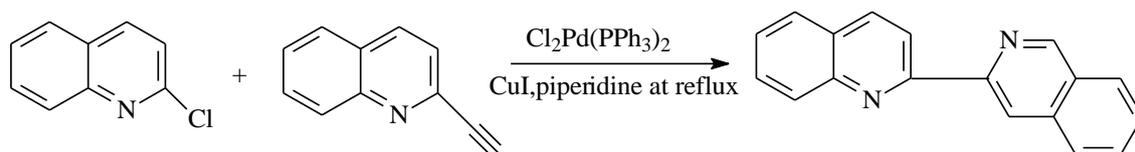
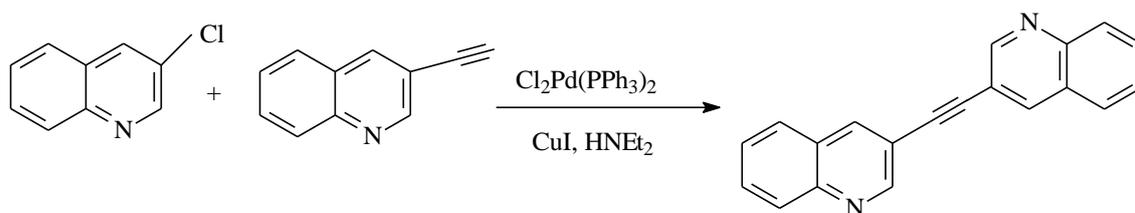


Schéma 12

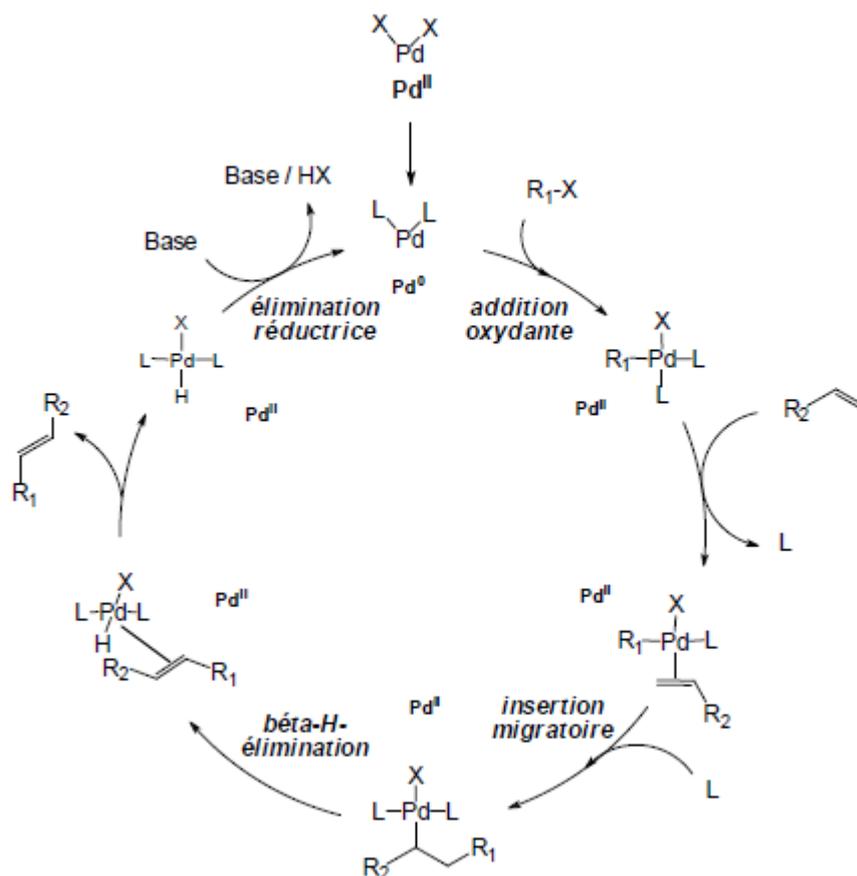
-Et en présence de  $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2 / \text{CuI}$ ,  $\text{HNEt}_2$  (Schéma13).



**Schéma 13**

Les propriétés catalytiques du palladium sont utilisées pour la formation de liaisons C-C, et étudiées très largement dans de nombreux processus parmi lesquels, les réactions de Miyaura et de Suzuki<sup>69</sup>.

Parmi les réactions les plus utilisées en synthèse organique existe la réaction de Heck<sup>72</sup> qui permet de créer une liaison C-C entre une oléfine et un composé halogéné insaturé ou un triflate aromatique. Le terme de Heck est associé en tout premier lieu à l'arylation catalytique des oléfines, originellement découverte par Mizorok<sup>73</sup> et Heck. Elle consiste en plusieurs étapes qui se suivent lors de l'établissement d'un cycle catalytique (Schéma14):



**Schéma 14**

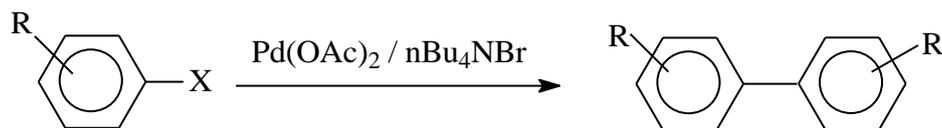
- La première étape est l'activation qui consiste au passage du palladium (II) au palladium (0). Cette réduction est généralement réalisée grâce à l'addition dans le milieu réactionnel d'une phosphine<sup>74</sup>, mais peut être également réalisée avec des amines<sup>75</sup> telle que la triéthylamine.

- L'étape d'addition oxydante est un processus dans lequel la rupture de la liaison C-halogène est pratiquement simultanée avec la formation des liaisons métal-C et métal-halogène. L'ordre de réactivité des halogénures vis-à-vis de l'addition oxydante est  $I > OTf > Br \gg Cl$ . Un substituant électroattracteur ( $COCH_3$ ,  $NO_2$  ...) sur le cycle aromatique active le substrat pour cette étape et un substituant électrodonneur ( $OMe$  ...) le désactive.

- La formation de la nouvelle liaison C-C par insertion migratoire.

- La dernière étape correspond à la libération du produit, suite à une  $\beta$ -élimination. Le catalyseur palladé est quant à lui régénéré pour reconduire un cycle, grâce à l'action d'une base.

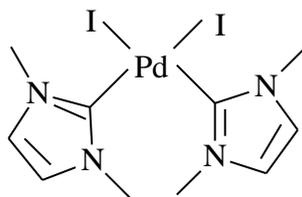
Ainsi la réaction consiste en la création d'une liaison carbone-carbone entre des dérivés halogénés insaturés, généralement avec des catalyseurs de palladium<sup>70</sup> (II) ou (0), comme par exemple  $Pd(OAc)_2$  (Schéma15).



**Schéma 15**

Dans ces réactions d'autres ligands ont été utilisés dans la complexation moléculaire, comme par exemple les carbènes N-hétérocycliques nucléophiles et les imidazol-2-ylidènes, en tant qu'alternatives aux ligands phosphines en catalyse homogène<sup>77</sup>. Un de leur avantage est de ne pas se dissocier du centre métallique permettant ainsi de ne pas devoir rajouter des ligands pour éviter la formation de métal massif.

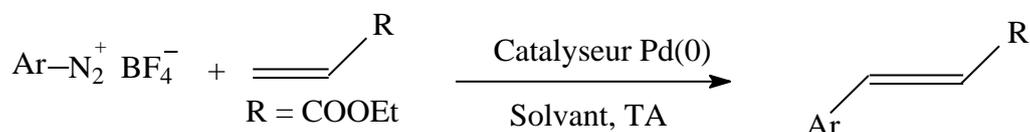
Un des premiers exemples d'utilisation de complexes de palladium bis-carbène (Schéma16) a été utilisé comme catalyseur de la réaction de couplage entre la 4-bromoacétophénone et l'acrylate de n-butyle.



**Schéma 16**

Ces catalyseurs bis-carbènes sont formés par réaction entre les complexes de palladium avec des sels de chlorure d'imidazolium. Une mise au point récente d'Haneda<sup>78</sup> décrit l'utilisation de systèmes catalytiques simples, tels que des catalyseurs au palladium à motif imidazole et imidazoline.

Le couplage entre des sels de diazonium et une oléfine est une réaction qui se réalise à température ambiante, généralement sans base, évitant l'utilisation de ligands phosphines, et pouvant être réaliser à l'air<sup>76</sup> (Schéma17).



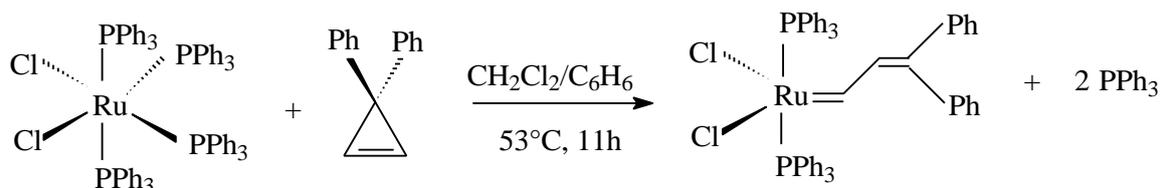
**Schéma 17**

### 3- Catalyseurs à base de ruthénium :

Le premier catalyseur chiral de ruthénium(II), [Ru<sub>2</sub>(DIOP)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>], a été découvert en 1975 par l'équipe de James<sup>79</sup>.

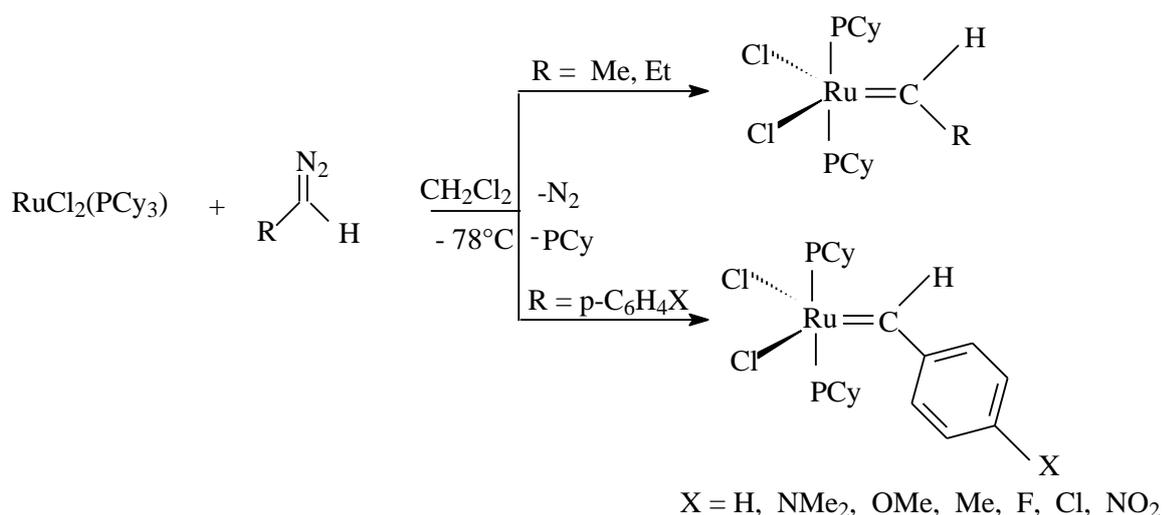
Au début des années 1990, les travaux de recherche sur les complexes chiraux du ruthénium(II) se sont peu à peu orientés vers des méthodes générales permettant la complexation d'une plus grande variété de diphosphines chirales<sup>80</sup>.

La plupart des applications récentes de la métathèse utilise les catalyseurs carbéniques à base de ruthénium. Ceux-ci présentent l'avantage d'être aisément accessibles, faciles à utiliser et tolérants vis-à-vis de nombreux groupes fonctionnels. Grubbs a ainsi synthétisé, en 1992, le premier carbène de ruthénium actif en métathèse<sup>81</sup> (Schéma18).



**Schéma 18**

Le remplacement de la triphénylphosphine par la tricyclohexylphosphine a permis d'améliorer notablement l'activité du catalyseur. Ces complexes sont appelés catalyseurs de Grubbs de première génération<sup>82</sup> (Schéma19).



**Schéma 19**

La substitution d'une phosphine par un ligand carbénique *N*-hétérocyclique, dit carbène d'Arduengo<sup>83</sup> a permis de développer les catalyseurs de Grubbs de deuxième génération.

Les catalyseurs de deuxième génération sont très faciles à manipuler et montrent une tolérance exceptionnelle vis-à-vis de nombreux groupements polaires tels que les esters, les amides, les cétones, les aldéhydes et même les acides et l'eau<sup>84</sup>. Ils sont aussi actifs que les catalyseurs de Schrock<sup>85</sup>, voire plus.

Le développement de nouveaux catalyseurs, dits de troisième génération, suscite, encore l'intérêt de nombreux groupes : changer les propriétés de complexation des

ligands sur le ruthénium pourrait permettre d'augmenter les rendements des réactions, voire de rendre certaines possibles.

Chauvin<sup>86</sup> et son groupe ont été les premiers à proposer un mécanisme pour les réactions de Métathèse. Celui-ci est aujourd'hui communément accepté et repose sur un enchaînement de cycloadditions/cycloréversions [2+2] impliquant des espèces métallacyclobutanes (Schéma20).

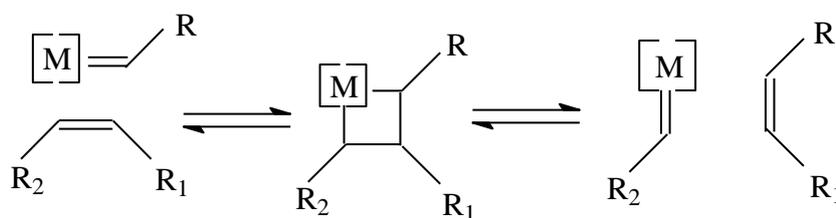


Schéma 20

#### 4- Catalyseurs à base de rhodium

A la fin des années 1970, Noyori a synthétisé le premier ligand possédant un motif biaryle chiral par atropoisomérisation, le BINAP. Ce ligand a d'abord été utilisé pour la synthèse d'acides aminés et a eu ensuite de multiples applications en catalyse asymétrique. Par la suite, des centaines de ligands chiraux dont la majeure partie possède un motif biaryle, ont été préparés<sup>87</sup>.

Une avancée majeure, consistant à utiliser un ligand chiral pour l'hydrogénation de déhydroaminoacides catalysée par les complexes de rhodium, a été apportée par Kagan<sup>88</sup> en 1971. Le ligand DIOP de symétrie C<sub>2</sub> dérivé de l'acide tartrique a ainsi permis d'obtenir la phénylalanine avec un excès énantiomérique de 80 % (Schéma21).

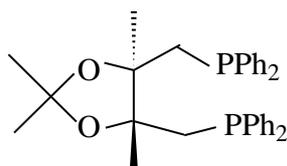
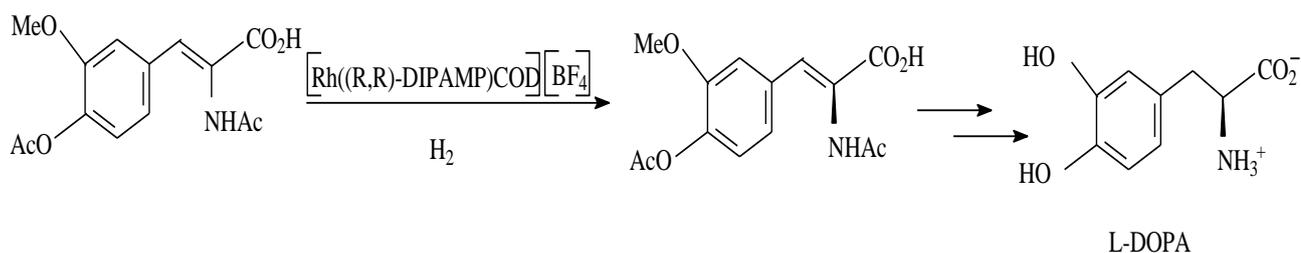


Schéma 21

En 1972, Knowles<sup>89</sup> et coll. ont utilisé ce concept de ligand bidentate chiral lors de la synthèse de la L-DOPA, un médicament servant dans le traitement de la maladie de

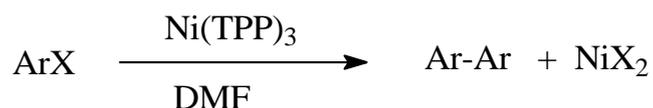
Parkinson. L'étape clé de cette synthèse est l'hydrogénation asymétrique catalysée par un complexe rhodium-DIPAMP de l'énamide (Schéma22).



**Schéma 22**

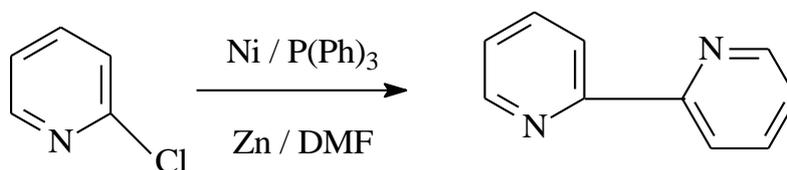
### 5- Catalyseurs à base de Nickel :

Parmi les métaux de transition étudiés, le nickel s'est avéré un matériau de choix offrant de nombreux champs d'application dans la synthèse organique. Une des techniques préconisée est basée sur l'emploi de bis (1,5-cyclooctadiène) nickel(0) [Ni(COD)<sub>2</sub>] et de tetrakis(triphénylphosphine)nickel(0) [Ni(TPP)<sub>4</sub>] dans la synthèse de biaryls symétriques : en présence de zinc et de triphénylphosphine le Ni(TPP)<sub>3</sub> est généré *in situ*, puis la solution de nickel zéro valent est utilisée dans les transformations organiques<sup>90</sup> (Schéma23).



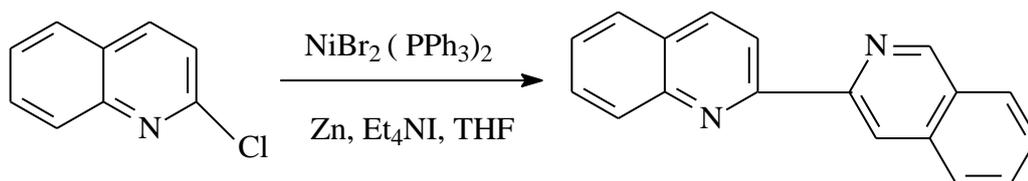
**Schéma 23**

Ainsi le couplage Ni (0)/Zn a été utilisé dans la synthèse des bi pyridines<sup>91</sup>(Schéma 24).



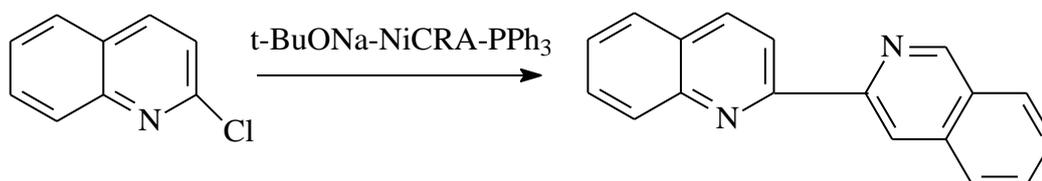
**Schéma 24**

**Iyoda** et coll<sup>92</sup> ont synthétisé des biquinolèines en utilisant le NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en présence de zinc, Et<sub>4</sub>Ni dans le THF (Schéma25).



**Schéma 25**

Le NiCRAL s'avère un bon réactif pour coupler les hétérocycles contenant des halogénures d'azote<sup>93</sup> (Schéma26):



**Schéma 26**

## 6- métathèse des biquinoléines.

Les chloroquinones ont été synthétisées comme précurseurs anti malariques. L'acide 8-amino-2-quinoline carboxylique fait partie de la classe, encore peu étudiée, des acides  $\delta$  aminés. Sa version protégée (par un ester pour la fonction acide et un nitro pour sa fonction amine) est aisément synthétisée. Des oligomères de différentes tailles sont synthétisées relativement facilement en utilisant une stratégie convergente qui consiste à doubler la longueur de l'oligomère à chaque cycle de couplage. Un dimère résulte du couplage de deux monomères. Les problèmes de synthèse principalement rencontrés sont le fait d'un encombrement stérique croissant des fonctions réactives et de la faible nucléophilie des amines aromatiques.

Ainsi les complexes de rhodium ont fait l'objet d'une attention particulière ces dernières années du fait de leur utilisation comme catalyseur d'hydrogénation mais également pour leurs potentialités antibactériennes et anticancéreuses.

Bien que les quinoléines soient surtout utilisées pour la préparation de molécules organiques, elles sont devenues un matériau de choix pour la synthèse de nano- objets possédant des propriétés conductrices et optiques. Leur flexibilité leur confère des caractéristiques moléculaires spécifiques.

A travers les différents exemples cités au hasard précédemment, nous avons presque ceux qui nous semblaient être les plus représentatifs dans le cadre de nos travaux.

De plus, la possibilité de fonctionnaliser ces oligomères par des résidus hydrosolubilisants, ouvre la voie vers la reproduction et/ou l'amélioration de l'activité biologique de peptides naturels.

## Voies de synthèses des quinoléines et dérivés.

Les travaux de recherche réalisés dans notre laboratoire se situent dans les perspectives nouvelles offertes à la chimie de synthèse. Les recherches s'articulent autour de deux thèmes principaux : la conception et la synthèse de molécules biologiquement actives, le développement de nouvelles méthodes de synthèse en vue d'applications à la chimie combinatoire ou au développement de procédés pour la synthèse de molécules d'intérêt thérapeutique. Dans ce contexte l'étude de systèmes moléculaires complexes comme les liquides moléculaires, les édifices supramoléculaires, les systèmes moléculaires organisés ou les assemblages molécules-macromolécules biologiques, permet d'aborder les problèmes relatifs aux systèmes moléculaires avec une vision pluridisciplinaire. Cette pluridisciplinarité visant à améliorer les outils et les méthodes d'études.

Les dérivés de 2-chloro-3-formylquinoléine sont obtenus à partir des acétanilides issus de l'acétylation des dérivés de l'aniline correspondant comme première étape, la seconde étape consiste à faire réagir le réactif de Vilsmeier avec les acétanilides suivant une méthode décrite par O.Meth-Cohn<sup>48</sup>.

### 1- Synthèse des acétanilides :

La synthèse des acétanilides ( **1** ) est réalisée selon une méthode simple et quantitative. C'est une acétylation de l'aniline correspondant en utilisant l'anhydride acétique et l'acétate de sodium (Schéma27). Les produits obtenus sont recristallisés dans un mélange d'éthanol / eau (80 / 20 %) <sup>94</sup>. Leurs propriétés physiques ainsi que leurs rendements sont portés dans le tableau 1.

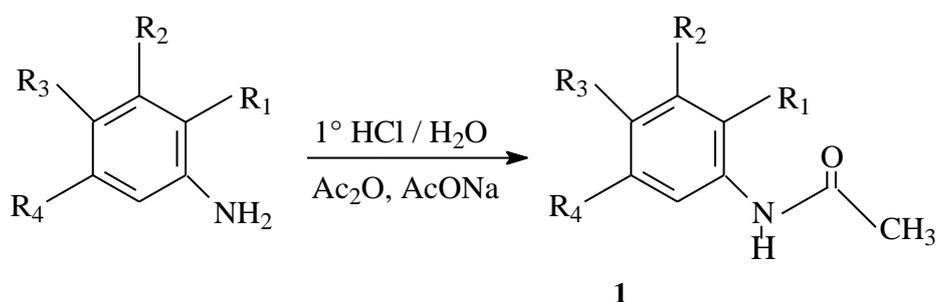


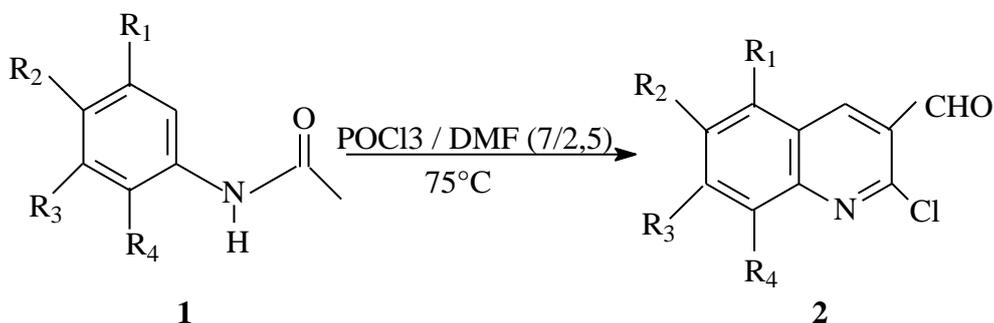
Schéma 27

Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	°T <sub>fus</sub> (°c)	Rdt (%)
1-a	H	H	H	H	112-114	81
1-b	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	128-130	85
1-c	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	81-83	83
1-d	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	93-95	86

**Tableau 1 : propriétés physiques des acétanilides.**

## 2- Synthèse des dérivés de la quinoléine :

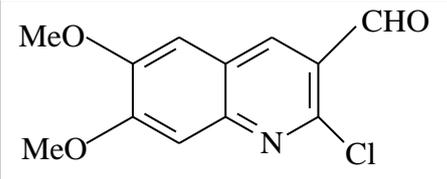
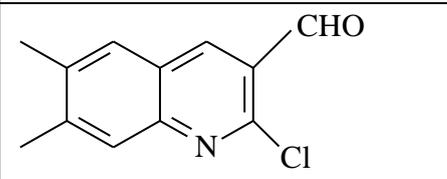
Nous avons synthétisé des dérivés de la 2-chloro-3-formylquinoléine (**2**) selon la méthode décrite par Meth-Cohn et Coll<sup>48</sup>. qui consiste à faire réagir l'acétanilide approprié avec le réactif de Vilsmeier (DMF/POCl<sub>3</sub>) dans un rapport fixé à (**2,5 / 7**) selon le schéma(28).



**Schéma 28**

Les produits obtenus ont été recristallisés dans l'acétate d'éthyle. Les propriétés physiques de ces dérivés et leurs rendements sont rassemblées dans le tableau **2**.

Composé	Structure	T° Fus (°C)	Rd <sup>t</sup> (%)
<b>2-a</b>		147-149	62
<b>2-b</b>		145-146	60

2-c		184-186	58
2-d		156-157	61

**Tableau 2 : propriétés physiques des dérivés de la quinoléine**

Les résultats spectroscopiques en résonance magnétique nucléaire à haut champ du proton  $\text{RMN}^1\text{H}$  des composés de quinoléines préparés sont réunis dans le **tableau 3**.

Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	H-4	CHO
2-a	7.99, dd, 1H	7.88, ddd, 1H	7.67, ddd, 1H	8.08, dd, 1H	8.77, s, 1H	10.57, s, 1H
2-b	7.30, d, 1H	7.05, dd, 1H,	3.97, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	7.60, d, 1H	8.12, s, 1H	10.60, s, 1H
2-c	7.17, s, 1H	* 4.08, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	4.05, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	7.41, s, 1H	8.61, s, 1H	10.54, s, 1H
2-d	7.73, s, 1H	* 2.49, s, 3H, CH <sub>3</sub>	2.53, s, 3H, CH <sub>3</sub>	7.85, s, 1H	8.67, s, 1H	10.65, s, 1H

**Tableau 3 :  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\delta$  ppm) des dérivés de la quinoléine.**

L'allure générale des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton présente deux types de signaux, l'un correspondant à des protons légèrement blindés ( $\delta = 2,49 ; 4,08$ ) ppm tandis que les autres sont à des champs faibles (déblindé) ( $\delta = 7,17 ; 10,65$ ) ppm.

Les spectres **RMN <sup>1</sup>H** des composés 2-chloro-3-formylquinoleines présentent tous un signal singulet à champ faibles dans l'intervalle [10,54 ; 10,60] ppm correspondant au proton du groupement formyle (CHO)<sup>95</sup>.

Le proton H-4 donne un signal singulet entre 8,12 et 8,77 ppm. Les autres protons aromatiques sortent à des champs moins faibles dans un intervalle [7,15 ; 8,08] ppm sous forme de :

Deux doublets dédoublés à 7,99 et 8,08 ppm correspondant respectivement aux protons H-5 et H-8, et deux doublets dédoublés dédoublés (ddd) à 7,67 et 7,88 ppm correspondant respectivement à H-6 et H-7 pour le composé **2-a**.

Le spectre du composé **2-b** présente deux doublets à 7,60 et 7,30 ppm correspondant respectivement à H-5 et H-8, alors que le proton H-6 résonne sous forme de doublet dédoublé à 7,05 ppm, par contre le groupement méthoxyle apparaît à 3,97 ppm sous forme d'un signal singulet.

En ce qui concerne le composé **2-c** les deux protons aromatiques H-5 et H-8 apparaissent respectivement sous forme d'un signal singulet à 7,41 et 7,17 ppm alors que les deux groupements méthoxyles apparaissent à 4,05 et 4,08 ppm également sous forme de signaux singulets.

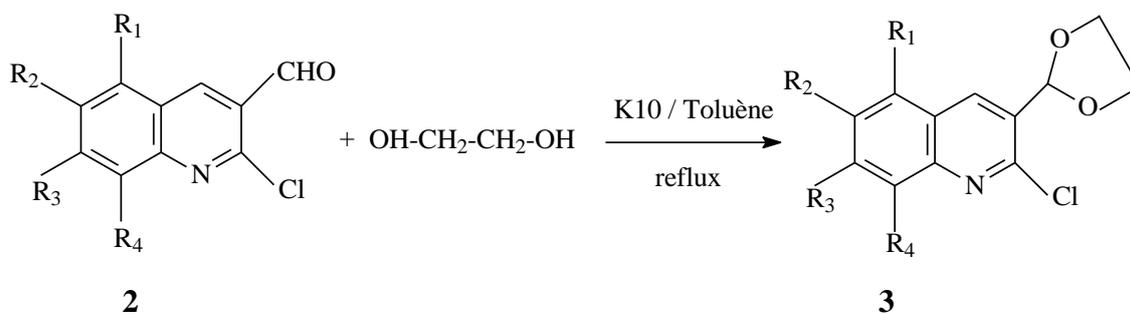
Dans le spectre du composé **2-d** on observe des signaux singulet pour les groupements méthyles à 2,49 et 2,53 ppm les deux protons aromatiques H-5 et H-8 donnent des signaux singulets à 7,85 et 7,73 ppm respectivement.

En spectroscopie Infra Rouge-Rouge, sont observés deux bandes d'absorption de groupements fonctionnels majeurs, l'un dans l'intervalle [1611 ; 1631] cm<sup>-1</sup> correspondant à la fonction imine ( $\nu_{C=N}$ ) du cycle quinoleique<sup>96</sup> et la deuxième fonction dans l'intervalle [1680 ; 1691] cm<sup>-1</sup> attribué à la fonction aldéhyde<sup>97</sup> ( $\nu_{C=O}$ ).

### **3- Protection de la fonction aldéhyde :**

La substitution du chlore nécessite la protection de la fonction aldéhyde pour éviter toute attaque sur le carbonyle de cette dernière.

Nous avons utilisé une méthode simple et facile qui consiste à chauffer à reflux les dérivés du 2-chloro-3-formylquinoléine et l'éthylèneglycole en présence de la montmorillonite (K10) pendant 3 heures dans le toluène selon le schéma (29).



**Schéma 29**

Les produits synthétisés et leur rendement sont indiqués dans le tableau 4 ci-après.

Composé	Structure	Rd <sup>t</sup> (%)
<b>3-a</b>		86
<b>3-b</b>		81
<b>3-c</b>		84
<b>3-d</b>		94

**Tableau 4 : Rendement des dérivés de la quinoléine protégée.**

Les valeurs des déplacements chimiques de proton sont résumées dans le tableau (5) suivant :

Composé	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	H-4	-CH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
<b>3-a</b>	7.61, d, 1H	7.74-7.91, 2H	dd,	8.06, d, 1H	8.44 , s, 1H	6.27 , s, 1H	4.24-4.6 , m, 4H
<b>3-b</b>	7.30, d, 1H	7.38, d, 1H,	3.96, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	7.60, d, 1H	8.34, s, 1H	6.24 , s, 1H	4.18-4.36 , m, 4H
<b>3-c</b>	7.38, s, 1H	4.04, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	4.03, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	7.10, s, 1H	8.28, s, 1H	6.23 , s, 1H	4.14-4.23 , m, 4H
<b>3-d</b>	7.81, s, 1H	2.49, s, 3H, CH <sub>3</sub>	2.46, s, 3H, CH <sub>3</sub>	7.61, s, 1H	8.31, s, 1H	6.24 , s, 1H	4.12-4.21 , m, 4H

**Tableau 5** : RMN <sup>1</sup>H (δ ppm) des dérivés de la quinoléine protégée.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H des quinoléines protégées présentent tous un signal singulet à un champ moyennement faible dans un intervalle [6,23 ; 6,27] ppm correspondant aux protons de la fonction aldéhyde protégée et un autre signal singulet à [8,28 ; 8,44] ppm correspond au proton H-4 des quatre composés.

On observe un nouveau signal sous forme de multiplet à un δ qui appartient à l'intervalle [4,12 ; 4,6] ppm correspondant au proton de l'éthylène.

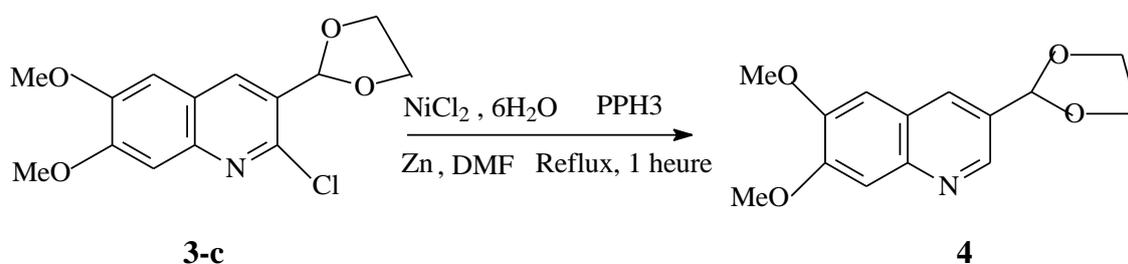
Par contre, pour le composé **3-a**, les autres protons des noyaux aromatiques montrent deux doublets dédoublet à 8.06 et 7.61 ppm correspondant respectivement à H-8 et H-5. Les protons H-6 et H-7 apparaissent sous forme de multiplet à 7.74-7.91 ppm.

Le méthoxyle du composé **3-b** s'observe comme un signal singulet à 3.96 ppm. Pour le composé **3-c**, les méthoxyles apparaissent à 4.03 et 4.04 ppm sous forme de singulet ainsi que les protons H-5 et H-8 respectivement à 7.10 et 7.38 ppm.

Les derniers signaux du composé **3-d**, les méthyles sont observés à 2.46 et 2.49 ppm les protons H-8 et H-5 sont à 7.81 et 7.61 ppm sous forme d'un singulet.

**a- Synthèse du 3-(1,3-Dioxolan-2-yl)-6,7-diméthoxyquinoléine.**

Nous avons synthétisé un nouveau dérivé de la quinoléine selon la méthode décrite par C. Bohm et Coll<sup>98</sup>, en faisant réagir sous atmosphère inerte la quinoléine **3-c** avec le réactif du Nickel en présence de triphénylphosphine et le zinc en poudre ; ceci a été effectué par chauffage à reflux pendant 1 heure ; ce qui a conduit à la quinoléine inattendue **composé 4** avec un rendement de 65% selon le schéma(30).



**Schéma 30**

Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en utilisant comme éluant l'acétate d'éthyle et le pentane avec des proportions 3/2.

Les données spectroscopiques RMN <sup>1</sup>H et spectroscopie de masse sont rassemblées dans le tableau 6.

	R1	R2	R3	R4	H-2	H-4	-CH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
RMN <sup>1</sup> H	7.09, s, 1H	4.03, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	4.06, s, 3H, OCH <sub>3</sub>	7.46, s, 1H	8.83, s, 1H	8.12, s, 1H	6.02, s, 1H	4.22 -4.11, m, 4H
[M+]	m/Z Théorique 261.10011				m/Z Trouvé 261.0998			

**Tableau 6 : RMN <sup>1</sup>H (δ ppm) et [ m / z ] du composé 4.**

## b- Etude cristallographique

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace pour résoudre les structures.

- **Structure du composé 4 :**

Le composé 4 cristallise dans le groupe d'espace  $P m c n$  du système orthorhombique. Les paramètres de la maille sont :  $a = 7,0960(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,467(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,847(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure sont réalisés en utilisant différents programmes et logiciels cristallographiques.

Une partie de la structure du composé est résolue grâce à la méthode directe utilisant le programme SIR97<sup>99</sup>.

L'affinement de la structure a été effectué en utilisant la méthode des moindres carrés " matricielle" sur  $f^2$  (SHELX97)<sup>100</sup> utilisant l'ensemble des programmes disponibles dans le logiciel Wingx<sup>101</sup>.

Ce système prend en considération tout les facteurs d'agitations thermiques de tous les atomes anisotropes, autres que les atomes d'hydrogènes. Ces derniers définis comme isotropes sont placés par calcul géométrique.

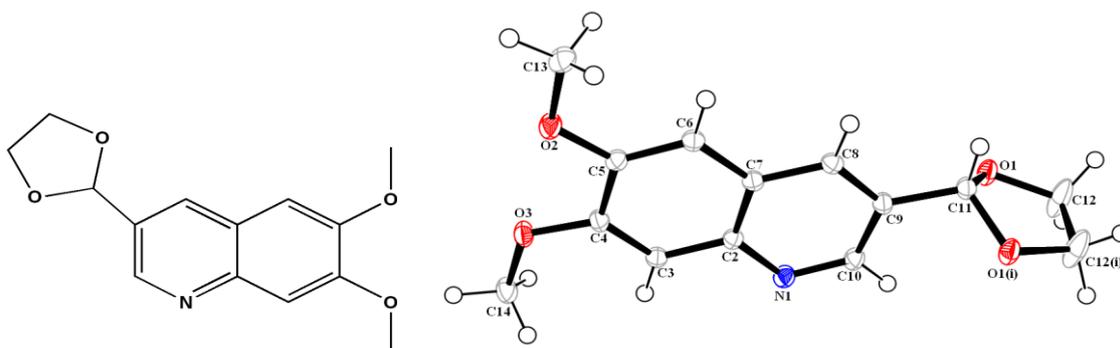
Un affinement plus poussé est effectué avec 1504 d'intensités et de 109 paramètres en  $\omega R (f^2)$  et 1378 réflexions observées avec  $I > 2\sigma^{62}$ .

Les paramètres de l'enregistrement, le résultat de l'affinement final ainsi que quelques données cristallographiques sont regroupés dans le tableau 7 :

Formule chimique	$C_{14}H_{15}NO_4$
Poids moléculaire	261.27
Système cristallin	Orthorhombique

Groupe d'espace	P nma
Nombre de motifs par maille (Z)	4
a (Å)	13.847 (2)
b (Å)	7.096(12)
c (Å)	12.467 (2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1225.0 (3)
Masse volumique ρ (g/cm <sup>3</sup> )	1.417
Température (°K)	100 (2)
Coefficient d'absorption (mm <sup>-1</sup> )	0.104
Réflexions	1504
Nombre des paramètres	109
Facteurs de reliabilité	R = 0.0449    wR2 = 0.1278

**Tableau 7 : données cristallographiques du composé 4.**



**Figure 01: Structure aux rayons X du composé 4.**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **4** présente un pic à un champ faible de 8,83 ppm qui caractérise le proton H-2. On remarque un léger déplacement du proton de la fonction aldéhyde protégée qui est observé à 6,02 ppm et celui du composé **3-c** est à 6,23 ppm. Par contre, les pics des méthoxyles ne sont pas déplacés à [4.02 ; 4.06] ppm.

La spectrométrie de masse à haute résolution, nous a permis de bien identifier le composé **4**, le pic moléculaire  $[\text{M}^+]$  est trouvé à 1 ppm, les valeurs sont pour le  $m/z$  théorique est égale à 261,10011 et celui de  $m/z$  trouvé est de 261,0998(1ppm).

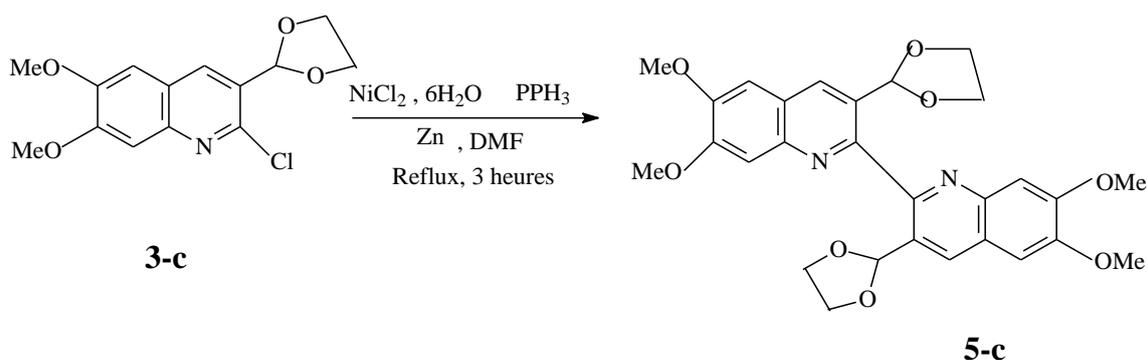
#### 4- Synthèse des biquinoléines.

La condensation des composés de la quinoléine est faite suivant deux méthodes :

La première méthode est celle de Y. Fort et coll.<sup>93</sup> qui nécessite la préparation du NiCRAL.

La seconde est celle de C. Böhm et coll.<sup>98</sup> qui utilise un réactif du Nickel.

Nous avons opté pour la deuxième méthode. Cette dernière nécessite la préparation du réactif qui réagit sous atmosphère inerte avec les composés des dérivés de la quinoléine protégée. Ceci a été effectué pas chauffage à reflux pendant 3h. Nous avons obtenu quatre biquinoléines avec des rendements considérables selon le schéma 31.



**Schéma 31**

Les produits obtenus ont été purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : pentane – acétate d'éthyle) dont les proportions varient de 2 : 3 à 1 : 2.

### 5- Caractéristiques spectroscopiques des biquinolines.

#### a- Spectroscopie R.M.N

Les déplacements chimiques caractéristiques des composés **5-a**, **5-b**, **5-c** et **5-d** sont rapportés dans le tableau 8a pour la R.M.N <sup>1</sup>H et dans le tableau 8b pour la R.M.N <sup>13</sup>C.

Composés	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	-C-H	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - O	- OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
<b>5-a</b>	<b>8.59,</b> <b>s, 1H</b>	<b>7.95,</b> <b>d, 1H</b>	<b>7.62,</b> <b>dd,1H</b>	<b>7.76,</b> <b>dd,1H</b>	<b>8.16,</b> <b>d,1H</b>	<b>6.40,</b> <b>s, 1H</b>	<b>3.84-4.02, m,</b> <b>4H</b>	-	-
<b>5-b</b>	<b>8.50,</b> <b>s, 1H</b>	<b>7.83,</b> <b>d,1H</b>	<b>7.26,</b> <b>d,1H</b>	-	<b>7.5,</b> <b>s,1H</b>	<b>6.24,</b> <b>s, 1H</b>	<b>3.92-4.03, m,</b> <b>4H</b>	<b>3.96,</b> <b>s, 3H</b>	-
<b>5-c</b>	<b>8.43,</b> <b>s, 1H</b>	<b>7.50,</b> <b>s, 1H</b>	-	-	<b>7.18,</b> <b>s, 1H</b>	<b>6.19,</b> <b>s,</b> <b>1H</b>	<b>3.91-4.0,</b> <b>m,</b> <b>4H</b>	<b>4.04,</b> <b>s, 6H</b> <b>4.07,</b> <b>s, 3H</b>	-
<b>5-d</b>	<b>8.45,</b> <b>s, 1H</b>	<b>7.66,</b> <b>s, 1H</b>	-	-	<b>7.91,</b> <b>s, 1H</b>	<b>6.29,</b> <b>s,</b> <b>1H</b>	<b>4.03-4.19,</b> <b>m,</b> <b>4H</b>	-	<b>2.48,</b> <b>1s,</b> <b>6H</b>

**Tableau 8a : RMN <sup>1</sup>H (δ ppm) des biquinolines.**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des quatre biquinoléines présentent tous un signal singulet à un champ faible dans un intervalle [8.43 ; 8.50] ppm correspond au proton H-4, on observe aussi un autre signal singulet à [6,19 ; 6,40] ppm correspondant aux protons de la fonction aldéhyde protégée. Pour les groupements éthényles apparaissent sous forme de multiplet dans un intervalle [3,84 ; 4,19] ppm.

Composé	-CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-C-H	-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10
<b>5-a</b>	-	-	<b>101.2</b>	<b>65.4</b>	<b>157.4</b>	<b>147.5</b>	<b>127.4</b>	<b>131.3</b>	<b>130.5</b>	<b>131.4</b>	<b>128.4</b>	<b>127.6</b>	<b>135.4</b>
<b>5-b</b>	-	<b>55.9</b>	<b>101.3</b>	<b>65.5</b>	<b>152.6</b>	<b>135.2</b>	<b>128.9</b>	<b>129.4</b>	<b>120.8</b>	<b>161.6</b>	<b>107.7</b>	<b>146.1</b>	<b>122.9</b>
<b>5-c</b>	-	<b>56.47</b> <b>56.57</b>	<b>101.4</b>	<b>65.5</b>	<b>155.2</b>	<b>133.6</b>	<b>123.3</b>	<b>108.4</b>	<b>150.5</b>	<b>153.4</b>	<b>105.6</b>	<b>129.3</b>	<b>144.8</b>
<b>5-d</b>	<b>20.5</b> <b>21.0</b>	-	<b>101.4</b>	<b>65.4</b>	<b>156.6</b>	<b>146.8</b>	<b>129.6</b>	<b>134.6</b>	<b>126.8</b>	<b>130.4</b>	<b>129.1</b>	<b>137.9</b>	<b>140.8</b>

**Tableau 8b : RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm) des biquinoléines.**

### **b- Spectroscopie de masse.**

La spectrométrie de masse à haute résolution, nous a permis de bien identifier les composés 5. Toutes les valeurs sont rapportées dans le tableau 9.

Composés	m/Z Théorique	m/Z Trouvé
<b>5-a</b>	400.14231	400.1423
<b>5-b</b>	460.16344	460.1612
<b>5-c</b>	520.18457	520.1831

**Tableau 9 : [ m/Z ] des composés 5a-5c.**

### c- Etude cristallographique

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace pour résoudre la structure.

Le composé **5-d** cristallise dans le groupe d'espace P 1 du système triclinique. Les paramètres de la maille sont :  $a = 9.776(3)$  ;  $b = 9.904(3)$  Å  $c = 14.793(4)$  Å ;  $\alpha = 89.22(2)$  ;  $\beta = 89.94(2)$  ;  $\gamma = 82.15(2)$  ;  $Z = 2$  ;  $V = 1418.7(7)$

Le traitement des données enregistrées, la localisation des atomes et l'affinement de la structure sont réalisés en utilisant différents programmes et logiciels cristallographique Wingx.

Une partie de la structure du composé est résolue grâce à la méthode directe utilisant le programme SIR97<sup>99</sup>.

Ce système prend en considération tout les facteurs d'agitations thermiques de tous les atomes anisotropes, autres que les atomes d'hydrogènes. Ces derniers définis sont finalement inclus dans leur positionnement par calcul géométrique.

Les paramètres de l'enregistrement, le résultat de l'affinement final ainsi que quelques données cristallographiques sont regroupés dans le tableau 8 :

Formule chimique	$C_{28}H_{28}N_2O_4$
Poids moléculaire	456,20
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	$P \bar{1}$
Nombre de motifs par maille (Z)	2

a (Å)	9.776(3)
b (Å)	9.904(3)
c (Å)	14.793(4)
$\alpha$ (°)	89.22(2)
$\beta$ (°)	89.94(2)
$\gamma$ (°)	82.15(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1418.7(7)
Température (°K)	100 (2)

**Tableau 8 : données cristallographiques du composé 5d.**

***- Tableau des distances interatomiques (Å)***

N1 C7 1.335(6)	N1 C21 1.378(7)	O2 C27 1.394(8)	O2 C14 1.427(7)
N3 C6 1.314(7)	N3 C19 1.371(7)	O11 C28 1.410(7)	O11 C9 1.434(8)
O21 C14 1.406(7)	O21 C25 1.427(8)	O4 C24 1.402(9)	O4 C9 1.428(6)
C1 C2 1.367(7)	C1 C3 1.418(7)	C1 H1 0.9500	C2 C7 1.438(7)
C2 C9 1.541(7)	C3 C21 1.412(7)	C3 C5 1.424(7)	C4 C12 1.372(7)
C4 C6 1.440(8)	C4 C14 1.507(7)	C5 C17 1.373(7)	C5 H5 0.9500
C6 C7 1.497(6)	C8 C19 1.410(7)	C8 C16 1.411(7)	C8 C12 1.414(8)

C9 H9 1.0000	C10 C18 1.380(7)	C10 C13 1.441(8)	C10 C22 1.490(8)
C11 C15 1.381(7)	C11 C17 1.428(8)	C11 C20 1.514(7)	C12 H12 0.9500
C13 C16 1.368(8)	C13 C23 1.517(7)	C14 H14 1.0000	C15 C21 1.426(7)
C15 H15 0.9500	C16 H16 0.9500	C17 C26 1.497(8)	C18 C19 1.411(8)
C18 H18 0.9500	C20 H20A 0.9800	C20 H20B 0.9800	C20 H20C 0.9800
C22 H22A 0.9800	C22 H22B 0.9800	C22 H22C 0.9800	C23 H23A 0.9800
C23 H23B 0.9800	C23 H23C 0.9800	C24 C28 1.515(9)	C24 H24A 0.9900
C24 H24B 0.9900	C25 C27 1.529(8)	C25 H25A 0.9900	C25 H25B 0.9900
C26 H26A 0.9800	C26 H26B 0.9800	C26 H26C 0.9800	C27 H27A 0.9900
C27 H27B 0.9900	C28 H28A 0.9900	C28 H28B 0.9900	C29 C34 1.354(10)
C29 C32 1.398(10)	C29 C31 1.513(10)	C30 C35 1.341(13)	C30 C32 1.412(13)
C30 H30 0.9500	C31 H31A 0.9800	C31 H31B 0.9800	C31 H31C 0.9800
C32 H32 0.9500	C33 C34 1.386(10)	C33 C35 1.397(12)	C33 H33 0.9500
C34 H34 0.9500	C35 H35 0.9500	-	-

**- Tableau des angles en degré.**

C7 N1 C21 118.9(4) .	C27 O2 C14 108.9(5) .	C6 N3 C19 118.2(5) .
C28 O11 C9 104.6(4) .	C14 O21 C25 105.8(4) .	C24 O4 C9 108.1(5) .
C2 C1 C3 121.0(5) .	C2 C1 H1 119.5 .	C3 C1 H1 119.5 .
C1 C2 C7 117.9(5) .	C1 C2 C9 120.8(4) .	C7 C2 C9 121.3(4) .
C21 C3 C1 117.6(5) .	C21 C3 C5 119.0(5) .	C1 C3 C5 123.4(5) .
C12 C4 C6 118.3(5) .	C12 C4 C14 119.8(5) .	C6 C4 C14 121.9(4) .
C17 C5 C3 121.7(5) .	C17 C5 H5 119.2 .	C3 C5 H5 119.2 .
N3 C6 C4 123.0(5) .	N3 C6 C7 115.5(5) .	C4 C6 C7 121.5(4) .
N1 C7 C2 122.7(5) .	N1 C7 C6 115.5(4) .	C2 C7 C6 121.8(4) .
C19 C8 C16 120.6(5) .	C19 C8 C12 117.0(5) .	C16 C8 C12 122.3(5) .
O4 C9 O11 106.4(5) .	O4 C9 C2 110.0(4) .	O11 C9 C2 111.6(4) .
O4 C9 H9 109.6 .	O11 C9 H9 109.6 .	C2 C9 H9 109.6 .
C18 C10 C13 119.7(5) .	C18 C10 C22 120.2(5) .	C13 C10 C22 120.1(5) .
C15 C11 C17 120.0(5) .	C15 C11 C20 120.4(5) .	C17 C11 C20 119.5(5) .
C4 C12 C8 120.2(5) .	C4 C12 H12 119.9 .	C8 C12 H12 119.9 .
C16 C13 C10 119.3(5) .	C16 C13 C23 120.1(5) .	C10 C13 C23 120.6(5) .
O21 C14 O2 107.1(5) .	O21 C14 C4 111.1(4) .	O2 C14 C4 110.7(4) .
O21 C14 H14 109.3 .	O2 C14 H14 109.3 .	C4 C14 H14 109.3 .

C11 C15 C21 121.0(5) .	C11 C15 H15 119.5 .	C21 C15 H15 119.5 .
C13 C16 C8 120.7(5) .	C13 C16 H16 119.6 .	C8 C16 H16 119.6 .
C5 C17 C11 119.3(5) .	C5 C17 C26 120.7(5) .	C11 C17 C26 119.9(5) .
C10 C18 C19 121.4(5) .	C10 C18 H18 119.3 .	C19 C18 H18 119.3 .
N3 C19 C18 118.5(5) .	N3 C19 C8 123.3(5) .	C18 C19 C8 118.2(5) .
C11 C20 H20A 109.5 .	C11 C20 H20B 109.5 .	H20A C20 H20B 109.5 .
C11 C20 H20C 109.5 .	H20A C20 H20C 109.5 .	H20B C20 H20C 109.5 .
N1 C21 C3 121.9(5) .	N1 C21 C15 119.1(5) .	C3 C21 C15 119.0(5) .
C10 C22 H22A 109.5 .	C10 C22 H22B 109.5 .	H22A C22 H22B 109.5 .
C10 C22 H22C 109.5 .	H22A C22 H22C 109.5 .	H22B C22 H22C 109.5 .
C13 C23 H23A 109.5 .	C13 C23 H23B 109.5 .	H23A C23 H23B 109.5 .
C13 C23 H23C 109.5 .	H23A C23 H23C 109.5 .	H23B C23 H23C 109.5 .
O4 C24 C28 104.9(5) .	O4 C24 H24A 110.8 .	C28 C24 H24A 110.8 .
O4 C24 H24B 110.8 .	C28 C24 H24B 110.8 .	H24A C24 H24B 108.8 .
O21 C25 C27 101.6(5) .	O21 C25 H25A 111.4 .	C27 C25 H25A 111.4 .
O21 C25 H25B 111.4 .	C27 C25 H25B 111.4 .	H25A C25 H25B 109.3 .
C17 C26 H26A 109.5 .	C17 C26 H26B 109.5 .	H26A C26 H26B 109.5 .
C17 C26 H26C 109.5 .	H26A C26 H26C 109.5 .	H26B C26 H26C 109.5 .
O2 C27 C25 103.1(5) .	O2 C27 H27A 111.1 .	C25 C27 H27A 111.1 .
O2 C27 H27B 111.1 .	C25 C27 H27B 111.1 .	H27A C27 H27B 109.1 .
O11 C28 C24 102.9(6) .	O11 C28 H28A 111.2 .	C24 C28 H28A 111.2 .
O11 C28 H28B 111.2 .	C24 C28 H28B 111.2 .	H28A C28 H28B 109.1 .
C34 C29 C32 120.5(7) .	C34 C29 C31 119.9(7) .	C32 C29 C31 119.6(7) .
C35 C30 C32 118.9(7) .	C35 C30 H30 120.5 .	C32 C30 H30 120.6 .
C29 C31 H31A 109.5 .	C29 C31 H31B 109.5 .	H31A C31 H31B 109.5 .
C29 C31 H31C 109.5 .	H31A C31 H31C 109.5 .	H31B C31 H31C 109.5 .
C29 C32 C30 119.1(7) .	C29 C32 H32 120.4 .	C30 C32 H32 120.4 .
C34 C33 C35 118.3(8) .	C34 C33 H33 120.9 .	C35 C33 H33 120.9 .
C29 C34 C33 120.8(7) .	C29 C34 H34 119.6 .	C33 C34 H34 119.6 .
C30 C35 C33 122.4(7) .	C30 C35 H35 118.8 .	C33 C35 H35 118.8 .

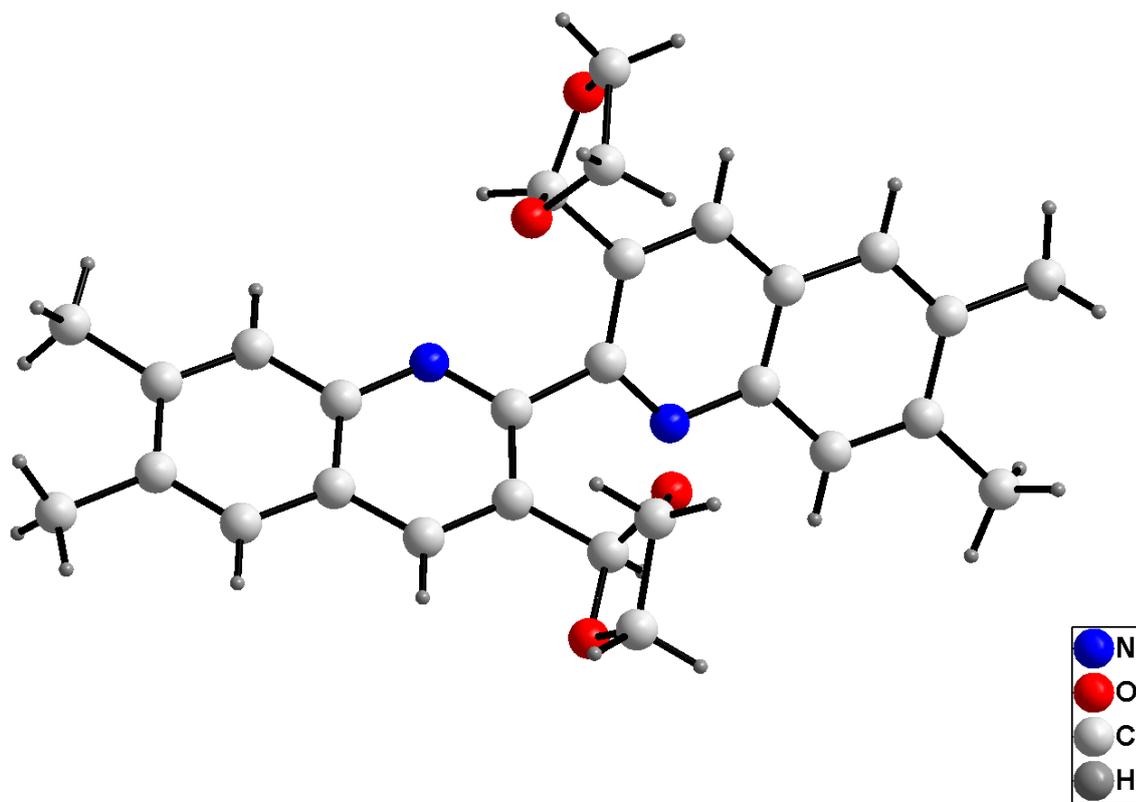


Figure 02 : Structure aux rayons X du composé 5-d

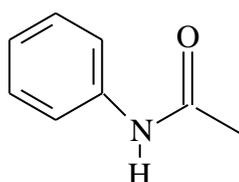
## V- Partie expérimentale

### Synthèse des acétanilides :

Mode opératoire général :

Dans un tricol de 500ml, additionne (0.108 mmol, 1 éq.) sur un mélange de 250 mL d'eau et (1.090 mole, 1.010 éq, 35%) d'acide chlorhydrique. Chauffer le mélange réactionnel jusqu'à 50°C pendant 10 minutes sous agitation magnétique. Ajouter (0.108 mmol, 1 éq.) d'anhydride acétique et (0.200 mmol, 1.850 éq.) d'acétate de sodium. Laisser le mélange réactionnel sous agitation magnétique à température ambiante pendant 20 minutes. Filtrer, le solide obtenu est recristallisé dans un mélange eau / éthanol (20/80)<sup>94</sup>.

#### \* Synthèse de l'acétanilide.

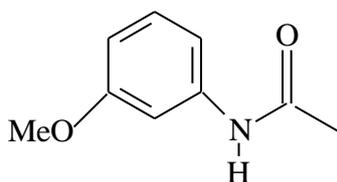


A partir de 10.06g (0.108 mole) d'aniline, 10.5 mL (0.109 mole) d'acide chlorhydrique, 10.3 mL (10.108mole à 35%) d'anhydride acétique et 27.22 g (0.2 mole) d'acétate de sodium dans 250 mL d'eau. On obtient d'un solide blanc avec un rendement de (82%).

Formule brute: C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 2.14 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>), 7.53-7.12 (m, 5H, - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.76 (s, 1H, NH). IR (KBr) : ν (cm<sup>-1</sup>) = 1646 (CO) ; 3216 (NH).

#### \* Synthèse de 3-méthoxyacétanilide.

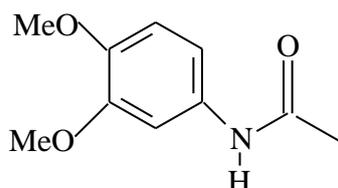


A partir de 11.600g (0.108 mole) de 3-méthoxyaniline, on obtient 14.800 g (0.089 mol), d'un solide jaune avec un rendement de (83%).

Formule brute: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 8.00 (s, 1H, NH), 7.65 (s, 1H, H<sub>2</sub> (Ph)), 7.3 (dd, 1H, H<sub>5</sub> (Ph)), 7.01 (d, 1H, H<sub>6</sub> (Ph)), 6.76 (d, 1H, H<sub>4</sub> (Ph)), 3.80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.1 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO). IR (KBr) : ν (cm<sup>-1</sup>) = 1654 (C=O) ; 3309 (NH).

**\* Synthèse de 3,4-diméthoxyacétanalide.**

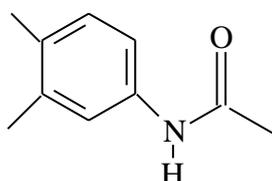


A partir de 3,4-diméthoxyaniline 16.500g (0.108 moles), on obtient 18.100 g (0.092 mol) d'un solide marron avec un rendement de (86%).

Formule brute:  $C_{10}H_{13}NO_3$ .

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta = 8.00$  (s, 1H, NH), 7.75 (s, 1H, H2 (Ph)), 7.08 (d, 1H, H6 (Ph)), 6.75 (d, 1H, H5 (Ph)), 4.01 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 3.8 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 2.1 (s, 3H,  $CH_3CO$ ).

**\* Synthèse de 3,4-diméthylacétanalide.**



A partir 3,4-diméthylaniline 13.080g (0.108 mL) on obtient 14.980g (0.092 mol) d'un solide jaune marron avec un rendement de (85%).

Formule brute:  $C_{10}H_{13}NO$ .

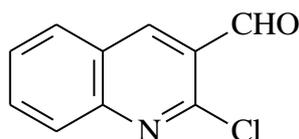
RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta = 7.96$  (1s, 1H, NH), 7.7 (1s, 1H, H2), 7.01 (d, 1H, H6 (Ph)), 6.7 (d, 1H, H5 (Ph)), 2.5 (p, 3H,  $CH_3$ ), 2.4 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.05 (s, 3H,  $CH_3CO$ ).

**\* Synthèse des dérivés du 2-chloro-3-formylquinoléine :**

Mode opératoire<sup>41,102-103</sup> :

Dans un tube de Schlenk, introduire 10 mL (0.135 mole, 2.500 éq.) de DMF distillé, sous agitation magnétique modérée, plonger le Schlenk dans un bain de glace dont la température est entre 0 et 5°C puis on additionne 34.8 mL (0.374 mole, 7 éq.) de  $POCl_3$  goutte à goutte enfin de l'addition, laisser revenir à température ambiante, pendant 30 minutes, ajouter (0.054 mole) d'acétanilide correspondant. Chauffer à 75°C pendant 5 heures, refroidir le Schlenk, puis verser progressivement son contenu sous vive agitation sur 400 g de glace. Maintenir l'agitation jusqu'à formation d'un précipité. Après filtration, le solide obtenu et laver avec 100 mL d'eau distillée puis recristalliser dans l'acétate d'éthyle.

**\* Synthèse du 2-chloro-3-formylquinoléine :**

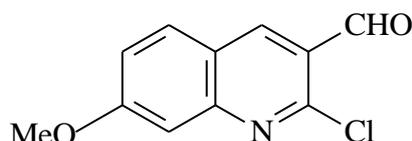


A partir de l'acétanilide (7.290 g ; 0.054 mol) 10 mL (0.135 mol) de DMF et 34.8 mL (3.740 mmol) de POCl<sub>3</sub>, on obtient 6,730g (0.035 mol) d'un solide jaune avec un rendement de (62%).

Formule brute: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClNO.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 10.57 (s, 1H, CHO), 8.77 (s, 1H, H4), 8.08 (d, 1H, H5), 7.99 (d, 1H, H8), 7.88 (dd, 1H, H7), 7.67 (dd, 1H, H6). IR (KBr): ν = 1689 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**\* Synthèse du 2-chloro-3-formyl-7-méthoxyquinoléine :**

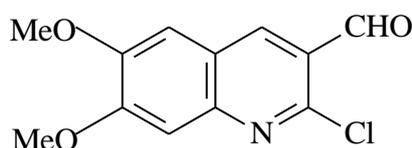


A partir de 8.920g (0.054 mol) de 2-méthoxyacétanilide, 10 mL (0.135 mol) de DMF et 34.8 mL (0.374 mol) de POCl<sub>3</sub>. On obtient 7.200g (0.032 mol) d'un solide marron foncé avec un rendement de (60%).

Formule brute: C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ClNO<sub>2</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 10.6 (s, 1H, CHO), 8.72 (s, 1H, H4), 7.6 (d, 1H, H5), 7.30 (s, 1H, H8), 7.05 (d, 1H, H6). 3.97(s, 1H, OCH<sub>3</sub>). IR (KBr): ν = 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O).

**\* Synthèse du 2-chloro-3-formyl-6,7-diméthoxyquinoléine :**

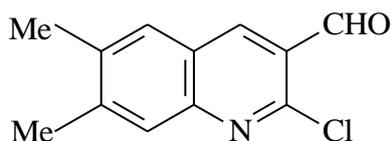


En partant de 5.270g (0.027 mol) de 6,7-acétanilide, 5 mL DMF (0.067 mol) et 17.4 mL (187mmol) de POCl<sub>3</sub>, on obtient 3.950g (0.016 mol) d'un solide marron foncé avec un rendement de (58%).

Formule brute: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>3</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 10.54 (s, 1H, CHO), 8.61 (s, 1H, H4), 7.41 (s, 1H, H5), 7.15 (s, 1H, H8), 4.08 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.05 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

**\* Synthèse du 2-chloro-3-formyl-6,7-diméthylquinoléine :**



A partir de 8.800 g (0.054 mol) de 6,7-diméthylcétanilide 10 mL de DMF (0.135 mol) et 34.8 mL de POCl<sub>3</sub> (3.740 mmol), on obtient 7.230g (32.940 mmol) d'un solide marron avec un rendement de (61%).

Formule brute: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClNO.

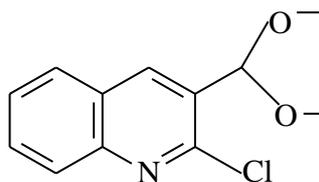
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ = 10.65(s, 1H, CHO), 8.67 (s, 1H, H4), 7.85 (1s, 1H, H5), 7.73 (1s, 1H, H8), 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**\* Protection de la fonction Aldéhyde des dérives de la quinoléine :**

Mode opératoire :

Dans un tube de Schlenk, introduire (4 mmol ,1 éq.) d'une quinoléine correspondante dissout dans 50 mL de toluène, sous agitation magnétique, on ajoute 0.48 mL (4 mmol, 1 éq.) d'éthylène glycol et 400 mg de montmorillonite (K-10). Chauffer le mélange à température de reflux pendant 5 heures. Après laisser la solution revenue à température ambiante, filtrer et évaporer à sec le solvant. On obtient une poudre du produit correspondant<sup>104</sup>.

**\* Synthèse du 2-chloro-3-(1,3-Dioxolan-2-yl) quinoléine.**

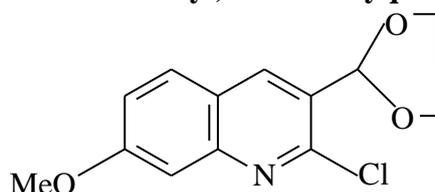


A partir de 0.766g (4 mmol ,1 éq.) de 2-chloro-3-formylquinoléine. On obtient 0.810g (3,45 mmol) d'une poudre jaune avec un rendement de (86%).

Formule brute: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>2</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm): δ = 8.44 (s, 1H, H4), 8.1-7.57 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.27 (s, 1H, CH), 4.24-4.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

**\* Synthèse du 2-chloro-3-(1,3-Dioxolan-2-yl)-7-méthoxyquinoléine.**

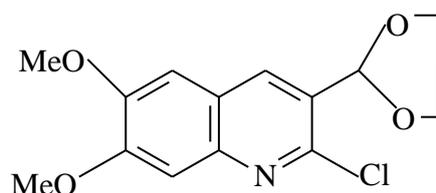


A partir de 1.021g (4.600 mmol, 1 éq.) de 2-chloro-3-formyl-7-méthoxyquinoléine, 50 mL de Toluène, 0.56 mL (4.600 mmol, 1 éq.) d'éthylène glycol et 0.460 g de montmorillonite. On obtient 985 mg (3.700 mmol) de produit avec un rendement de (80.6%).

Formule brute:  $C_{13}H_{12}ClNO_3$ .

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200MHz, ppm):  $\delta$  = 8.34 (s, 1H, H4), 7.75 (d, 1H, H5), 7.38 (d, 1H, H6), 6.24 (s, 1H, CH), 4.18 (m, 4H,  $CH_2$ ), 3.96 (s, 3H,  $OCH_3$ ).

**\* Synthèse du 2-chloro-3-(1,3-Dioxolan-2-yl)-6,7-diméthoxyquinoléine.**

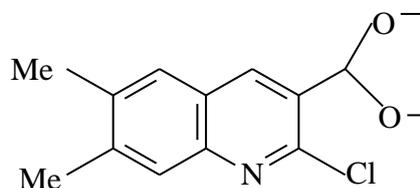


A partir de 0.810g (3.230 mmol, 1 éq.) de 2-chloro-3-formyl-6,7-diméthoxyquinoléine 35 mL de Toluène, 0.39 mL (3.230 mmol, 1 éq.) d'éthylène glycol et 0.330g de montmorillonite. On obtient 0.800g (2.700 mmol) de solide marron clair avec un rendement de (83,7%).

Formule brute:  $C_{14}H_{14}ClNO_4$ .

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200MHz, ppm):  $\delta$  = 8.28 (s, 1H, H4), 7.38 (s, 1H, H5), 7.10 (s, 1H, H8), 6.23 (s, 1H, CH), 4.23-4.14 (m, 4H,  $CH_2$ ), 4.04 (s, 3H,  $OCH_2$ ), 4.03 (s, 3H,  $OCH_3$ ).

**\* Synthèse du 2-chloro-3-(1,3-Dioxolan-2-yl)-6,7-diméthylquinoléine.**

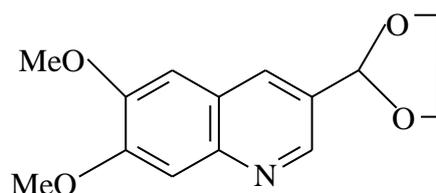


A partir de 878.4 mg (4 mmol, 1éq.) de 2-chloro-3-formyl-6,7-diméthylquinoléine, 48 mL (4mmol, 1 éq.) d'éthylène glycol et 40 mL toluène et 0.400g (3.8 mmol) montmorillonite. On obtient 1.003g (3.800 mmol) de solide avec un rendement de (94%).

Formule brute:  $C_{14}H_{14}ClNO_2$ .

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200MHz, ppm):  $\delta$  = 8.31 (s, 1H, H4), 7.81 (s, 1H, H5), 7.61 (1s, 1H, H8), 6.24 (s, 1H, CH), 4.21-4.12 (m, 4H,  $CH_2$ ), 2.49 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.46 (s, 3H,  $CH_3$ ).

**\* Synthèse du 3-(1,3-Dioxolan-2-yl)-6,7-diméthoxyquinoléine.**



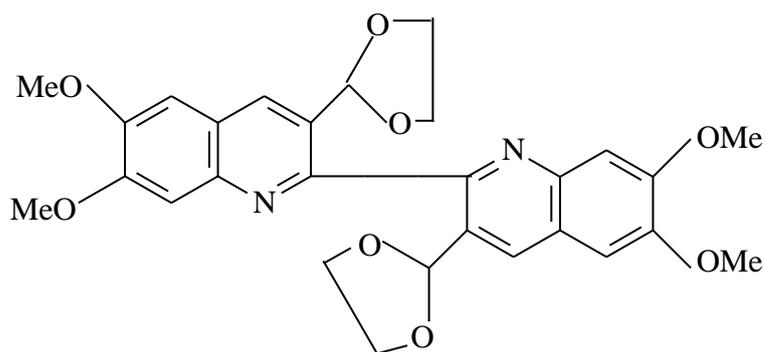
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, dissoudre 0.856g (3.600 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 20 mL de DMF. A  $70^\circ\text{C}$  ajouter 380mg (14.400 mmol) de  $\text{PPh}_3$  et 0.254g (3.800 mmol) de Zinc. Après 1 heure sous agitation magnétique à  $70^\circ\text{C}$ , ajouter goutte à goutte 0.857mg (2.960 mmol) de 3-(1,3-Dioxolan-2-yl)-6,7-diméthoxyquinoléine dans 12 mL de DMF. Laisser le mélange réactionnel pendant 1 heure 30 minutes à  $70^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique. Après refroidissement, ajouter 30 mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (5%). Extraire la solution avec (3×50 mL) de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (2 :1). Evaporer à sec, reprendre dans 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et laver avec (4×50 mL) d'eau. Après séchage avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , purifier sur une colonne de silice. On obtient 5.94 mg (1.950 mmol) d'un solide blanc avec un rendement de (65%).

Formule brute:  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ .

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz, ppm):  $\delta = 8.83$  (s, 1H, H-2), 8.12 (s, 1H, H-4), 7.46 (s, 1H, H-8), 7.09 (s, 1H, H-5), 6.02 (s, 1H, CH), 4.11-4.22 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.06 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.03 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).  $[\text{M}^+]$  (m/z): 261.10011 (calcd: 261.0998).

**\* Synthèse des biquinolènes :**

**\* Synthèse du [3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-6,7,6',7'-tetraméthoxy-[2,2']biquinoléine :**



Mode opératoire<sup>98</sup> :

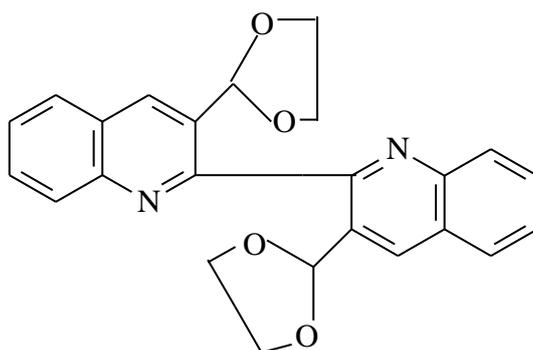
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, dissoudre 428mg (1.800 mmol) de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 20 mL de DMF. On chauffe jusqu'à  $72^\circ\text{C}$  température du bain. Ajouter 1.900g (7.200 mmol) de triphénylphosphine et 127 mg (1.920 mmol) de Zinc en poudre. La solution est chauffée à  $70^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique pendant une heure. Après additionner goutte à goutte 0.437g (1.480 mmol) de 2-chloro-3(1,3-dioxalan-2-yl)-6,7diméthoxyquinoléine dans 10 mL de DMF. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures à  $70^\circ\text{C}$ . Après refroidissement, ajouter 30mL d'ammoniaque (5%) et extraire (3×100 mL) avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (2:1). Après évaporation, reprendre dans 60 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et laver (4×20 mL) avec de l'eau. Ajouter à la phase organique 40 mL d'une solution saturée de  $\text{NaCl}$ .

Après extraction, sécher sur MgSO<sub>4</sub>. Purifier par une colonne de silice et éluer avec l'acétate d'éthyle/pentane (1:1). On obtient 0.430g (0.830 mmol) avec un rendement de (56%).

Formule brute: C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm): δ = 8.43 (s, 2H, H-4), 7.50 (s, 2H, H-5), 7.18 (s, 2H, H-8), 6.19 (s, 2H, CH), 4.07 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.04 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 50MHz, ppm): δ = 155.2, 153.4, 150.5, 144.8, 133.6, 129.3, 123.35, 108.4, 105.6, 101.4, 65.5, 56.5. Analyse élémentaire (%) de C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, C (64.61), H (5.42), N (5.38), (calcd : C (64.67), H (5.55), N (5.52). HR-MS.FAB<sup>+</sup> (m/z) 520.18457 ([M<sup>+</sup>] (calcd: 520.1831).

**\* Synthèse du [3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-2,2']biquinoléine :**

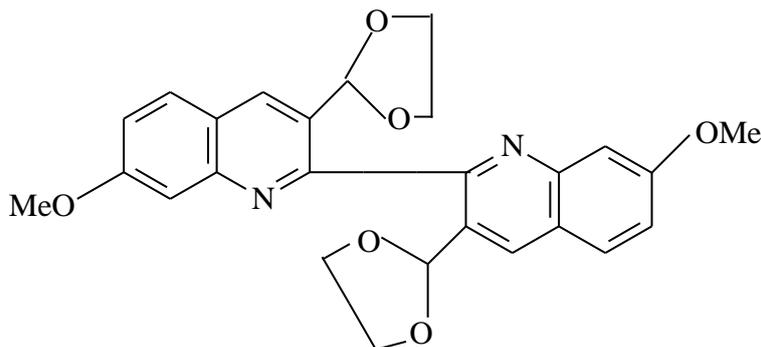


A partir de 0.3489g (1.480 mmol) de 2-chloro-3-(1,3 dioxalan-2yl) quinoléine. On obtient 0.316g (0.780 mmol) de poudre jaune marron avec un rendement de (53%).

Formule brute: C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm): δ = 8.59 (s, 2H, H-4), 8.16 (s, 2H, H-8), 7.95 (d, 2H, H-5), 7.76 (dd, 2H, H-7), 7.62 (dd, 2H, H-6), 6.40 (s, 2H, CH), 3.84-4.02 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz, ppm): δ = 157.42, 147.57, 135.43, 131.39, 130.5, 129.7, 128.5, 127.7, 127.5, 101.23, 65.4. HR-MS.FAB<sup>+</sup> (m/z) 400.14231 ([M<sup>+</sup>] (calcd: 400.1423). Analyse élémentaire (%) de C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, C (71.99), H (5.03), N (7.00), (calcd : C (72.05), H (5.12), N (6.70).

**\* Synthèse du 3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl-7,7' diméthoxy[2,2']biquinoléine :**

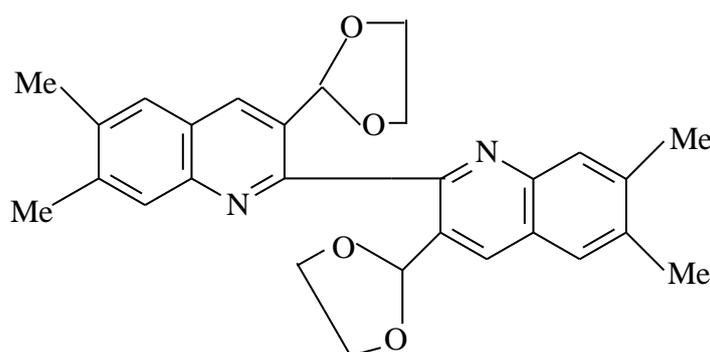


A partir de 0.393g (1.480 mmol) de 2-chloro-3-(1,3 dioxalan-2yl)-7-méthoxyquinoléine. On obtient 0.409g (0.860 mmol) de poudre blanche avec un rendement de (60%).

Formule brute:  $C_{26}H_{24}N_2O_6$ .

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200MHz, ppm):  $\delta$  = 8.5 (s, 2H, H-4), 7.83 (d, 2H, H-5), 7.5 (s, 2H, H-8), 7.26 (d, 2H, H-6), 4.02 (d, 8H,  $CH_2$ ), 3.96 (s, 6H,  $OCH_3$ ). RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75MHz, ppm):  $\delta$  = 161.58, 152.6, 146.1, 135.1, 129.4, 128.9, 122.9, 120.8, 107.7, 101.3, 65.5. HR.MS.FAB $^+$  (m/z) 460.16344 ([M $^+$ ]) (calcd: 460.1612). Analyse élémentaire (%) de  $C_{26}H_{24}N_2O_6$ : C (67.82), H (5.25), N (6.08), (calcd : C (68.04), H (5.65), N (5.88)).

**\* Synthèse du [3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-6,7,6',7'tetraméthyl-[2,2']biquinoléine :**



A partir de 0.390g (1.480 mmol) de 2-chloro-3-(1,3 dioxalan-2yl)-6,7-diméthylquinoléine. On obtient 0.411g (0.900 mmol) de poudre blanche avec un rendement de (60%).

Formule brute:  $C_{28}H_{28}N_2O_4$ .

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 200MHz, ppm):  $\delta$  = 8.45 (s, 2H, H-4), 7.91 (s, 2H, H-8), 7.66 (s, 2H, H-5), 6.29 (s, 2H, CH), 4.19-4.08 (m, 8H,  $CH_2$ ), 2.48 (s, 12H,  $CH_3$ ). RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75MHz, ppm):  $\delta$  = 156.62, 146.77, 140.84, 137.38, 134.40, 130.41, 129.10, 127.62, 126.29, 101.42, 65.42, 20.99, 20.56.

## Références

- 1) H. Lévesque, O. Lafont, *Revus de Médecine Interne*, **2000**, Vol 21, S8.
- 2) G. Y. Leshner, F. Grutt, M.D. Bailer, J.H. Brumalage, *J. R. Med. Chem.*, **1962**, 5, 1063.
- 3) N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. A. Lebel, C. L. Stevens "Chimie Organique" ed. Mc Graw-Hill Tome3, **1983**, 774.
- 4) W. Solomon, V. N. Ronihold, Ed. S. W. Pelletie "The Chemistry of Alkaloïdes" New York, **1970**, 301.
- 5) D. Barton, D. Ollis, *Comprehensive organic Chemistry, the synthesis and reactions of organic compound*, ed. Lst, 1<sup>e</sup> ed., **1979**, Vol IV, 160.
- 6) D. Kaminsh, R. Murayama, R. I. *J. Med. Chem*, **1968**, 11, 160.
- 7) O. Meth-Cohn, *Heterocycles*, **1993**, 35, 539.
- 8) R. A. Katrizky, W. C. Rees, E.F.V. Scriven "Comprehensive Heterocycle.Chemistry" 1<sup>e</sup> ed., **1994**, Vol V, 294.
- 9) G. D. Claylon, F. E. Clayton, "Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, Part Toxicology" Vol II, 4<sup>e</sup> éd. John, Wiley & Sons, New York, **1994**, 3394.
- 10) C. R. Worthing, "The pesticide manual" 8<sup>e</sup> éd., British Crop Protection council, BCPC, U.K, **1987**, 405.
- 11) M. Baba, *Anti microb. Agent. Chem. Ther.*, **1997**, 41, 1250.
- 12) A. Okamoto, *Vinology*, **2000**, 272, 402.
- 13) Y. Sin; *J. Med. Chem.*, **2000**, 43, 1045.
- 14) J. M. Andrew, *J. Anti microb. Agent. Chem. Ther.*, **2000**, 45, 1017.
- 15) X. W. J. Slichenmeyer, D. D. Von. Hoff, *J. of chem. Pharm.*, **1990**, 30, 770
- 16) Y. Zhao, Y. Chen, F. Chang, C.Tzen. *Eur. J. of Med. Chem.*, **2005**, 40, 729.
- 17) Y. Chen, C. Harang, Z. Huang, C. Tseng, *Bioagamic and Med.. Chem.*, **2006**, 14, 3098.
- 18) L. K. Basco, S. Mitaku, A. L. Skaltsounis, N. Ravelomanantsoa, F. Tillegrus, M. Kock, J. Le Bras, *Antimicrobioal . Agent and chemotherapy*, **1994**, 38(5), 1169.
- 19) A. G. Tempone, H. C. Meb. Pompea de Silva, C. A. Braudt, F. S. Matinez, S. E. Treiger Borboreno, M. A. Baratada Silveria, H. F. de Hadrade, *Antimicrobial argents and chemotherapy*, **2005**, 43(3), 1076.

- 20) D. Malvy, F. Djossou, R. Vatan, T<sub>H</sub>. Piston, G. Etienne, M. Longy-Boursier, M. Le Bras. *Med. Trop.*, **2002**, 62, 229.
- 21) A. M. Farghaly, N.S.Habib, M.A. Khalil, O.A. El-Sayed, *Alex. J. Pharm. Sci.*, **1989**, 3, 84 *ibid.*, **1989**, 3, 90.
- 22) A. M. Farghaly, N.S.Habib, M.A. Khalil, O.A. El-Sayed, *Alex. J. Pharm. Sci.*, **1989**, 3, 19.
- 23) F. Dorvault, "L'Officine", ed. Vigot, 21<sup>e</sup> éd., **1982**, 1331.
- 24) F. Dorvault, "L'officine" XXI édition, Vigot, Paris, **1982**, 1323.
- 25) I. L. Finar, « Organic Chemistry » 4<sup>e</sup> éd., **1969**, 776.
- 26) F. Dorvault, "L'officine" XXI édition, Vigot, Paris, **1982**, 346.
- 27) F. Dorvault, "L'officine" XXI édition, Vigot, Paris, **1982**, 709.
- 28) F. Dorvault, "L'officine" XXI édition, Vigot, Paris, **1982**, 1799.
- 29) M. R. Bell, J. H. Ackerman, V.S. Parent<sup>4</sup>, 920, 128 *Chem. Abst.*, **1990**, 113, 172015b.
- 30) O.A. El-Sayed, H. Y. Adoul-Enein, *Arch. Pharm. Med. Chem.*, **2000**, 334; 117.
- 31) F. Dorvault, "L'officine" XXI édition, Vigot, Paris, **1982**, 1065.
- 32) ICI, « Corps protection Chemical. Index » 8<sup>e</sup> 2d. ICI Plant Protection Division. Bracknell., **1977**, 2, 9.
- 33) Ger. Pat., **1934** 59148.
- 34) K. Lalaoui "These de doctorat d'état" Université Mentouri Constantine, **2003**.
- 35) R. Rezig, M. Chebah, S. Rhouati, S. Ducki, N. Lawrence, *J. Soc. Alg. Chem.*, **2000**, 10, 111.
- 36) S. Ratnayaka, X.-P. Fang, J. E. Anderson, J. L. Mc Langhlin, D. R. Evert, *J. Nat. Prod.*, **1992**, 55, 1462.
- 37) D. Barton, W. D. Ollis "Comprehensive Organic Chemistry, The synthesis and reaction organic compound" éd. LST. 1<sup>e</sup>, **1979**; Vol IX, 157.
- 38) Z.D.M. Skraup, *Ber.*, **1880**, 13, 2089.
- 39) R. H. F. Mauske and Mulka "The Skraup Synthesis of quinolins inorganic reaction" éd. R. Adam Wiley, New York, **1953**, Vol VII, 59.
- 40) O. Doebner, W. Von Miller, *Ber.*, **1881**, 14; 2812.
- 41) A. Combes, *Bull.Soc. Chim. France*, **1988**, 49,89.
- 42) P. Friedlander, *Ber.*, **1882**, 15, 2572.
- 43) S. K. De, R. A. Gibbs, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 1649.
- 44) W. Pfitzinger, *J. Prakt. Chem.*, **1886**, 33, 100.

- 45) E. Fischer, A. Streehe, *Annalen*, 1887, 242, 353.
- 46) G. Magnanini, *Ber.*, 1887, 20; **2068** *ibid*, 1888, 21, 1940.
- 47) E. Boston, A. Paluszczak, R. W. Hartmann, *Eur. J. Med. Chem.*, **2000**, 35, 931.
- 48) O. Meth-Cohn, B. Nadine, B. Tarnowsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1981**, 1520.
- 49) O. Meth-Cohn, *Heterocycle*, **1993**, 35, 539
- 50) O. Meth-Cohn, D. L. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 51, 1287.
- 51) P. Sotya, M. Gupta, R. Gupta, *Syn. Lett.*, **2000**, 8, 1115.
- 52) H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1845**, 54, 145.
- 53) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863.
- 54) (a) L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, 2nd ed., University Science Books, Sausalito, **1999**. (b) *Transition Metals for Organic Chemistry*, 2nd ed. (Eds. Beller, M.; Bolm, C.), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- 55) (a) *Hanbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, (Ed. E. Negishi), Wiley-VCH: Weinheim : **2002**, Voll- b) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Chem. Rev.* **2005**, 44, 4442.
- 56) D. E. Fenton, *Comprehensive Coordination Chemistry II. From Biology to nanotechnology Volume 6 Transition MetalGroups 9-12*, (Eds. Bernhardt, P. V.; Lawrance, G. A.), Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- 57) N. Krause, *Modern Organocopper Chemistry* Wiley-VCH, **2002**.
- 58) T. Yoshinao, *Modern Organonickel Chemistry* Wiley-VCH, **2005**.
- 59) E. Genin, S. Antoniotti, V. Michelet, J. P. Genet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4949.
- 60) B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6630.
- 61) (a) K. Fagnou, M. Lautens, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 169. (b) P. Evans, *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* Wiley-VCH, **2005**.
- 62) (a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 581. (b) Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.
- 63) (a) M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374. (b) R. J. P. Corriu, J. P. S. Masse, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 144. Revue : (c) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 669.

- 64) (a) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 508. (b) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. Scott, *J. Org. React.* **1997**, 50, 1-652. (c) P. Espinet, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4704.
- 65) (a) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4387. (b) B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921. (c) B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 5813.
- 66) K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46.
- 67) T. Hiyama, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1471.
- 68) E. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979.
- 69) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- 70) J. Hassan, V. Penalva, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron*, **1998**, 54, 13793.
- 71) J. G. Rodriguez, C. De Los Rios, A. Lafuente, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 9042.
- 72) R. F. Heck and J. P. Nolley, *J. of Org. Chem.*, **1972**, 37, 2320.
- 73) T. Mizoroki, K. Mori, and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1971**, 44, 581.
- 74) C. Amatore, A. Jutand, and M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, 11, 3009.
- 75) A. Jutand and A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, 14, 1810.
- 76) A. Roglans, A. Pla-Quintana, M. Moreno-Manas, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 4622
- 77) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Koecher, and G. R. J. Artus, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, 34, 2371.
- 78) S. Haneda, C. Ueba, K. Eda, and M. Hayashi, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2007**, 49, 833.
- 79) B. R. James, D. K. W. Wang, R. F. Voigt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 574.
- 80) J.-P. Genêt, S. Mallart, C. Pinel, S. Jugé, J. A. Laffitte *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 43.
- 81) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3974-3975.
- 82) (a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2039. (b) Schwab, P. ; Grubbs, R. H. ; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100.
- 83) A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180.

- 84) W. Chao, S. M. Weinreb, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2505.
- 85) A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, K. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 8.
- 86) (a) J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161 ; (b) R. R. Schrock, R. T. De Pue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1423.
- 87) W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3029.
- 88) a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 481. b) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 6429.
- 89) a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, Vineyard, B. D. Brevet American US 4005127, **1977**. b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567-2568.
- 90) A. S. Kende, S. Lanny, D. M. Braitch, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 39, 3375.
- 91) M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis*, **1984**, 736.
- 92) M. Iyoda, H. Otsura, K. Sato, N. Nisato, M. Oda *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 80.
- 93) Y. Fort, S. Becker and P. Caubère; *Tetrahedron*, **1994**, 50, 11893.
- 94) L. M. Harwood, C.J. Moody, "Experimental Organic Chemistry, principles and practice" Black Well Scientific Publication, Oxford, London, **1989**, 451.
- 95) R. M. Silverstein, T. C. Morill, G. C. Bassler, "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", Ed. De Boeck-Larcier, De Boeck-université, Paris-Bruxelles, ed. John Wiley & sons, **1998**, 174.
- 96) R. M. Silverstein, T. C. Morill, G. C. Bassler, "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", 4<sup>th</sup> ed. John Wiley & sons, Inc. New York-Toronto, **1981**, 119.
- 97) R. M. Silverstein, T. C. Morill, G. C. Bassler, "*Spectrometric Identification of Organic Compounds*", Ed. De Boeck-Larcier, De Boeck-université, Paris-Bruxelles, ed. John Wiley & sons, **1998**, 126.
- 98) C. Bohm, M. Erwald, M. Zehnder, M. A. Neuburger, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 453.
- 99) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, C. Gascozzzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 115.

- 100) SHEL.Z97 « Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2) G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400, Götting, Germany, **1998**.
- 101) L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837.
- 102) O. Meth-Cohn, B. Nadine, B. Tarnowsky, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 33, 3111.
- 103) J. R. Calvin, G. F. Hillstrom, J. Holland, P. E. Krieger, R. Murugan, E. F. V. Scriven, J. Yang, *Arkivoc*, **2002** (VI), 257.
- 104) H. J. E. Leowenthal in “Protective Groups in Organic Chemistry”, J. F. W. McOnie, éd., Plenum. Press, London, **1973**, 323.

# Partie II

**Les complexes organométalliques  
de Ruthénium  
pour l'électronique moléculaire**

## **I- Introduction :**

L'objectif de la microélectronique est la réalisation de systèmes de plus en plus miniaturisés, le domaine de l'électronique moléculaire explore de nouvelles voies basées sur la chimie moléculaire<sup>1,2</sup>. Il s'agit en fait de créer des matériaux, grâce à la souplesse offerte par la chimie du carbone et le développement de nouvelles techniques d'ingénierie moléculaire, capable de réaliser des fonctions simples de l'électronique.

Progressivement le domaine de l'électronique moléculaire est alors apparu comme un champ de recherche majeur associant chimistes et physiciens<sup>3,4</sup>. Le terme " électronique moléculaire" est donc en fait un terme générique qui enveloppe plusieurs domaines de recherche. Il s'agit en fait de créer des matériaux capables de réaliser des fonctions simples comme les fils conducteurs<sup>5-8</sup>, les semi-conducteurs<sup>9,10</sup>, les interrupteurs.<sup>5, 11-12</sup>

Un domaine de recherche actuellement très développé est celui visant à mettre au point des dispositifs moléculaires assurant la fonction la plus simple de l'électronique : le transfert d'électrons. Le modèle de " fil moléculaire" a été défini par J-M. Lehn comme un dispositif conducteur où " la conduction des électrons" se fait, le long d'un chemin conjugué continu et formé de la liaison  $\pi$ , le canal électronique encadré de groupements terminaux électroactifs pouvant réaliser des échanges réversibles d'électrons avec le milieu extérieur.<sup>1</sup>

Parmi les composés convenant à cette définition, les complexes de métaux de transition contenant des chaînes carbonées insaturées suscitent un intérêt croissant en raison de la bonne communication électronique s'établissant au sein des complexes.<sup>6,13-19</sup>

Les composés à valence mixte et les processus de transferts d'électrons intramoléculaires ont été, et restent encore actuellement un sujet amplement développé tant que la recherche fondamentale que dans la recherche appliquée.<sup>5,6,20-24</sup> Le but de ces études est la compréhension des mécanismes de ces transferts d'électrons dans certains processus chimiques<sup>25</sup> et biologiques<sup>26,27</sup> mais également depuis quelques années, l'élaboration de matériaux de base pour l'électronique moléculaire, en particulier des fils moléculaires.<sup>3,4,7,28</sup> Dans ce cadre, une méthode développée depuis quelques années pour mesurer la conductivité d'une molécule, est l'établissement de jonctions moléculaires encore appelées jonctions métal-molécule-métal (MMM) permettant de mesurer directement la conductivité de molécules en contact avec deux électrodes.<sup>29-31</sup>

L'objectif de notre travail est de développer de nouvelles molécules organométalliques pour obtenir de nouveaux fils moléculaires et pour mesurer leur capacité à conduire le courant.

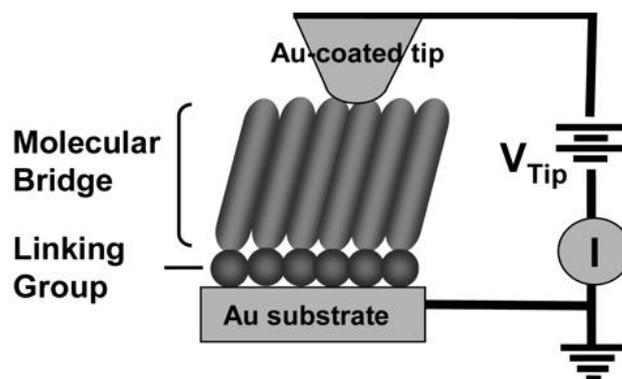
Dans ce qui suit, nous allons décrire dans un premier temps, ce qu'est une jonction moléculaire, et dans un deuxième temps le transport d'électron dans les jonctions MMM. Nous verrons également les méthodes permettant d'évaluer quels sont les meilleurs candidats via la mesure de la délocalisation électronique dans les composés organiques et les composés organométalliques ou inorganiques. Enfin nous décrirons la synthèse et les propriétés en solution des molécules choisies.

## **1- Jonctions moléculaires**

Le terme de « jonction moléculaire » n'est apparu que relativement récemment mais concerne néanmoins divers domaines de la chimie et de la physique.

Les propriétés électroniques des jonctions moléculaires ont notamment suscité un intérêt croissant du fait de leur rôle fondamental dans le domaine actuellement en plein essor de l'électronique moléculaire.<sup>4-7</sup> De façon générale, une jonction moléculaire est constituée d'une ou plusieurs molécules mises en contact avec des électrodes métalliques conductrices de façon à ce que les électrons circulent au travers de ces molécules.<sup>35</sup> Une jonction métal-molécule-métal associe donc les propriétés de métaux conducteurs traditionnels à celles de molécules isolées ou de groupes de molécules, permettant ainsi l'introduction de propriétés moléculaires au sein de circuits électroniques.<sup>11</sup>

Différents types de jonctions moléculaires ont été décrites dans la littérature comme les « break-junctions »<sup>29</sup> ou les « crossed-wire junctions ».<sup>36,37</sup> Une autre méthode couramment utilisée met en jeu des mono-couches de molécules auto-assemblées sur une surface métallique et une technique de microscopie SPM (Scanning Probe Microscopy).<sup>38</sup> Une de ces techniques utilisées pour les mesures de conductivité, notamment dans le groupe du Pr. Frisbie, est la méthode appelée CP-AFM (Conducting Probe - Atomic Force Microscopy), qui met en jeu un microscope à force atomique équipé d'une pointe conductrice.<sup>39-43</sup> Cette technique consiste à établir des jonctions moléculaires entre une mono-couche auto-assemblée de molécules cibles greffées d'un côté sur une électrode métallique, et en contact de l'autre côté avec la pointe conductrice du microscope (Figure 1).



**Figure 1** : Représentation schématique d'une jonction moléculaire en microscopie CP-AFM.

## **2- Transport d'électrons dans les jonctions Métal-Molécule-Métal.**

Le mécanisme de transport d'électrons à travers des jonctions moléculaires est un sujet amplement étudié car il implique divers concepts allant de l'électrochimie, à la physique des matériaux solides ou encore aux phénomènes de transferts d'électrons dans des systèmes étendus de nature chimique<sup>25</sup> ou biochimique.<sup>27, 29,32-34</sup>

La majorité des études font état d'un mécanisme de transport d'électrons dans des jonctions MMM à travers les liaisons covalentes par effet tunnel cohérent (transfert d'électron par effet tunnel via la HOMO ou la LUMO).<sup>45</sup> Néanmoins, la littérature fait état d'autres phénomènes possibles tels que le transport d'électrons par effet tunnel « non-cohérent » ou par saut (« hopping ») entre sites réduits et oxydés.<sup>35,46</sup>

La principale condition à l'établissement d'un contact entre les électrodes et les molécules à étudier est la présence sur celles-ci de groupements liants permettant la jonction moléculaire. Frisbie et Coll. ont montré que la résistance de la jonction MMM diminue lorsque l'on passe d'une à deux fonctions liantes, une de chaque côté de la molécule.<sup>47</sup>

Les jonctions moléculaires constituées de mono-couches auto-assemblées peuvent également présenter des propriétés de redresseurs,<sup>48,49</sup> d'interrupteurs moléculaires,<sup>50-52</sup> ou bien encore de résistance négative différentielle (NDR).<sup>53-56</sup> Les facteurs influençant les caractéristiques courant-tension (I-V) d'une jonction moléculaire sont principalement :

- a) la manière dont est établie cette jonction, c'est à dire le contact molécule/électrode.
- b) l'épaisseur de la mono-couche et donc la longueur des molécules.

c) la nature des molécules et l'écart d'énergie entre leurs orbitales frontières (gap HOMO-LUMO).

d) la nature des électrodes ( Pt, Pd, Hg, Au...).

Dans le cas le plus fréquent d'un mécanisme par effet tunnel cohérent, la conductance (G) d'une jonction MMM peut être décrite par la formule de Landauer,<sup>57</sup> équation 1 :

$$G = (2e^2/h)T \quad (1)$$

Où T est un facteur décrivant l'efficacité du transport électronique d'une électrode à l'autre.

Ce facteur de transmission peut être divisé en trois composantes comme indiqué dans l'équation 2 :

$$T = T_{ce1} \cdot T_{ce2} \cdot T_{mol} \quad (2)$$

$T_{ce1}$  et  $T_{ce2}$  représentent l'efficacité du transfert électronique au niveau des contacts avec les électrodes, et  $T_{mol}$  le transport électronique à travers la mono-couche moléculaire. Il apparaît donc logiquement qu'un contact faible entre la mono-couche et les électrodes diminue la conductivité de la jonction MMM, la fonction liante terminale est donc un facteur clef<sup>3, 58-60</sup> qui nous intéressera au premier plan (vide infra). Le paramètre  $T_{mol}$  dépend quant à lui, de la longueur des molécules ( $l$ ) et d'un paramètre de décroissance électronique ( $\beta$ ), caractéristique de l'espèce étudiée, selon l'équation 3:

$$T_{mol} = \exp(-\beta.l) \quad (3)$$

Ce facteur ( $\beta$ ) qui s'exprime en  $\text{\AA}^{-1}$  est finalement le paramètre référence pour exprimer le degré de conductivité d'un composé ; il est directement proportionnel à l'écart d'énergie entre les orbitales frontières mais également à la tension appliquée (V).

En résumé, pour observer des conductances élevées par effet tunnel, il faut pouvoir induire :

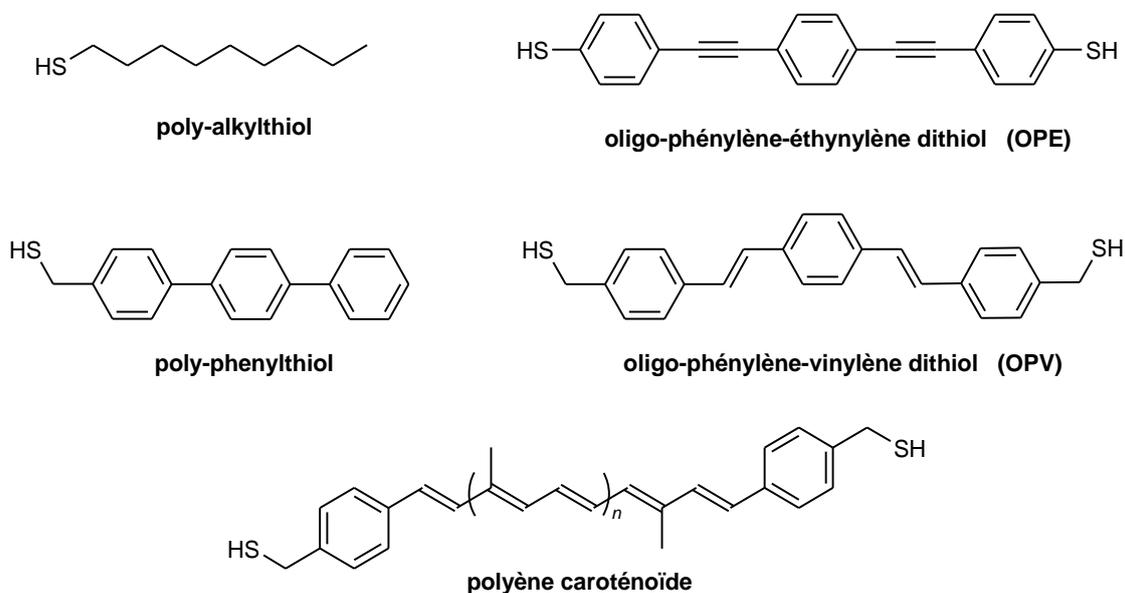
(i) de faibles résistances de jonctions

(ii) le paramètre  $\beta$  le plus bas possible. Ceci implique un gap HOMO-LUMO faible et des mesures faites à de faibles potentiels (« low bias »).

### 3- exemples de mesures de conductivités

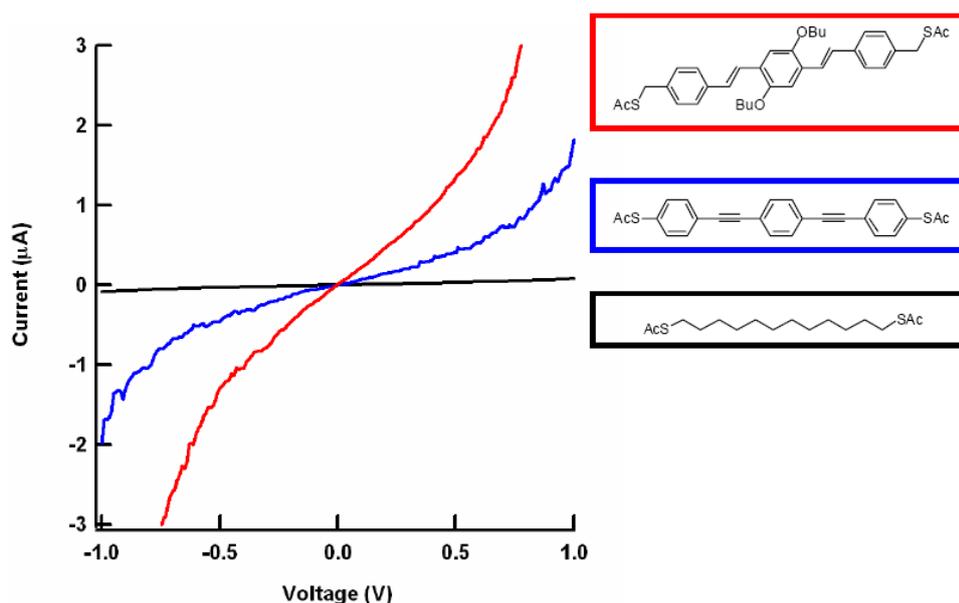
De nombreuses mesures de conductivité ont été réalisées sur des jonctions Métal-Molécule-Métal établies avec des composés organiques, notamment par les groupes de *Tour*,<sup>3,58-60</sup> *Ratner*,<sup>25,30,61,62</sup> *Lindsay*,<sup>33,63</sup> *Frisbie*,<sup>39-48</sup> et dans d'autres groupes.<sup>62-66</sup>

Quelques exemples de familles de composés organiques étudiés sont représentés Schéma 2. Les composés saturés de type alkylthiols présentent typiquement des valeurs de  $\beta$  de l'ordre de 0.6 à 1 Å<sup>-1</sup> et donc une résistivité plus élevée que des composés insaturés de type oligo-phénylène-éthynylène (OPE) ou oligo-phénylène-vinylène (OPV) dont les paramètres  $\beta$  rapportés sont généralement de l'ordre de 0.3 à 0.6 Å<sup>-1</sup>.<sup>41,64</sup> Ceci est directement lié au fait que le gap HOMO-LUMO dans les composés organiques saturés est de l'ordre de 7 à 8 eV, tandis que des molécules poly-insaturées présentent un gap d'énergie bien inférieur, de l'ordre de 3 à 5 eV. En outre, la valeur de  $\beta$  la plus faible rapportée jusqu'ici dans la littérature est de 0.22 Å<sup>-1</sup> pour des polyènes caroténoïdes.<sup>34</sup>



**Schéma 2 :** Composés organiques à fonctions thiols utilisés pour des mesures de conductivité.

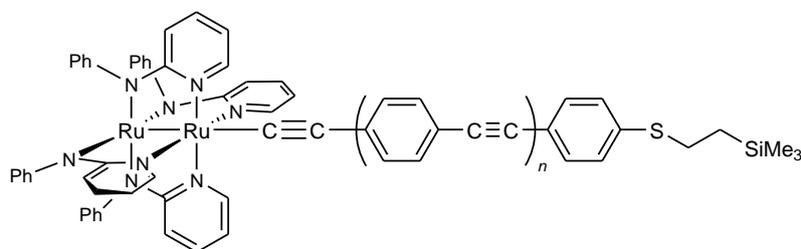
Des exemples de courbes courant-tension (I-V) classiquement observées pour ce type de composés sont représentées Figure 2.



**Figure 2** : Exemple de courbes I/V classiques obtenues pour des jonctions moléculaires.<sup>41</sup>

Il existe peu d'exemple mettant en jeu des molécules organométalliques :

Les travaux récents de *Ren et coll.*<sup>68</sup> ont montré que des complexes  $\text{Ru}_2(\text{ap})_4(\sigma\text{-OPE})$  de type fils moléculaires (Schéma 3) présentent un gap d'énergie de l'ordre de 1.3 eV nettement inférieur à celui des molécules OPE entièrement organiques correspondantes (3.3 à 3.5 eV). Les auteurs observent alors que l'introduction du fragment métallique diminue le coefficient  $\beta$  d'environ 15% par rapport aux composés organiques. Ceci est le résultat de la très bonne communication électronique existant entre les métaux et les chaînes carbonées.



**Schéma 3** : Exemple de composés organométalliques à fonction thiol protégée.

Les molécules sont donc extrêmement intéressantes pour développer de nouveaux fils moléculaires. Afin de choisir les meilleurs, il faut pouvoir comprendre l'origine et le fonctionnement de la communication électronique au sein de ces complexes.

Nous allons donc nous intéresser aux théories qui régissent le domaine des transferts d'électrons intramoléculaires, puis nous tenterons de décrire les différentes familles de composés permettant l'étude de ces phénomènes. Enfin, nous déterminerons quels sont les meilleurs candidats pour construire de nouvelles MMM.

#### 4- Système métallique et délocalisation d'électron :

##### a- Définition

Les systèmes les plus simples à valence mixte présentent une structure typique, représentée dans le schéma 4,<sup>6</sup> les deux sites rédox sont reliés par un pont capable de délocaliser un électron célibataire. L'état de valence mixte résulte de l'oxydation ou de la réduction à un électron de l'une des deux entités électroactives qui peuvent alors se trouver dans deux états de valence différents. L'étude de l'influence de la nature des sites rédox et de la structure du pont sur la délocalisation d'un électron célibataire au sein de ces systèmes représente donc un enjeu important pour la compréhension des phénomènes de transferts d'électrons.

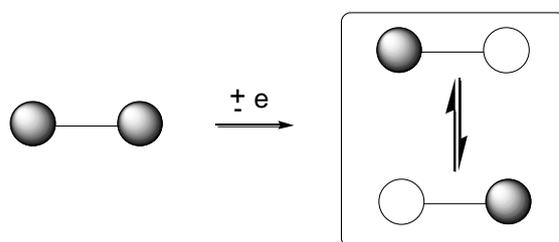


Schéma 4

Les premiers composés de synthèse présentant un caractère de valence mixte ont été obtenus dans les années 1970, il s'agit du dimère de ruthénium à pont pyrazine  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  de *Creutz et Coll.*<sup>67</sup> et du cation biferrocénium  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$  de *Cowan et coll.*<sup>68,69</sup> ou l'électron célibataire est délocalisé sur les deux centres rédox (Schéma 5). Ces derniers ont également décrit un composé organique à nombre impair d'électrons, le cation radical tétrathiafulvalène (TTF), comme une espèce à valence mixte.<sup>68</sup>

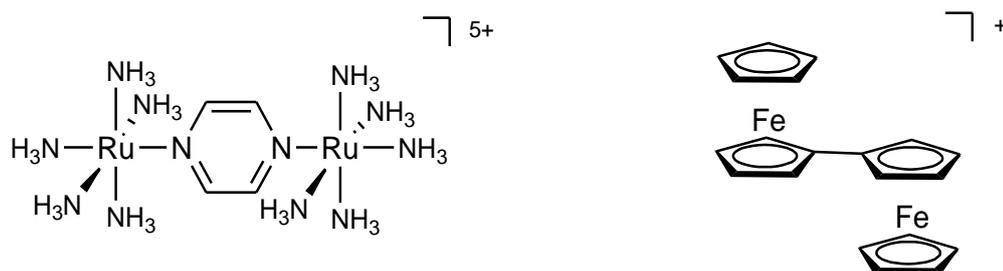


Schéma 5

Cette description de la structure d'un composé à valence mixte organométallique a également été précisée récemment par *Launay*<sup>21</sup> et est représentée sur le Schéma 6.

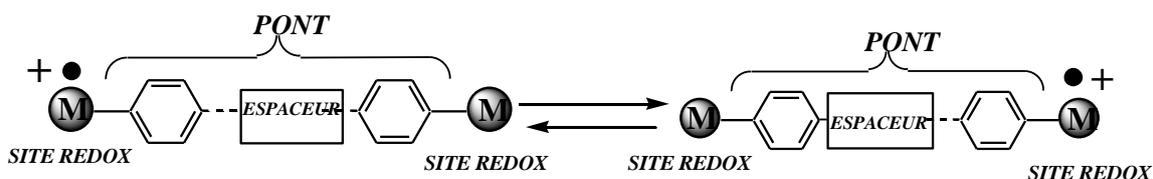


Schéma 6

### b- Théorie de Marcus

La théorie de *Marcus*<sup>26</sup> et le modèle dérivé proposé par *Hush*,<sup>70,71</sup> décrivent les réactions de transferts d'électrons d'un centre rédox à un autre, pour un modèle symétrique à deux puits d'énergie (deux centres rédox identiques). Par extension, les systèmes dissymétriques sont fréquemment considérés de la même façon. Ces phénomènes de transferts d'électrons sont généralement illustrés par les courbes d'énergie potentielle représentées Figure 3:<sup>72</sup>

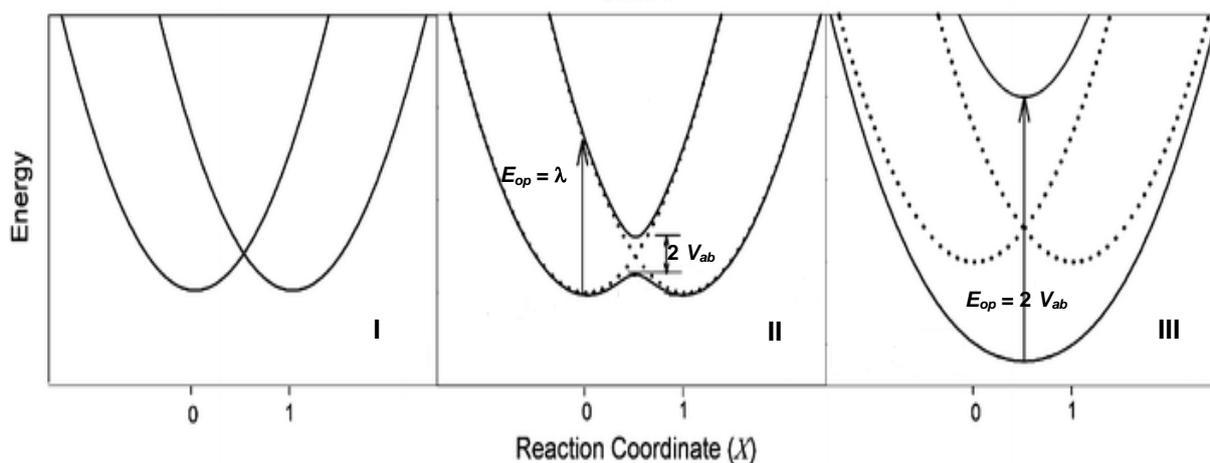


Figure 3 : Courbes d'énergie potentielles pour un modèle symétrique à deux puits d'énergie.

Les courbes d'énergie potentielle d'un système dans le modèle à deux puits peuvent être considérées comme fonction d'un état de coordination  $X$  qui définit l'état d'organisation

des sphères de coordination internes et externes du système lors des différentes étapes du transfert d'électron d'un centre rédox à l'autre.

La courbe d'énergie potentielle du système (Figure 3. I) présente deux minima correspondant à deux états électroniques différents indépendants : [Ox-Red] et [Red-Ox] où Ox et Red représentent l'état d'oxydation d'un centre rédox. Les interactions entre les sites rédox sont négligeables en raison, soit d'une trop grande distance les séparant, soit du pont qui ne permet pas la délocalisation d'un électron célibataire. Le couplage électronique entre les sites rédox au sein de ces composés est négligeable, on parle alors de systèmes à valence mixte localisés de Classe I (correspondant à la Figure 3. I et au Schéma 7 dans le cas d'une espèce bimétallique comportant deux centres rédox  $M^{III/II}$ ).<sup>73</sup>



Schéma 7

En revanche, lorsqu'une interaction est possible entre les deux sites, le mélange des orbitales moléculaires entraîne une modification du système : il existe alors une courbe pour l'état fondamental (inférieure) et une courbe pour l'état excité (supérieure). L'intensité de l'interaction entre les sites rédox est représentée par le paramètre de couplage électronique  $V_{ab}$  responsable du croisement interdit des deux paraboles. Deux situations existent alors en fonction des valeurs de  $\lambda$  et  $V_{ab}$  : un couplage électronique faible entre les sites, ou bien un couplage électronique fort. En cas de couplage faible, on observe une communication modérée permettant une délocalisation faible de l'électron célibataire, ceci se traduit par des propriétés physiques et optiques propres. Le transfert d'électron peut être thermiquement ou optiquement induit ( $E_{op} = h\nu = \lambda$ ) (comme représenté Figure 3. II) et chacun des sites rédox peut se trouver dans deux états de valence différents (Schéma 8). C'est un système de classe II.

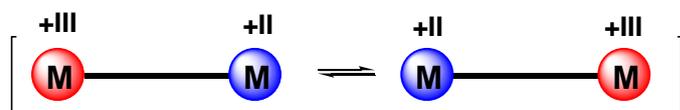


Schéma 8

Le paramètre  $\lambda$ , qui représente la barrière de Franck-Condon, est lié à l'énergie de réorganisation de la molécule lors du transfert d'électron. Dans ce cas, la valeur de  $\lambda$  (énergie de réorganisation) est élevée et le couplage électronique ( $V_{ab}$ ) faible. La courbe d'énergie potentielle présente toujours deux minima et le système peut exister dans deux états électroniques différents (Figure 3. II).

Dans le cas d'un couplage électronique fort entre les deux sites, la barrière d'énergie  $\lambda$  disparaît et il n'existe alors plus qu'un seul état électronique symétrique (Figure 3. III) et l'électron est complètement délocalisé entre les 2 sites, on observe une valence moyenne de 2,5 sur chaque site. (Schéma 9)



Schéma 9

### c- Théorie de Hush

L'évaluation de la nature et de la force du couplage électronique entre les sites électroactifs de composés à valence mixte est un sujet qui a été largement développé depuis de nombreuses années.<sup>70,71,73-75</sup> Néanmoins les interactions électroniques s'avèrent généralement difficiles à étudier par des mesures directes. Ce pendant, dans le cas de processus de transferts d'électrons optiquement induits, on peut fréquemment observer une large bande d'absorption dépendante du solvant. Pour les composés organométalliques symétriques à valence mixte, ces bandes apparaissent typiquement dans une gamme spectrale allant de la limite du visible au proche et lointain Infra-Rouge. Elles sont appelées bandes de transfert d'intervallence ou bande de transfert de charge (Intervallence Charge Transfer, IVCT), ou encore transfert de charge Métal-Métal (MMCT) dans le cas de composés organométalliques. *Hush* a fourni une analyse des formes de ces bandes de transfert de charge qui définit également la barrière d'énergie du transfert d'électron.<sup>70,71</sup>

Les composés présentant une bande de transfert de charge dissymétrique (non-Gaussienne) et significativement plus étroite que celle prévue par la relation de *Hush* (eq.1) sont alors communément décrits comme des composés de Classe III.<sup>76</sup>

$$\Delta\nu_{1/2} = (2310 \nu_{\max})^{1/2} \quad \text{éq. 1}$$

Dans le cas des composés faiblement couplés de Classe II, la valeur de  $V_{ab}$  est donnée par l'équation :

$$V_{ab} = 0.0205(\epsilon_{\max}\Delta\nu_{1/2}\nu_{\max})^{1/2}/r \quad \text{éq. 2}$$

Dans le cas de ces composés fortement délocalisés de Classe III,  $V_{ab}$  est lié à l'énergie de la transition optiquement induite, par l'équation suivante :

$$E_{op} = \nu_{\max} = 2V_{ab} \quad \text{éq.3}$$

où  $\epsilon_{\max}$  est le coefficient d'extinction molaire (en  $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) de la bande d'intervalle et  $r$  est la distance (en Å) du transfert d'électron intramoléculaire.

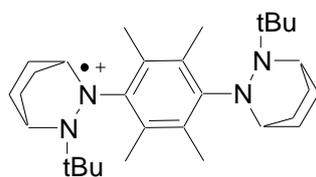
## **5- Systèmes organiques à valence mixte.**

Les composés entièrement organiques présentant des propriétés de valence mixte n'ont été découverts qu'après leurs analogues organométalliques, leur intérêt est largement reconnu et ils sont fréquemment cités dans les revues traitant du sujet.<sup>21,76</sup>

Néanmoins, la littérature fait état de plusieurs systèmes de ce type et nous pourrions notamment citer ici le motif tétrathiafulvalène,<sup>68,77</sup> les systèmes azotés type bis(hydrazine)<sup>78-80</sup> et triarylamines<sup>81-84</sup> ou encore des systèmes carbonés radicalaires.<sup>85-87</sup>

### **a- Système azotes bis(hydrazines)**

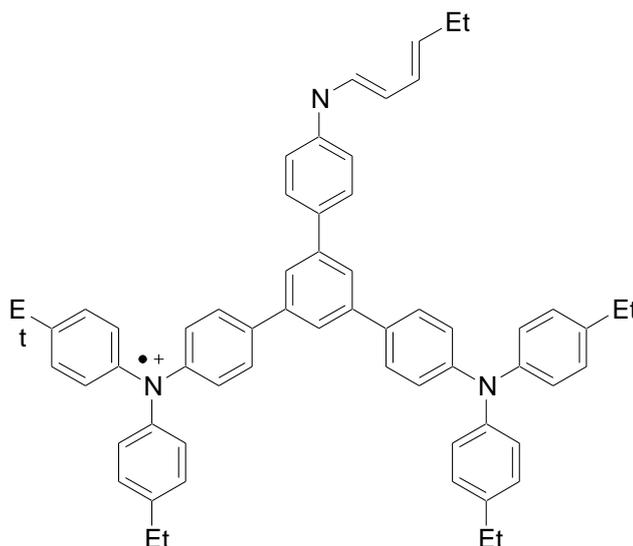
Dans les années 1990, *Nelsen* décrivait notamment des transferts d'électrons au sein de composés de type bis(hydrazine).<sup>78-80</sup> L'oxydation de l'un des deux motifs hydrazine en radical cation (**1**) conduit à un état de valence mixte de la molécule qui peut être décrit comme un composé de Classe II-III. En effet l'électron célibataire étant délocalisé sur les deux azotes adjacents, le couplage électronique entre les hydrazines reste relativement faible.



**1**

### b- Système azotes triarylamines.

La famille des triarylamines.<sup>81-84</sup> Celles-ci s'oxydent de façon réversible en radical cation et une valence mixte peut être observée dans les composés comportant plusieurs de ces sites rédox (**2**).



**2**

Quelques années plus tard, les groupes de *Lambert*, *Brédas* et *Marder*<sup>83,84,88</sup> ont décrit des séries de composés bis(triarylamines) à ponts phényle, biphényle, éthynyle ou encore phénylène-vinylène. Ce dernier présentant une liaison C=C, permet un couplage électronique plus fort que son analogue éthynylène à liaison C≡C, et ainsi un passage de Classe II à Classe III pour des composés de longueur équivalente.<sup>89</sup>

### c- Systèmes carbones radicalaires

Une série de composés radicalaires cationiques à valence mixte a été décrite récemment par *Kochi et coll.*<sup>85,90</sup> Le site électroactif présent est le groupement 2,5-diméthoxy-4-méthylphényle représenté Schéma **10**, qui peut subir une oxydation monoélectronique et adopter une forme quinoïdale.

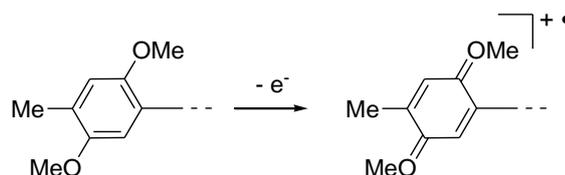
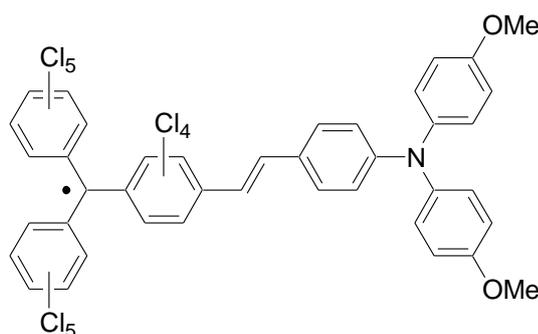


Schéma 10

Plus récemment *Lambert et coll.*, en associant le groupement électroactif  $(C_6Cl_5)_2C-$  avec un groupement rédox de type triarylamine, ont permis de décrire le premier composé à valence mixte organique neutre (**3**).<sup>87</sup>



3

Ce composé dissymétrique présente un couplage électronique fort ( $V_{ab} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ ) mais néanmoins inférieur à celui du composé analogue à deux centres rédox triarylamines décrit par *Marder et coll.*<sup>91</sup> ( $V_{ab} = 3140 \text{ cm}^{-1}$ ).

En conclusion, ces composés à valence mixte organiques présentent de façon générale un couplage électronique fort pour des petites distances entre les sites rédox mais ce couplage reste faible pour des molécules plus longues et des potentiels rédox élevés en général.

## **6- Valences mixtes dans les complexes organométalliques ou inorganiques.**

Dans le domaine des transferts d'électrons intramoléculaires, la chimie organométallique présente l'avantage de fournir un nombre important de groupements électroactifs basés sur différents métaux de transition avec des potentiels redox faibles.

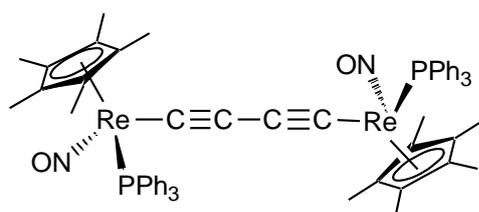
Du point de vue des sites rédox, les composés à base de fer et de ruthénium occupent une place importante du fait de la stabilité de ces complexes métalliques et de la réversibilité des états d'oxydation des couples M(II)/M(III). Néanmoins, plusieurs systèmes à valence

mixte rapportés dans la littérature présentent des sites électroactifs à base d'autres métaux de transition notamment de rhénium,<sup>92-97</sup> de manganèse<sup>98-101</sup> ou d'osmium<sup>102-104</sup>.

#### a- Complexes bimétalliques mononucléaires.

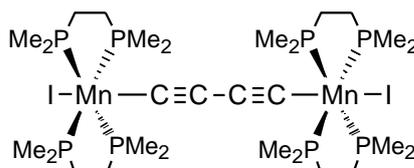
*Gladysz et coll.* ont décrit une série de complexes bimétalliques à base de rhénium.<sup>92-96</sup> Notamment, le composé (**4**) qui présente dans son premier état oxydé, une bande d'absorption multiple dans le domaine du proche Infra-Rouge.

Les études réalisées par la suite sur une série de complexes bimétalliques de rhénium à chaîne carbonée allant de C6 à C20<sup>16,97</sup> ont montré, par voltamétrie cyclique, que la communication électronique entre les métaux diminue rapidement avec la longueur du pont lequel devient beaucoup plus réactif et sensible au milieu extérieur composé.



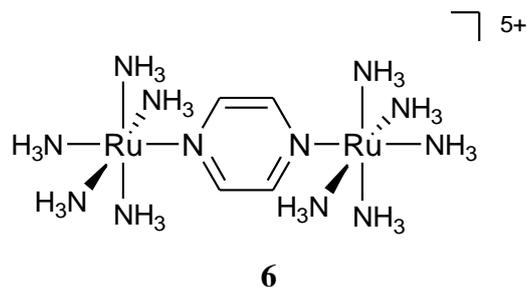
**4**

A la fin des années 1990, *Berke et coll.* ont décrit pour la première fois la synthèse d'un complexe reliant deux Mn<sup>II</sup> par un pont diéthynyle : le composé **5**.<sup>98</sup> Les études physicochimiques réalisées sur ce complexe ont révélé, contrairement au composé **4**, un comportement caractéristique d'un composé de Classe II faiblement délocalisé avec un couplage électronique faible ( $V_{ab} = 500 \text{ cm}^{-1}$ ) pour une distance intermétallique de 7.4 Å. Par comparaison entre (**4** et **5**) on constate déjà que la nature des groupements métalliques électroactifs peut avoir une forte influence sur la force du couplage électronique.

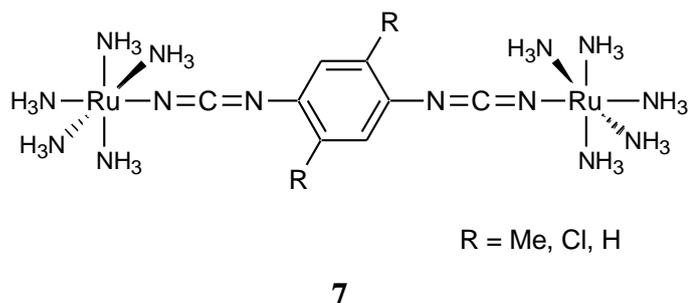


**5**

Depuis l'obtention par *Creutz et Taube* du premier cation bimétallique à valence mixte,<sup>67</sup> de nombreux complexes à base de ruthénium ont été décrits pour tenter d'expliquer les phénomènes de transferts électroniques intramoléculaires. Composé (**6**).

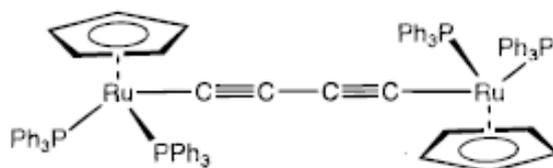


*Crutchley et coll.* ont décrit par la suite une série de complexes binucléaires de ruthénium dont le pont dicyanamidobenzène a permis d'observer des couplages électroniques forts.<sup>105,106</sup> Les premiers exemples décrits sont des systèmes penta-amines composé (**7**), mais l'étude inclut aussi les motifs rédox  $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{py})]^{3+}$  et  $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru}(\text{bpy})]^{3+}$ . Les auteurs décrivent ces complexes comme étant des composés de Classe II fortement couplés ou encore à la limite Classe II-III.



D'autre part, *Bruce et coll.* ont décrit un analogue à base de ruthénium du composé **4** (de rhénium). Le composé **8** présente cinq états d'oxydation distincts correspondant aux couples Ru(II)/Ru(III) puis Ru(III)/Ru(IV) et deux états de valence mixte différents ont alors pu être observés ( $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{C}_4\text{Ru}^{\text{III}}]$  et  $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{C}_4\text{Ru}^{\text{IV}}]$ ).<sup>125</sup>

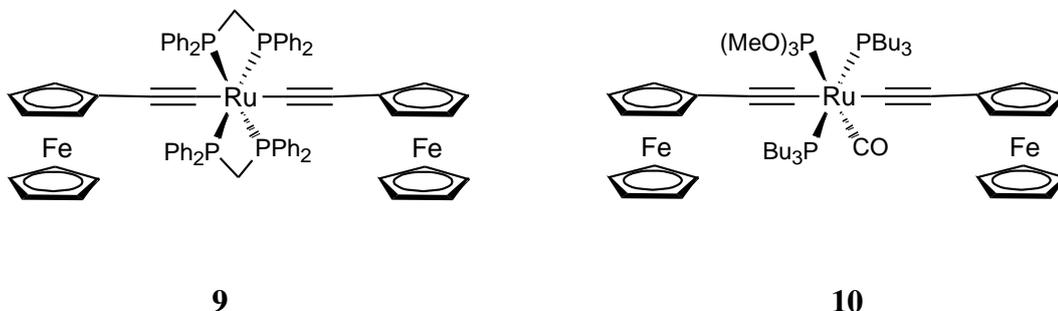
Le monocation  $\mathbf{8}^+$  se comporte comme un composé de Classe III au même titre que son homologue **4** (Re) mais le couplage électronique y est sensiblement plus fort ( $V_{ab} = 5730 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Composé 8**

Si les systèmes du ruthénium permettent une excellente communication électronique entre deux métaux à travers une chaîne carbonée de façon générale, les meilleures communications électroniques à travers un espaceur métallique entre deux chaînes rapportées dans la littérature sont celles où le métal en question est aussi le ruthénium.

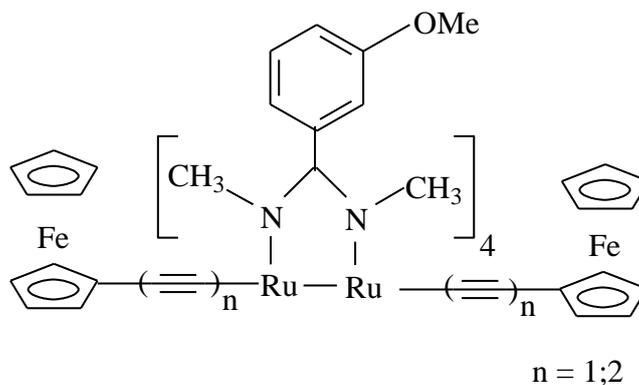
Les premiers exemples décrits dans les années 1990 par *Long et coll.* (**9**)<sup>107</sup> et *Wolf et coll.* (**10**)<sup>108</sup> présentent deux sites rédox de type ferrocène séparés par un motif ruthénium-dialcynyle. Ces études mettent en évidence une bonne communication entre les sites rédox à travers le ruthénium. Par ailleurs, *Touchard et coll.* ont montré que la communication électronique entre deux ferrocènes à travers un fragment [Ru(dppe)<sub>2</sub>] diminue avec l'allongement des chaînes carbonées par insertion de liaisons C≡C.<sup>109</sup>



**9**

**10**

Plus récemment T. Ren a également montré que le ruthénium est un bon conducteur pour assurer le rôle de relais électronique dans une structure moléculaire.<sup>107-110</sup> Schéma 11.



**Schéma 11**

## b- Conductivité des complexes.

Tous ces travaux portent sur l'étude de la communication électronique dans des états oxydés. Dernièrement, Rigaut et coll.<sup>111</sup> ont synthétisé des complexes portant deux chaînes allenylidènes de façon à étudier la localisation de l'électron célibataire dans un état réduit. (Schéma 12) Il a pu ainsi être montré que dans cet état, l'électron célibataire est complètement délocalisé sur les deux chaînes riches en carbone à travers le métal.

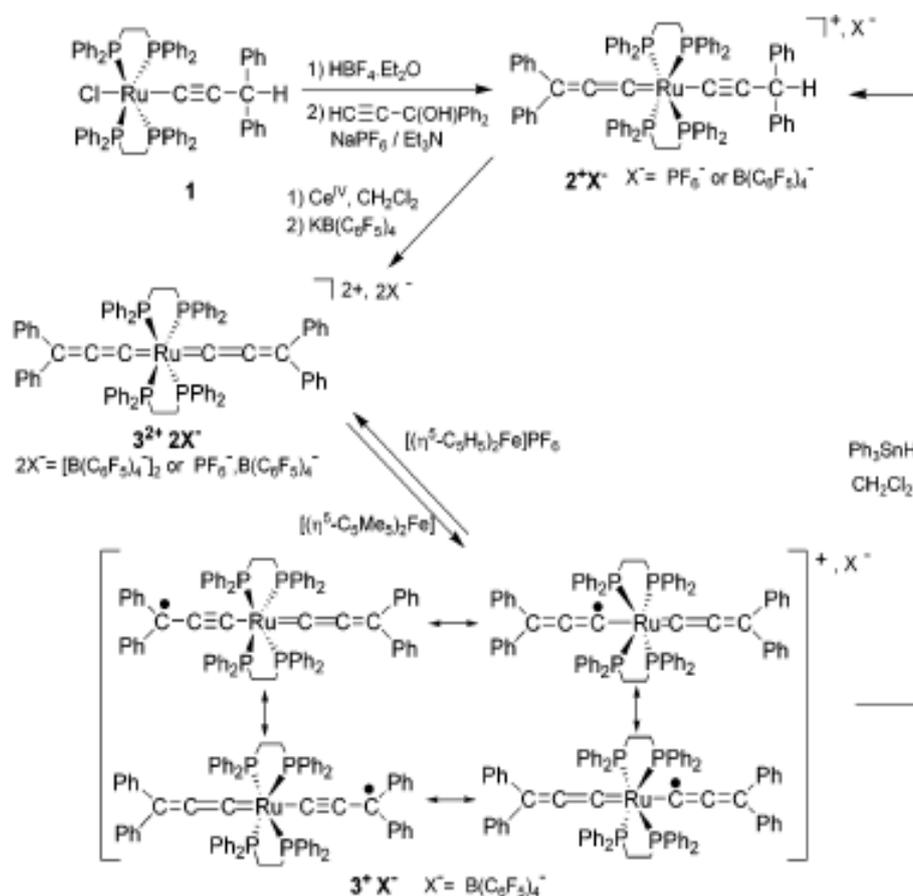


Schéma 12

Notons tout de même que contrairement au ruthénium, les autres métaux comme le palladium<sup>95,112</sup>, le mercure le platine<sup>113</sup> ou le cuivre<sup>114</sup> sont généralement de mauvaise transmetteur d'électron.

Néanmoins, Marder et coll<sup>115</sup> ont montré qu'une faible communication électronique intramoléculaire peut s'établir entre deux centres électroactifs de type triarylamine directement reliés par un atome de platine. Un phénomène de transfert de charge a pu ainsi être observé à travers ce métal. Schéma 13

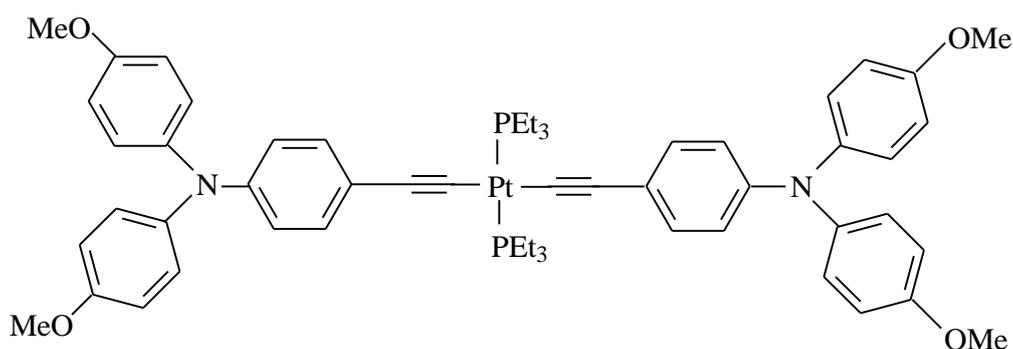


Schéma 13

Dans le but d'étudier des systèmes toujours plus long, dans un premier temps, Rigaut et coll.<sup>116</sup> ont montré que les complexes bimétalliques du Ruthénium présentent une bonne délocalisation électronique sur les deux sites à travers une chaîne carbonée impaire plus longue ( de C7 à C9). Schéma 14

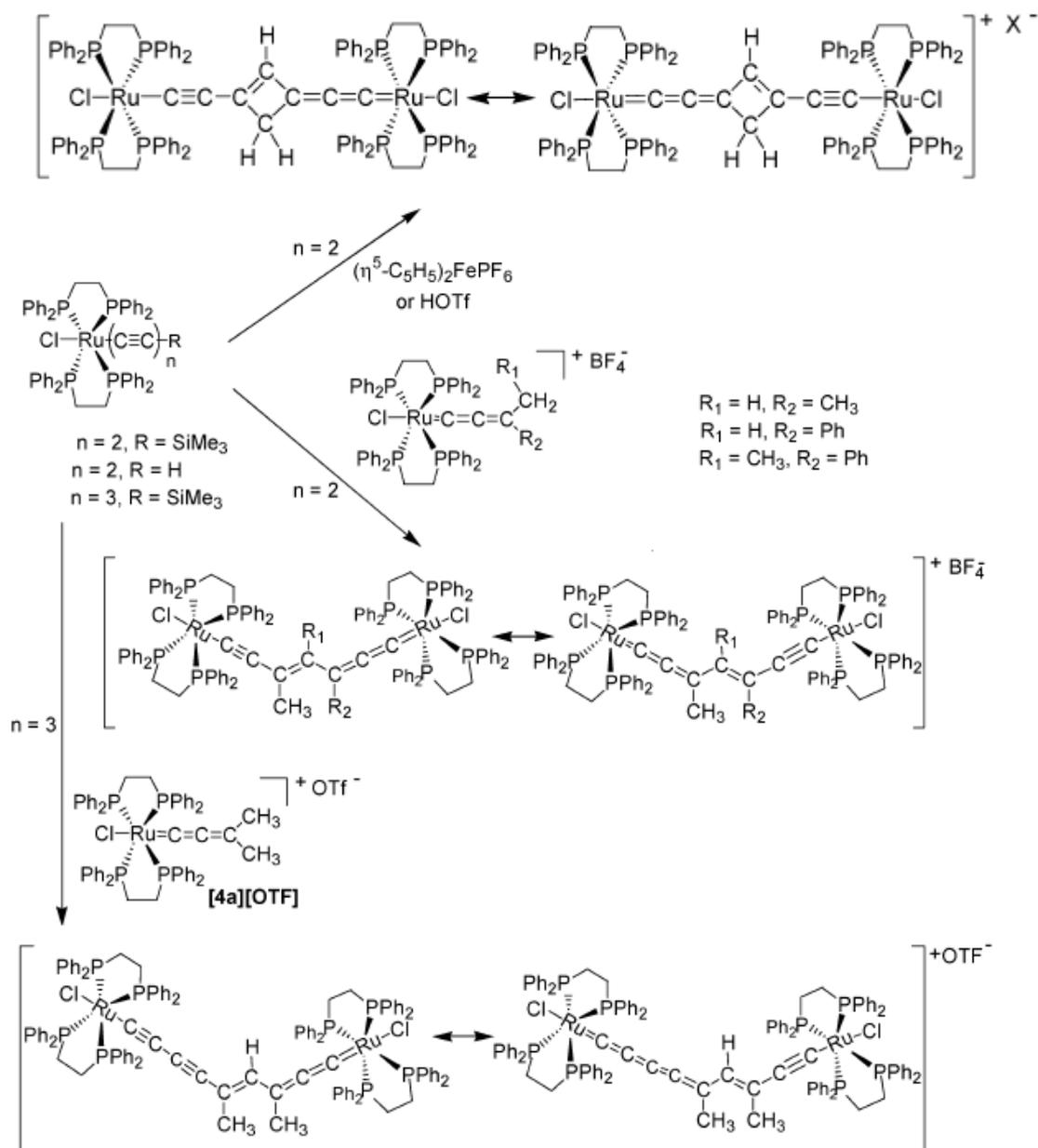
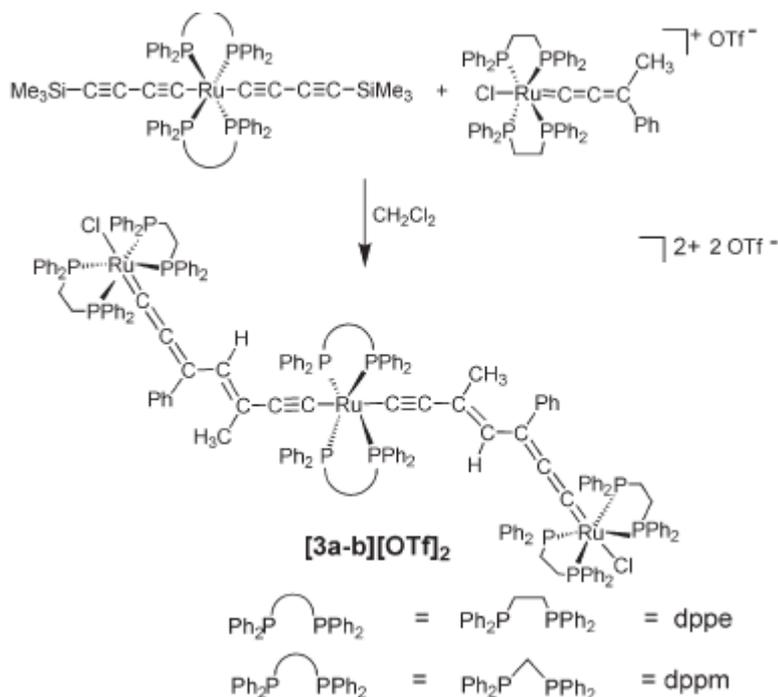


Schéma 14

Des études menées par la suite au laboratoire ont conduit au premier complexe trimétallique du Ruthénium basé sur le groupement [Ru(dppe)<sub>2</sub>] et qui possède une longue chaîne carbonée assurant une communication électronique sur une longueur d'environ 24 Å, ainsi qu'une délocalisation électronique soit dans un état oxydé, soit un état réduit.<sup>117</sup> Schéma

15



**Schéma 15**

Le point crucial à noter pour ces complexes est que le modèle à deux puits de Hush ne peut plus être appliqué. En effet le couplage électronique devient tellement important entre la chaîne et les métaux que la chaîne fait partie intégrante du système rédox. La conséquence principale est l'existence d'une excellente communication tout au long du chemin conjugué dans les états oxydés ou réduits impliquant une délocalisation de l'électron célibataire non seulement sur les métaux mais aussi sur la chaîne.

Compte tenu de l'aptitude de ces molécules à délocaliser des électrons entre métaux et chaînes carbonées, l'objectif du laboratoire est d'obtenir des complexes riches en carbone basés sur le motif  $[\text{Ru}(\text{dppe})_2]$  et dotés de fonctions terminales permettant le greffage ultérieur sur un support solide, afin d'effectuer des mesures de conductivité.

Les études de conductivité réalisée par *Frisbie et Coll.*<sup>118</sup> sur une première série de molécules synthétisées au laboratoire ont montré qu'il existe une différence de mécanisme de transport de charges en fonction du nombre de métaux dans la molécule. Plus précisément, ils ont constaté un blocage coulomb dans  $\text{Ru}_3$  à basse température alors que le mécanisme de transport de charges se fait par effet tunnel avec  $\text{Ru}_2$  et  $\text{Ru}_1$ . Schéma 16

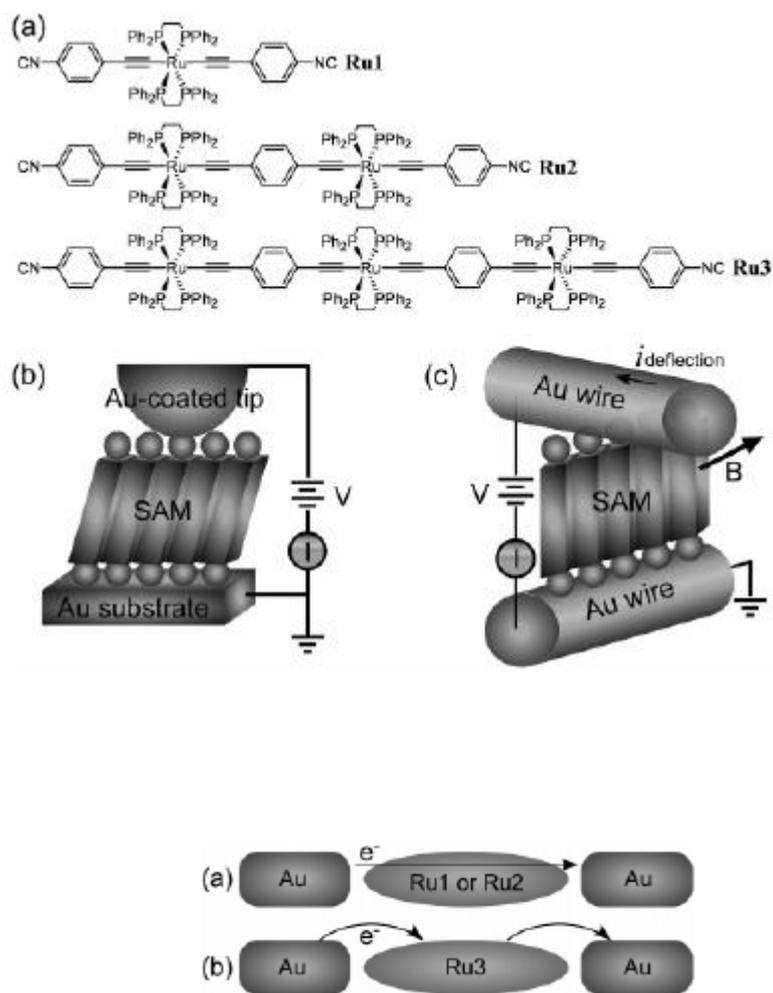


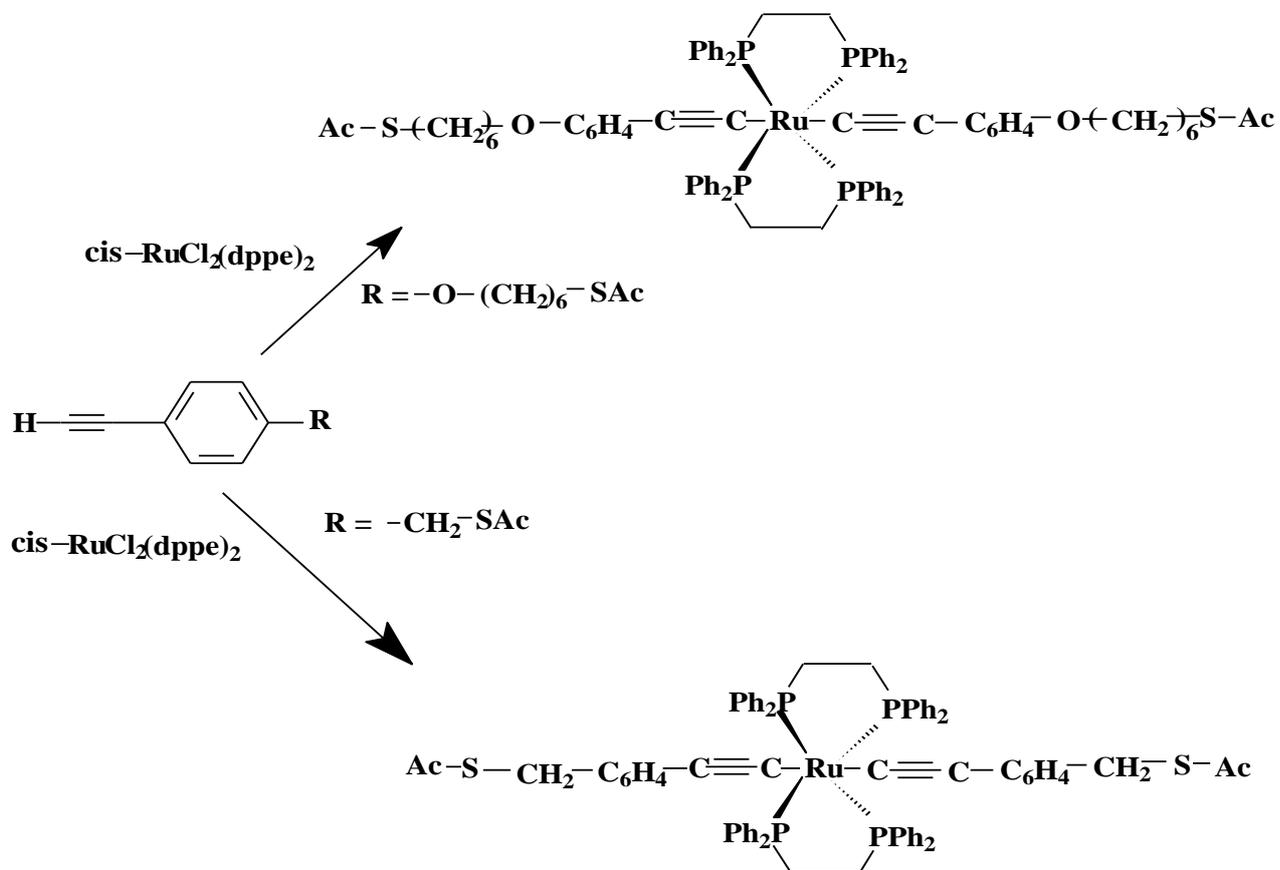
Schéma 16

### c- Objectif de notre travail.

Notre but a été de travailler sur le type de molécules cités précédemment puis de changer la jonction et de la rendre plus résistante à fin d'observer un mécanisme de blocage de Coulomb sur toutes les molécules, en particulier sur les plus courtes, et si possible à température ambiante.

En effet l'observation d'un tel phénomène à température ambiante est fondamentalement intéressante afin de rationaliser les mécanismes de transport de charges aux seins des molécules.

Mon travail a donc consisté à synthétiser, dans un premier temps, de nouveaux composés organiques, pour pouvoir dans un deuxième temps synthétiser des complexes à base de ruthénium monométallique portant deux fonctions d'accroche isolante de type Ac-S-CH<sub>2</sub>- ou Ac-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-, selon le procédé ci-dessous.



## Résultats et discussions.

### II) Synthèse de complexes monométalliques du Ruthénium à chaînes riches en carbones.

Nous allons d'abord décrire la synthèse des précurseurs organiques, puis nous allons exposer la synthèse des précurseurs organométalliques. Enfin, nous verrons la synthèse proprement dite des complexes monométalliques du Ruthénium.

#### 1- Synthèse des précurseurs organiques.

Les thioacétates sont des thiols protégés. Ils sont aisément obtenus. Le premier précurseur dont nous avons besoin a déjà été décrit et obtenu de la manière suivante.<sup>119</sup> (Schéma 17)

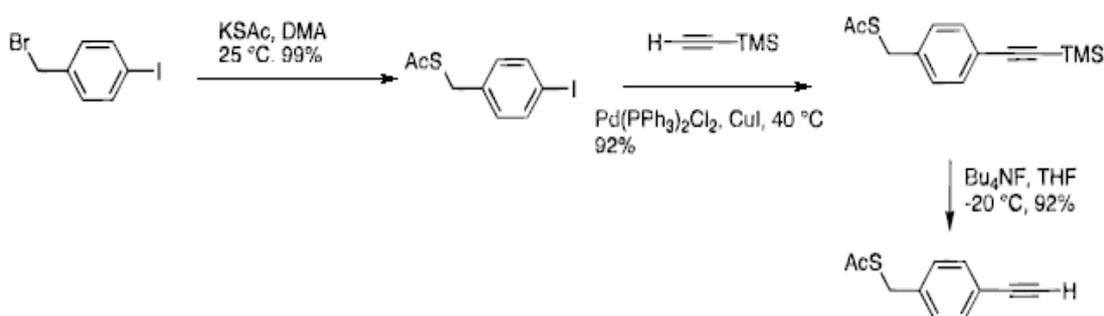
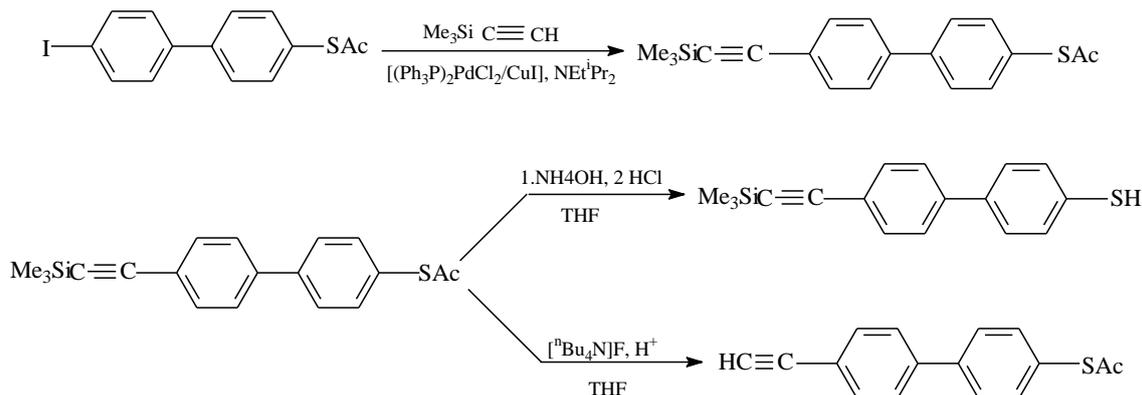
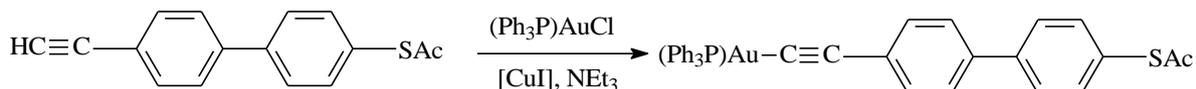


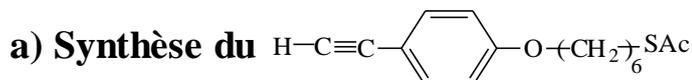
Schéma 17

Cependant, récemment Rößler et coll<sup>120</sup> ont synthétisé des molécules analogues qui ont été employées en tant que produit de départ dans la synthèse des complexes mono ou bihétérométalliques. Schéma 18

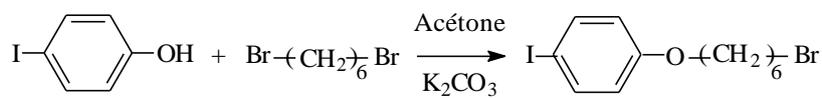




**Schéma 18**

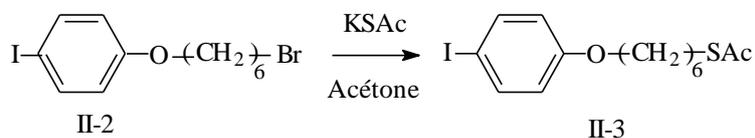


Pour obtenir notre premier précurseur, nous sommes partis du 4-iodophenol, nous avons réalisé une éthérisation avec le 1,6- dibromohexane dans l'acétone en présence de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , afin d'obtenir le composé **II-2** (1-(4-Iodophenoxy)-6-bromohexane).<sup>121,122</sup> Le composé **II-2** a été caractérisé par l'apparition en RMN  $^1\text{H}$  du triplet à  $\delta = 3,94$  ppm caractéristique du groupement de  $(-\text{O}-\text{CH}_2-)$ , le rendement est de 79% . (Schéma 19)



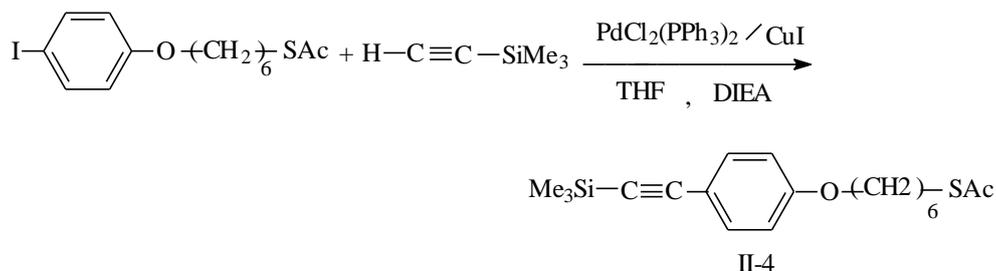
**II-2**  
**Schéma 19**

Après obtention du composé **II-2**, nous avons effectué la synthèse du composé Thioester **II-3**,<sup>123</sup> en faisant réagir **II-2** avec le thioacétate de potassium (KSac) dans l'acétone. Ce composé est obtenu avec un très bon rendement (91%) et a été caractérisé en particulier par l'apparition en RMN  $^1\text{H}$  du pic à  $\delta = 2,35$  ppm correspondant au proton du groupement  $\text{CH}_3$  de  $\text{S}-\text{CO}-\text{CH}_3$ . (Schéma 20)



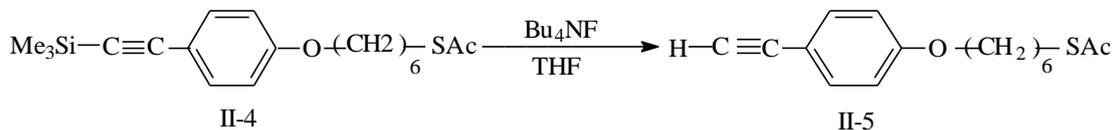
**Schéma 20**

Le composé **II-3a** été purifié, ensuite nous avons réalisé une réaction de Sonogashira<sup>119,124</sup> avec le TMSA (trimethylsilylacétylène) dans un mélange de tétrahydrofurane (THF) et de diisopropyléthylamine (DIEA), afin d'obtenir un composé acétylénique **II-4** où la fonction alcyne est protégé pas le groupement  $\text{SiMe}_3$ . Le composé **II-4** a été caractérisé par l'apparition en RMN  $^1\text{H}$  du pic à  $\delta = 0,26$  ppm Correspondant au proton des groupements  $\text{CH}_3$  de  $\text{SiMe}_3$  et son rendement est de 78%. (Schéma 21)



**Schéma 21**

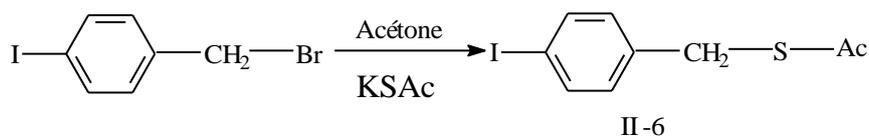
Ces différentes étapes ont conduit à l'obtention du composé **II-4** qui a été soumis à la déprotection de la fonction alcyne, en faisant réagir celui-ci avec le Fluorure de tetrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{NF}$ ) dans la THF afin d'obtenir le Thioester S- [6-(4-ethynylphenoxy)-hexyl] ester (**II-5**)<sup>120</sup>. Le composé **II-5** a été caractérisé en particulier grâce à la disparition en RMN  $^1\text{H}$  du pic à  $\delta = 0,26$  ppm, et l'apparition d'un pic à  $\delta = 3,02$  ppm correspondant au proton de la fonction alcyne terminale et de rendement très satisfaisant (81%). Schéma 22



**Schéma 22**

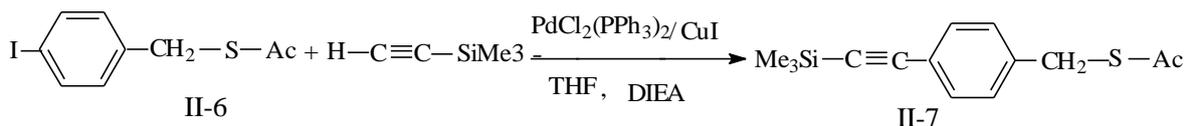
**b) Synthèse du**  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{S}(\text{Ac})$

Fort de notre expérience, nous avons amélioré le protocole de synthèse du second précurseur organique, en partant du 1-(bromométhyl)-4-Iodobenzène et faisant réagir celui-ci avec le thioacétate de potassium<sup>119,123</sup> dans l'acétone, afin d'obtenir le Thioester **II-6**. 96% de rendement. (Schéma 23)



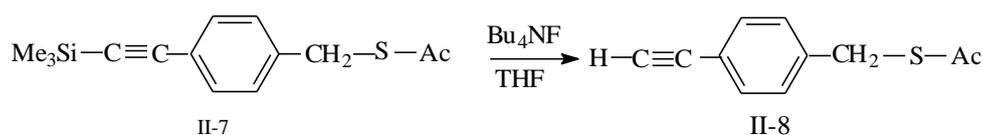
**Schéma 23**

Sur le composé **II-6** nous avons réalisé une réaction de Sonogashira<sup>119</sup> avec le TMSA dans un mélange de DIEA et THF (1 :1), pour obtenir le composé (**II-7**) avec un rendement de 76% et où la fonction alcyne est protégée par le groupement  $\text{Me}_3\text{Si}$ . (Schéma 24)



**Schéma 24**

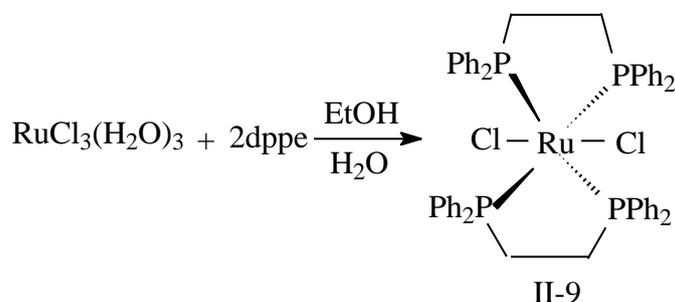
Après obtention du composé **II-7**, nous avons effectué la déprotection de la fonction alcyne de ce composé, en faisant réagir celui-ci avec  $\text{Bu}_4\text{NF}$  dans le THF afin d'obtenir le composé (**II-8**) de rendement 85%.<sup>119,120</sup> (Schéma 25)



**Schéma 25**

## 2- Synthèse des précurseurs organométalliques.

La plus part des produits synthétisés au laboratoire se font à partir du complexe à 18 électrons,  $\text{trans-Cl}_2\text{Ru}(\text{dppe})_2$  (**II-9**). Le composé **II-9** est obtenu à partir du trichlorure de ruthénium trihydraté  $[\text{RuCl}_3, (\text{H}_2\text{O})_3]$  et du 1,2 bisdiphényl (phosphino)éthane (dppe) dans un mélange eau/éthanol (90/10). Il est obtenu avec un rendement de 87% puis caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par un singulet à  $\delta = 45,1$  ppm correspondant aux quatre atomes de phosphores équivalents. (Schéma 26)



**Schéma 26**

Après obtention du composé **II-9**, nous avons effectué l'isomérisation sur colonne d'alumine neutre, avec un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH}$  (99 :1) afin d'obtenir le  $\text{cis-RuCl}_2(\text{dppe})_2$  **II-10** avec un rendement quantitatif (93%). Ce dernier a été caractérisé en RMN  $^{31}\text{P}$  par la disparition du singulet à  $\delta = 45,1$  ppm et l'apparition de deux triplets à

$\delta = 38,98$  ppm et  $\delta = 53,62$  ppm correspondant chacun à deux types d'atomes de phosphores identiques deux à deux. (Schéma 27)

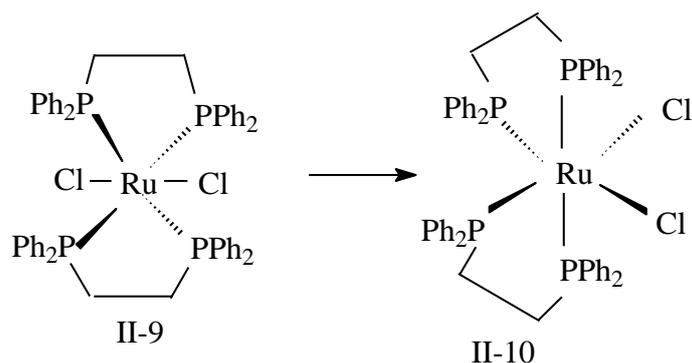


Schéma 27

A la suite de l'obtention du composé II-10, nous avons synthétisé un complexe stable à 16électrons (II-11) avec un rendement de 91% en faisant réagir le cis [RuCl<sub>2</sub>](dppe), avec un sel non coordinant (triflate d'argent) en proportion équimolaire dans du dichlorométhane. Le composé II-11 a été caractérisé en RMN <sup>31</sup>P par le déplacement des deux triplets à  $\delta = 57.1$  ppm et  $\delta = 84.9$  ppm correspondant chacun à deux atomes de phosphores identiques deux à deux. Schéma 28

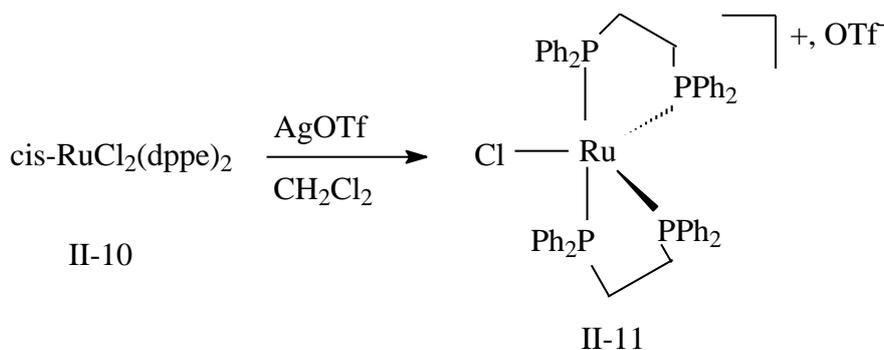
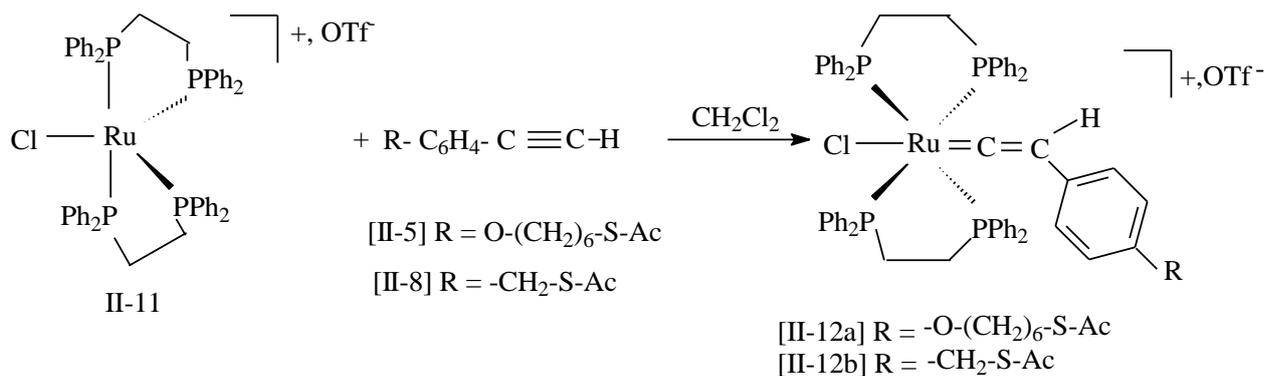


Schéma 28

Le composé II-11 a été mis en présence de R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-H. dans du dichlorométhane selon une méthode bien connu au laboratoire de production de vinylidène.<sup>126</sup> Les composé II-12(a,b) sont obtenus avec un rendement quasi quantitatif (12(a), 87%. 12(b), 86%). Le composé II-12<sub>a</sub> a été caractérisé en RMN <sup>31</sup>P par la disparition des deux triplets caractéristiques de II-11 et par l'apparition d'un singulet à  $\delta = 39.42$  ppm correspondant aux 4 atomes de phosphores équivalents. De plus, nous avons en RMN <sup>1</sup>H l'apparition d'un signal correspondant au proton vinylidène à  $\delta = 3.78$  ppm pour le composé II-12<sub>a</sub>. De même, le composé II-12<sub>b</sub> a été aussi caractérisé par l'apparition en RMN <sup>1</sup>H d'un singulet à  $\delta = 4.10$  ppm correspondant au proton vinylidène. (Schéma 29)



**Schéma 29**

Ces composés seront utilisés plus tard pour obtenir des composés à deux ou trois métaux.

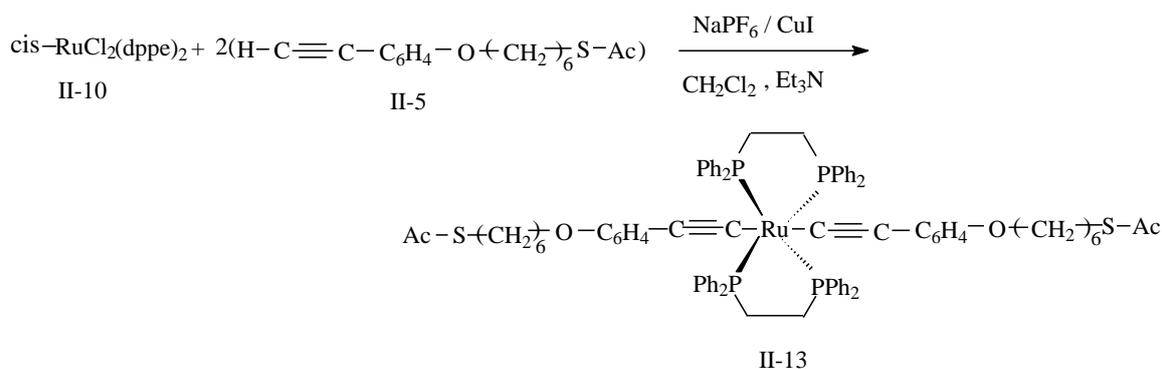
### 3- Synthèse de deux complexes monométalliques du Ruthénium dotés de fonction thioester terminales

Une fois que nous avons synthétisé nos précurseurs organiques et organométalliques, nous avons pu construire une nouvelle série de complexes du Ruthénium.

#### a) Synthèse du trans-Ac-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-Ru(dppe)<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-Ac

Les acétylures sont obtenus de façon classique.<sup>40</sup>

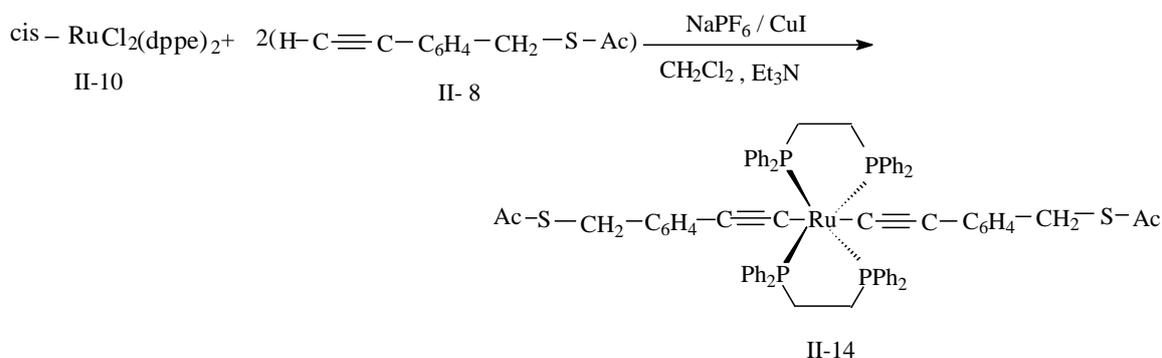
Par réaction entre le précurseur organique **II-5** précédemment obtenu et le précurseur organométallique **II-10**, en présence de triéthylamine et d'un sel non coordonnant l'hexafluorure de phosphore dans le dichlorométhane. Cette réaction nous a permis d'obtenir dans un premier temps les complexes bis-(acétylure) monométalliques **II-13**. Le nouveau composé **II-13** est obtenu avec un rendement de 63%. Il a été caractérisé en RMN <sup>31</sup>P par la disparition des deux triplets à δ = 37.83 ppm et δ = 53.38 ppm et l'apparition d'un singulet à δ = 45.08 ppm. (Schéma 30)



**Schéma 30**

**b) Synthèse du trans-Ac-S-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-Ru(dppe)<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Ac**

Le complexe **II-14** est obtenu en faisant réagir le composé **II-8** avec le précurseur organométallique **II-10** dans les mêmes conditions que pour l'obtention du composé **II-13**. Le rendement est de 62%. Il a été aussi caractérisé en RMN <sup>31</sup>P par la disparition des deux triplets du précurseur **II-10** et l'apparition d'un singulet à δ= 53.37 ppm. (Schéma 31)



**Schéma 31**

Maintenant que nous avons décrit la synthèse de ces nouveaux complexes organométalliques du ruthénium pour l'électronique moléculaire, nous allons décrire la caractérisation des nouveaux composés et leurs propriétés.

### III) Caractéristiques spectroscopiques.

#### 1- Caractéristiques spectroscopiques (UV-Visible ; Infra-Rouge et R.M.N)

##### a) Spectroscopie d'absorption UV – Visible.

Les complexes monométalliques de types acétylures (**II-13**, **II-14**) sont de couleur jaune pâle en solution et leurs spectres d'absorption ne présentent pas de bandes de transfert de charge dans le domaine du visible. En plus des bandes intenses dues aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des ligands dppe observées dans l'ultra-violet, on observe des transitions de type MLCT. (Tableau **II.1**)

	Composés	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ )
<b>II-13</b>	$(\text{AcS}-(\text{CH}_2)_6\text{-O-C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C})_2\text{-Ru}-(\text{dppe})_2$	315 nm ( $36900 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ )
<b>II-14</b>	$(\text{AcS-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C})_2\text{-Ru}-(\text{dppe})_2$	352 nm ( $39900 \text{ mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$ )

**Tableau II.1** : Absorption UV-visible des complexes (**II-13**, **II-14**).

##### b) la spectroscopie Infra-Rouge.

Pour le composé **II-3**, la spectroscopie Infra-Rouge présente une bande intense de la vibration C=O située vers  $1677 \text{ cm}^{-1}$ . Le composé **II-4** présente une bande fine caractéristique de la vibration  $\text{C}\equiv\text{C}$  d'un acétylure situé vers  $2151 \text{ cm}^{-1}$  et d'une bande fine et plus intense caractéristique de la vibration C=O du thioacétate située vers  $1690 \text{ cm}^{-1}$ . Le précurseur organique final **II-5** présente une bande de faible intensité caractéristique de la vibration  $\text{C}\equiv\text{C}$  d'un acétylure situé vers  $2102 \text{ cm}^{-1}$ , une bande intense à  $3235 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration  $\equiv\text{C-H}$  et une bande très intense caractéristique de la vibration C=O située à  $1682 \text{ cm}^{-1}$ .

Pour les complexes vinylidènes, **II-11** et **II-12** présentent une bande de moyenne intensité caractéristique de la vibration de la liaison C=O du thioacétate située vers  $1686 \text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, les complexes **II-13** et **II-14** présentent une bande de moyenne intensité caractéristique de la vibration  $\text{C}\equiv\text{C}$  d'un acétylure située vers  $2068 \text{ cm}^{-1}$  et une bande intense vers  $1693 \text{ cm}^{-1}$  pour la vibration des liaisons C=O et celle des vinylidène est à  $1642 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé **II-13** et celles du composé **II-14** une bande de moyenne intensité caractéristique

de la vibration  $C\equiv C$  d'un acétylure située vers  $2061\text{ cm}^{-1}$  et une bande intense vers  $1686\text{ cm}^{-1}$  pour la vibration des liaisons  $C=O$  et celle des vinylidène est à  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

### c) Spectroscopie RMN

Les déplacements chimiques caractéristiques des composés organiques **II.3**, **II.4** et **II.5** RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont rapportés dans le tableau **II.2**.

Pour les composés **II.3**, **II.4** on observe l'apparition en RMN  $^{13}\text{C}$  d'un pic à 0.5 ppm correspondant aux méthyles du groupement TMS. Deux pics correspondant à la triple liaison sont observés à 105.74 ppm et 92.76 ppm.

On remarque la disparition du pic à 0.05 ppm pour le composé **II.5** et aussi le déplacement des pics des deux carbones de la triple liaison vers un champ plus fort à 84.18 et à 76.12 ppm.

	RMN $^1\text{H}$	RMN $^{13}\text{C}$
II-3	3.92 (t) -O-CH <sub>2</sub> - 2.90 (t) -S-CH <sub>2</sub> - 2.34 (s) -CH <sub>3</sub>	196.45 -S-CO- 159.35 -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - 82.91 I-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - 68.31 -O-CH <sub>2</sub> - 29.88 -S-CH <sub>2</sub> -
II-4	0.25 (s) Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	105.74 -C≡C-Si 92.76 0.52 Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
II-5	3.01 (s) C≡C-H	84.18 -C≡C-H 76.12

**Tableau II.2 : RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  ppm) des composés (II.3, II.4. et II.5).**

Pour les complexes **II-13** et **II-14**, la R.M.N  $^{31}\text{P}$  montre un pic unique pour les quatre phosphores des ligands dppe à un déplacement typique pour les bisacétylures. Ceci est caractéristique de la structure trans de ces composés. Les deux complexes vinylidènes **II-11** et **II-12** présentent des valeurs voisines caractéristiques. (Tableau **II-3**)

Composés	RMN <sup>31</sup> P (ppm)
<b>II-11</b>	39.4
<b>II-12</b>	38.5
<b>II-13</b>	53.36
<b>II-14</b>	53.37

**Tableau II.3 : RMN <sup>31</sup>P ( $\delta$  ppm) des composés (II.11, II.12, II.13 et II.14).**

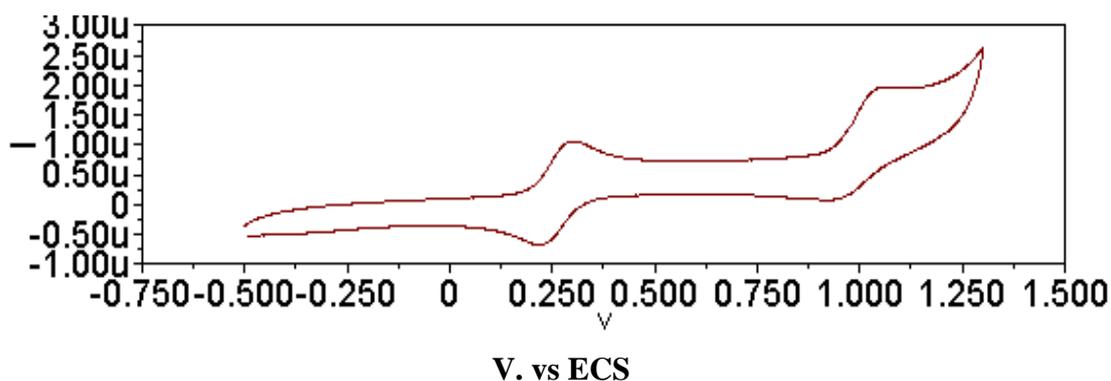
## 2- Electrochimie.

Nous avons réalisé, pour les complexes de types acétylures, des études électrochimiques (voltamétrie cyclique) dans le dichlorométhane ( Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.1 M) sous atmosphère inerte. Les voltampérogrammes obtenus pour les composés **II-13** et **II-14** sont représentés figure **II-1-a**, **II-1-b**. Deux vagues d'oxydation sont observées, la première est réversible, la seconde est irréversible.

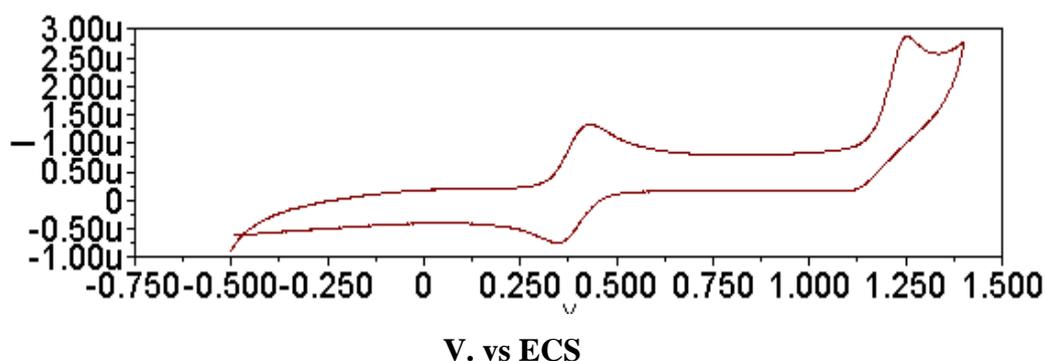
Les valeurs de potentiels des deux composés étudiés sont reportées dans le tableau **II-4**.

Composés	E°(V vs ECS)	Epa (V vs ECS)
<b>II-13</b>	0.400V	1.075
<b>II-13</b>	0.542V	1.253

**Tableau II-4 : Valeurs des potentiels d'oxydation des complexes (II-13 et II-14).**



**Figure II-1-a** Voltampérogramme enregistré pour le composé **II-13** (100 mV.s<sup>-1</sup>)



**Figure II-2.b** Voltampérométrie enregistre pour le composé **II-14** ( $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

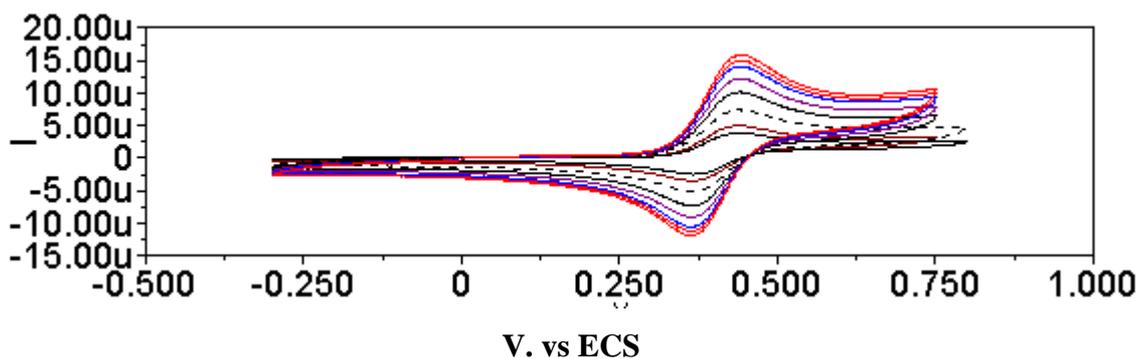
La première oxydation pour les deux composés correspond éventuellement à la première oxydation du centre ruthénium ( $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ ).

La nature exacte du second procédé n'est pas claire pour l'instant.

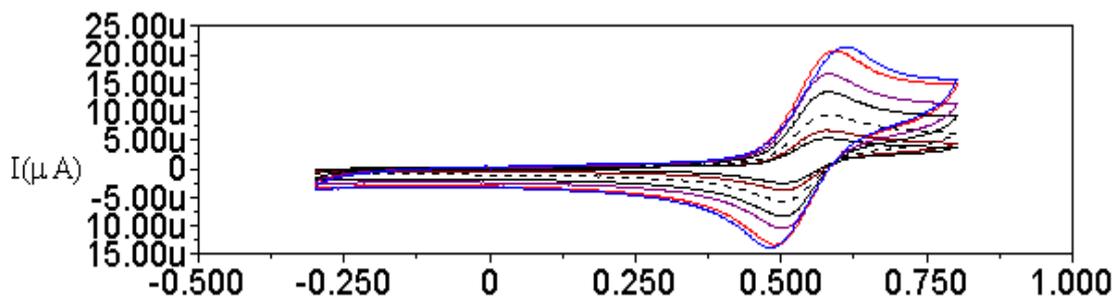
Les figures II-3-a et b montrent que le premier procédé d'oxydation est parfaitement réversible.

Notons que le courant de pic varie avec la racine carrée de la vitesse de balayage, ce qui est caractéristique d'un système avec transport par diffusion linéaire semi infinie.

Les figures **II-3-a** et **II-3-b** présentent des études à différentes vitesses de balayage total (60 à  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )



**Figure II-3-a** Voltampérométrie enregistre. Pour différente vitesse de balayage du composé **II-13** (60 à  $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



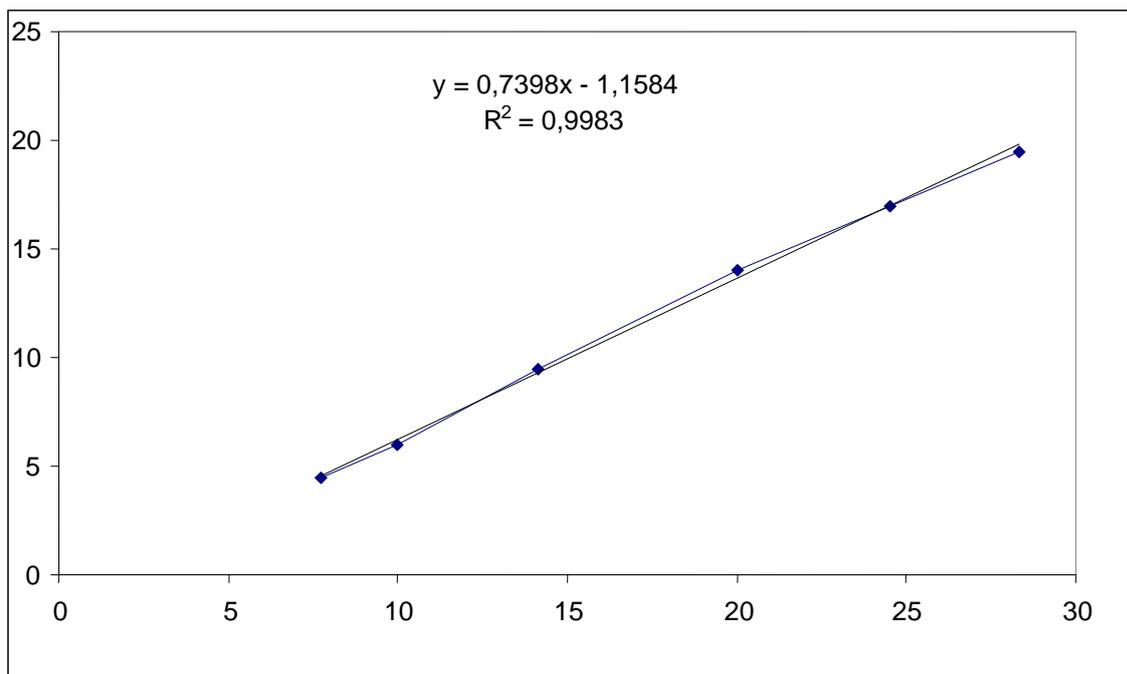
### V. vs ECS

**Figure II-3-b** Voltampérogramme enregistré. Pour différente vitesse de balayage du composé pour le composé **II-14** (60 à 1000  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Les valeurs du potentiel de pic pour la première oxydation concernant le composé **II-14** sont reportées dans le tableau **II-5** ainsi que la courbe représentant l'intensité en fonction de la vitesse de balayage.

$v$ ( $\text{mv}\cdot\text{s}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>	$I$ ( $\mu\text{A}$ )
7,75	4,5
10	6
14,14	9,5
20	14
24,5	17
28,3	19.5

**Tableau II-5**  $I = f(v^{1/2})$  du composé II-14



**Courbe de  $I = f(v^{1/2})$  du composé II-14**

### 3- Analyse élémentaire.

Les valeurs des mesures pour les composés **II-3**, **II-4** et **II-5** ainsi que pour les complexes **II-11**, **II-12**, **II-13**, et **II-14** sont rapportées dans le tableau **II-5**.

	Valeurs théoriques (%)	Valeurs expérimentales (%)
<b>II-3</b>	C (44.45) ; H (5.06) ; S (8.48)	C (44.23) ; H (5.06) ; S (8.55)
<b>II-4</b>	C (65.47) ; H (8.10) ; S (9.20)	C (65.59) ; H (8.20) ; S (9.23)
<b>II-5</b>	C (69.53) ; H (7.29) ; S (11.6)	C (69.79) ; H (7.36) ; S (11.5)
<b>II-11</b>	C (60.99) ; H (5.04) ; S (4.72)	C (60.72) ; H (5.07) ; S (4.7)
<b>II-12</b>	C (60.40) ; H (4.59) ; S (5.04)	C (59.97) ; H (4.72) ; S (4.77)
<b>II-13</b>	C (69.64) ; H (5.98) ; S (4.43)	C (69.37) ; H (6.01) ; S (4.32)
<b>II-14</b>	C (63.63) ; H (5.21) ; S (5.02)	C (69.92) ; H (5.33) ; S (5.09)

**Tableau II-5 : Valeurs des mesures(%) des composés (II-3, II-4, II-5) et des complexes (II-11, II-12, II-13 et II-14).**

#### 4- Spectrométrie de masse.

La spectrométrie de masse à haute résolution, nous a permis de parfaitement identifier les composés. Toutes les valeurs sont rapportées dans le tableau **II-6**.

Composés	m/Z Théorique	m/Z Trouvé
II-3	378.01505	378.0162
II-4	348.15793	348.1588
II-5	276.11840	276.1199
II-13	1448.39616	1448.4001
II-14	1276.24983	1276.2558
II-12	1123.1891	1123.1905

**Tableau II-6 : Valeurs [m/Z] des composés (II-3, II-4, II-5) et des complexes (II-12a, II-13 et II-14).**

#### *Conclusion :*

Le principal objectif de ce travail était l'obtention de nouveaux complexes organométalliques riche en carbones basés sur le groupement [Ru(dppe)<sub>2</sub>] possédant des fonctions d'accroches isolantes pour l'étude de la conductivité sur de longues distances.

Nous nous sommes inspirés des méthodes de synthèses décrites au laboratoire pour obtenir de complexes monométalliques. Nous avons ainsi décrit la synthèse de complexes trans-bi acétylure de ruthénium électroactif comportant deux chaînes carbonées portant une fonction d'attache isolante à partir de précurseurs organiques nouveaux.

## IV. Partie expérimentale

### Généralités :

Toutes les réactions ont été effectuées en tube Schlenk sous atmosphère inerte. Les solvants sont séchés et distillés sous argon, en utilisant les procédures classiques décrites dans la littérature : Sodium pour le toluène, le pentane et diméthylformamide, sodium/benzophénone pour le tétrahydrofurane et l'éther, hydrure de calcium pour le dichlorométhane, le diisopropylethylacetamide et l'acétone.

Les études électrochimiques sont effectuées sous un argon avec un potentiostat Eco Chemie Autolab. PGSTAT 30 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ), avec une électrode de platine comme électrode travail, l'électrode au calomel saturé comme électrode de référence et avec le décaméthylferrocène et le ferrocène comme références internes.

Les spectres I.R sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre IFS 28 Brucker, les mesures sont faites avec des pastilles de KBr.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Brucker AC 200 ou un Brucker AC 300 respectivement 200MHz ou 300MHz pour le proton ( $^1\text{H}$ ), à 50MHz ou 75MHz pour le carbone  $^{13}\text{C}$  et à 81MHz ou 121MHz pour le phosphore  $^{31}\text{P}$ . Ils sont tous enregistrés à une température ambiante dans des solvants deutérés ( $\text{CDCl}_3$  ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).

Les spectres UV- Visible-proche Infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un Uvikon XL et d'un VARIAN Carry 5000.

Les spectres de Masse à haute résolution (HR-MS) ont été enregistrés à Rennes au CMPO (centre régional de mesure de physique de l'ouest) sur un spectromètre ZabSpecTOF (LSIMS à 4 KV).

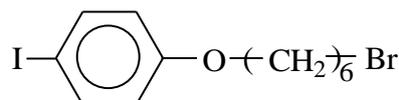
L'étude par RX a été effectuée à température ambiante avec une KappaCCd diffractomètre Nonius (centre de diffractométrie Rennes) avec le rayonnement  $\text{MO K}\alpha$  ( $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ ).

# Partie

# Expérimentale

## - Modes opératoires et caractéristiques.

### \*Synthèse de I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Br.<sup>125</sup> (II-2)

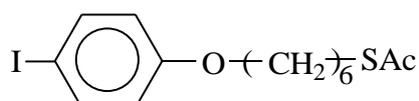


Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, placer 2.200 g (10 mmol, 1 éq) de 4-Iodophenol, dans 50 mL d'acétone. Additionner 3.00 g de K<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, 9.760 g (40 mmol 4 éq). Chauffer à reflux pendant une nuit à 50° C. Après refroidissement, ajouter 80 mL d'eau et extraire le produit avec (3×60 mL) d'éther éthylique. Rassembler les phases organiques et les laver avec une solution de NaOH 1N. Sècher la phase organique avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrer sur papier plissé et évaporer à sec le solvant. On obtient 3.013g (7.860mmol) d'une poudre blanche avec un rendement de (79%).

Formule brute: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrIO.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, ppm): δ = 7.52 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.2Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-I), 6.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.2Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OR), 3.89 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.2Hz, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 3.37 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.8Hz, Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 1.84–1.30 (m, 8H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-)

### \*Synthèse de I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-Ac. (II-3)



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, introduire 2.138g (5.580 mmol, 1éq.) de I - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Br, 0.637g (5.580 mmol, 1éq.) de KSAc. Additionner 5.6 mL d'acétone. Agiter 40 heures à température ambiante. Hydrolyser avec 50 mL d'eau et extraire au dichlorométhane (3×50 mL). laver les phases organiques à l'eau et sécher sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Filtre sur papier plissé et évaporer à sec le solvant. On obtient (1.920g) de solide blanc avec un rendement de (91%).

Formule brute : C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>IO<sub>2</sub>S

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, ppm): δ = 7.56 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=9Hz, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-I), δ = 6.69 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.8Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OR) δ = 3.92 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=6.4Hz -O-CH<sub>2</sub>-), 2.90 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.3Hz -S-CH<sub>2</sub>-), 2.34 (s, 3H, CO-CH<sub>3</sub>), 1.82-1.46 (m, 8H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm):

$\delta = 196.45(\text{C}=\text{O}), 159.35(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-), 138.57(\text{I}-\text{C}_6\text{H}_4-), 117.31(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-), 82.90(\text{I}-\text{C}_6\text{H}_4-), 68.29(\text{O}-\text{CH}_2-), 31.10(-\text{CH}_3), 29.86(\text{S}-\text{CH}_2-), 29.86(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 29.46(\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2), 28.90(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 25.97(\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2)$ . IR (KBr):  $\nu = 1677\text{cm}^{-1}$  (C = O). HR-MS FAB<sup>+</sup> (m/z): 378.01505 ([M<sup>+</sup>]): 378.0162). Analyse élémentaire (%) de C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>ISCD, 44.45, H, 5.06, S, 8.48 (calcd: C (44.23), H (5.06), S (8.55)).

**\*Synthèse de Me<sub>3</sub>Si-C≡C--C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-Ac. (II-4)**

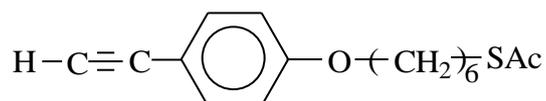


Dans un tube de Schlenk (A) sous atmosphère inerte, placer 15mg (0.0165 mmol, 5%) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 34mg (0.138 mmol, 10%) de CuI. Dans un autre Schlenk (B) sous atmosphère inerte, introduire 0.948g (2.500 mmol, 1 éq) de AcS-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-I, dans 5 mL de THF et 5mL de DIEA. Transférer (B) dans (A) à l'aide d'une canule. Additionner rapidement 0.53ml, (3.750 mmol, 1.5éq :) de triméthylacétylène à 0°C, laisser ½ heures à température ambiante. Agiter et on chauffe à 45°C pendant 72 heures. Evaporer à sec, reprendre à l'éther éthylique (50mL). Après filtration et évaporation, le produit est purifié par chromatographie sur silice en éluant avec un mélange Pentane/dichlorométhane (1:1). On obtient 678mg (1.950 mmol) de produit avec un rendement de (78%).

Formule brute : C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>SiS.

IR (KBr) :  $\nu = 1690\text{ cm}^{-1}$  (C = O), 2151 (C ≡ C). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, ppm):  $\delta = 7.41$  (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.7Hz, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.82 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.8Hz, - O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) 3.96 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=6.3Hz, -O-CH<sub>2</sub>-), 2.90 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.7Hz, -S-CH<sub>2</sub>-), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.82-1.45 (m, 8H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0.25 (s, 9h, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75Hz, ppm):  $\delta=196.45(\text{C}=\text{O}), 159.68(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-), 133.88(\equiv-\text{C}_6\text{H}_4-), 115.45(\equiv-\text{C}_6\text{H}_4-), 114.74(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-), 105.68(\text{Si}\equiv\text{C}-), 96.76(\text{Si}-\text{C}\equiv), 68.23(\text{O}-\text{CH}_2-), 31.11(-\text{CH}_3), 29.88(\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 29.45(\text{S}-\text{CH}_2-), 29.39(\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2), 28.94(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2), 26.00(\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2), 0.53((\text{CH}_3)_3-\text{Si})$ . HR-MS FAB<sup>+</sup> (m/z) : 348.15793 ([M<sup>+</sup>] calcd : 348.1588). Analyse élémentaire pour C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>SiS : C (65.47), H (8.20), S (9.20), (calcd : C (65.59), H (8.20), S (9.23)).

**\*Synthèse de H-C≡C--C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-Ac. (II-5)**

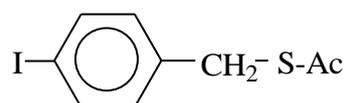


Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, placer 348mg (1mmol, 1 éq) de II-4 dans 15 mL de THF, ajouter goutte à goutte 1.5 mL (1.5 éq.) de Bu<sub>4</sub>NF. Agiter pendant 30 minutes à température ambiante. Evaporer à sec, reprendre avec l'eau et extraire à l'éther éthylique, (3×30 mL). Laver les phases organiques à l'eau et sécher sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Filtrer sur papier plissé, évaporer à sec. Le produit est purifié sur une colonne de silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/pentane (2:3) on obtient 225 mg (0.816 mmol) de produit blanc avec un rendement de (81%).

Formule brute C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S.

IR (KBr):  $\nu = 3235 \text{ cm}^{-1}$  (CH), 2102 (C≡C), 1682 (C=O). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm):  $\delta = 7.44$  (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.8Hz, -C<sub>6</sub>H<sub>4-</sub>),  $\delta = 6.84$  (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.9Hz, O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.97 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=6.4Hz, O-CH<sub>2-</sub>), 3.01 (s, 1H, C-H), 2.90 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.2Hz, S-CH<sub>2-</sub>), 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.83-1.47 (m, 8H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75 MHz, ppm):  $\delta = 197.44$ (C=O), 159.88(O-C<sub>6</sub>H<sub>4-</sub>), 134.00(≡-C<sub>6</sub>H<sub>4-</sub>), 114.86(O-C<sub>6</sub>H<sub>4-</sub>), 114.35(≡-C<sub>6</sub>H<sub>4-</sub>), 84.18(H-C≡C-), 76.12(H-C≡C-), 68.26 (O-CH<sub>2</sub>), 31.10(-CH<sub>3</sub>), 29.88(S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.43(S-CH<sub>2-</sub>), 29.39(S-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 28.93(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 26.00(O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>). HR-MS FAB<sup>+</sup> (m/z): 276.1184 ([M<sup>+</sup>], calcd: 276.1200). Analyse élémentaire pour C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>S: C (69.53), H (7.29), S (11.60) ; (calcd C (69.79), H (7.36, S (11.50)).

**\*Synthèse de I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Ac. (II-6)**

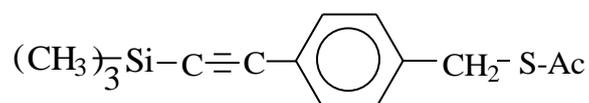


Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, placer 1.480g (5mmol, 1 éq) de bromure de iodobenzyle 0.580g (5 mmol, 1 éq) de Thioacétate de Potassium. Additionner 5 mL d'acétone lentement à la seringue. Agiter pendant 40 heures à température ambiante à l'abri de la lumière. Hydrolyser par 50 mL d'eau, extraire au dichlorométhane (3×50 mL). Laver les phases organiques à l'eau, sécher sur un Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et filtrer sur papier plissé, on évapore à sec. On obtient 1.400g (4.790 mmol) d'une huile jaune avec un rendement de (96%).

Formule brute : C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>IOS.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm) : δ = 7.65 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.3Hz, I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.06 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.3Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-), 4.06 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), RMN<sup>13</sup>C ((CDCl<sub>3</sub>) 75MHz, ppm) : δ = 195.5, 138.4, 138.2, 131.6, 93.5, 33.6, 31.1.

**\*Synthèse de Me<sub>3</sub>Si-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Ac. (II-7)**



Dans un tube de Schlenk (A) sous atmosphère inerte, placer 154mg (0.220 mmol, 5%) de PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et 84 mg (0.440 mmol, 10%) de CuI, et dans un autre tube de Schlenk (B), dissous 1.255g (4.400mmol, 1 éq.) de I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>S-COCH<sub>3</sub> dans un mélange de 10 mL de THF et 10 mL DIEA. Transférer le mélange du Schlenk (B) à l'aide d'une canule dans le Schlenk (A), après addition de 0.94 ml (6.6 mmol, 1.5 éq.) de H-C≡C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, la solution est agitée à température ambiante pendant ½ heures. Agiter et chauffer à 40°C pendant 40 heures. Filtrer, évaporer à sec. Le produit est purifié sur colonne de silice en éluant avec un mélange de pentane/dichlorométhane (4:1) puis (7:3). On obtient 880 mg (3.350 mmol) avec un rendement de (76%) d'un liquide jaune qui se solidifie à température ambiante.

Formule brute: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OSiS.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm): δ = 7.41 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.1Hz, C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.23 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.1Hz, CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.11 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.26 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). RMN<sup>13</sup>C ((CDCl<sub>3</sub>) 75MHz, ppm) : δ = 195.4, 138.9, 132.8, 129.4, 122.8, 105.5, 95.1, 33.9, 31.0, 0.7.

**\*Synthèse de H-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-Ac (II-8).**



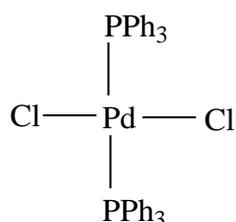
Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, placer 263 mg (1.mmol, 1 éq) de Me<sub>3</sub>SiC≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-SAC dans 15 mL de THF. Additionner goutte à goutte 1.5 mL (1.5 éq.) de Bu<sub>4</sub>NF. Agiter pendant 30 minutes à l'abri de lumière, ajouter 1.5 mL d'eau. Evaporer à sec, reprendre avec 30 ml d'eau et extraire à l'éther diéthylique (3×30 mL). Les phases organiques sont réunies, puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après filtration, évaporation, le produit est

purifié par chromatographie sur silice en éluant avec un mélange pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). Evaporer à sec le solvant, on obtient 162 mg (0.850 mol) avec un rendement de (85%).

Formule brute: C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz, ppm): δ = 7.23 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.2Hz, C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.05 (d, 2H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.9Hz, -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 3.92 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.98 (s, 1H, H-C≡C), 2.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN<sup>13</sup>C ((CDCl<sub>3</sub>) 200 MHz, ppm): δ = 195.1, 138.8, 132.8, 129.5, 121.6, 83.8, 33.6, 30.4.

**\*Synthèse du catalyseur au Palladium PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II-9')**

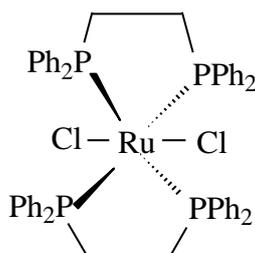


Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, introduire 1.630g de (5.540 mmol, 1 éq.) de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> et 2.910 g (11.080 mmol, 2 éq.) de triphénylphosphine. Ajouter 80mL d'éthanol absolu. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 20 heures, le solvant est évaporé sous vide. Reprendre dans 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la phase organique et laver avec 40 ml d'eau distillée. Eliminer la phase aqueuse à l'aide d'une canule. Evaporer à sec le solvant, puis laver avec de l'éther éthylique (2×40 mL). On obtient 3.26 g (4.62mmol) d'une poudre jaune avec un rendement de (86%).

Formule brute: C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd.

RMN <sup>31</sup>P [<sup>1</sup>H] (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, ppm): δ = 24,57 (s).

**\*Synthèse du trans-RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>. (II-9)**

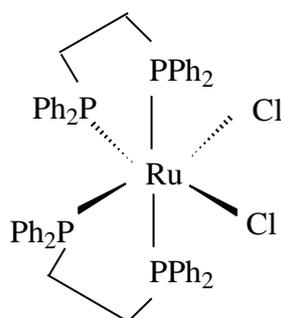


Dans un grand tube de Schlenk sous atmosphère inerte, introduire 3.000g de (11.470 mmol, 1 éq.) de  $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$  et 9.600 g (24 mmol, 2éq.) de 1.2 bis-diphénylphosphino éthane, (dppe). Les deux solides sont séchés sous vide pendant 30 minutes, puis les placer sous argon. Ajouter en suite 500 mL d'un mélange EtOH/H<sub>2</sub>O (9:1) et chauffer à reflux à 85°C pendant environ 1 heure, jusqu'à ce que le précipite jaune verdisse légèrement. Refroidir le mélange à l'aide d'un bain de glace. Filtrer la solution sur fritté, laver le solide à l'éthanol et à l'éther diéthylique. On obtient 8.620 g (8.900 mmol) d'une poudre jaune de rendement de (87%).

Formule brute:  $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$ .

RMN <sup>31</sup>P [<sup>1</sup>H] ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz, ppm):  $\delta = 45.6$  (s).

**\*Synthèse du Cis- $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ . (II-10)**

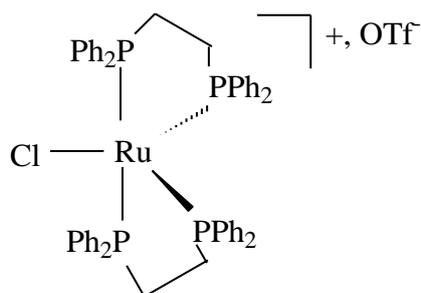


On dissout 2.000g (2.060 mmol, 1 éq.) du trans- $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$  dans 300 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Déposer la solution sur une colonne de silice qui prend une coloration rouge. Le produit est fixé sur la colonne pendant 30 minutes. Eluer ensuite au dichlorométhane. Evaporer, on obtient 1.870 g (1.930 mmol) d'une poudre jaune avec un rendement de (93%).

Formule brute:  $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Ru}$ .

RMN <sup>31</sup>P [<sup>1</sup>H] ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz, ppm):  $\delta = 38.98$  (t, 2P, <sup>2</sup> $J_{pp}=20$  Hz ),  $53.62$  (t, 2P, 2P, <sup>2</sup> $J_{pp}=20$  Hz ).

**\*Synthèse du RuCl(dppe)<sub>2</sub> OTf. (II-11)**

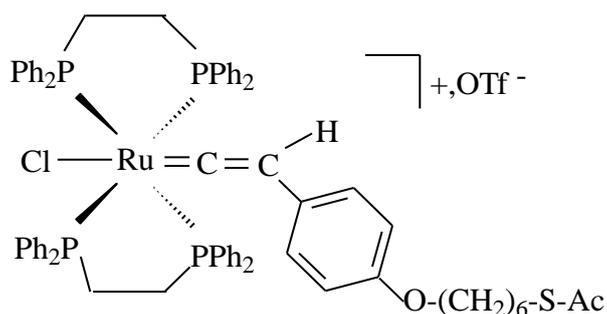


Dans un tube de Schlenk, sous atmosphère inerte, dissoudre 0.497g (1.940 mmol, 1éq.) de triflate d'argent et 1.880g (1.940 mmol, 1 éq.) de RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> dans 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après 8-9 minutes d'agitation décanter 2 minutes, la solution est filtrée sur une colonne de célite. Evaporer le solvant à sec, laver le produit avec de l'éther éthylique (50mL). On obtient 1.92 g (1.78 mmol) de poudre bordeaux avec un rendement de (91%).

Formule brute: C<sub>53</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>SF<sub>3</sub>ClP<sub>4</sub>Ru.

RMN <sup>31</sup>P [<sup>1</sup>H] (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, ppm): δ = 57.04 (t, 2P, <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>=13 Hz), 84.98 (t, 2P, <sup>2</sup>J<sub>pp</sub>=13 Hz).

**\*Synthèse du [Cl(dppe)<sub>2</sub>Ru=C=CH(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-AC)<sup>+</sup>] [OTf]. (II-12.a)**

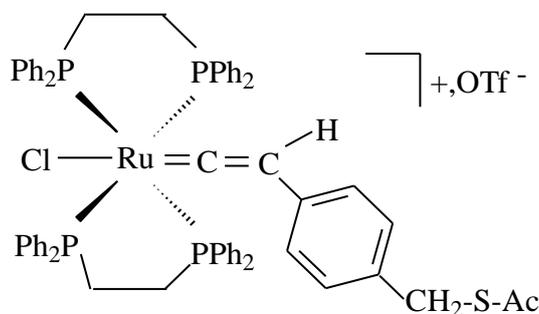


Dans un tube de Schlenk, sous atmosphère inerte, introduire 10.540g (0.500 mmol, 1éq.) de ClRu(dppe)<sub>2</sub> OTf et 0.760g (1mmol, 2 éq.) de H-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-AC, additionner 50 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. après 3 jours d'agitation à température ambiante, évaporer à sec le solvant et laver le produit avec de l'éther éthylique (2×40 mL). On obtient 0.530 g (0.39mmol) d'une poudre verte avec un rendement de (87%).

Formule brute: C<sub>69</sub>H<sub>68</sub>O<sub>5</sub>F<sub>3</sub>ClP<sub>4</sub>SRu.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm):  $\delta = 7.51\text{-}7.05$  (m, 40H, P4), 6.38 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=8.6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.72 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=8.6\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3.85 (t, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.4\text{Hz}$ , O- $\text{CH}_2$ -), 3.78 (s, 1H, C=C-H), 2.9 (m, 8H, dppe), 2.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) 1.78-1.47 (m, 8H,  $(\text{CH}_2)_4$ ). RMN  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ] ( $\text{CDCl}_3$ , 125MHz, ppm):  $\delta = 39.8$  (s.PPh $_2$ ). IR (KBr)  $\nu = 1685\text{cm}^{-1}$  (C=O). Analyse élémentaire (%) de  $\text{C}_{69}\text{H}_{68}\text{ClF}_3\text{O}_5\text{S}_2\text{P}_4\text{Ru}$ : C (60.99), H (50.4), S (4.72) (calcd: C (60.72) H (5.07), S (4.70).

**\*Synthèse du  $[\text{Cl}(\text{dppe})_2\text{Ru}=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-S-AC})^+][\text{OTf}^-]$ . (II-12.b)**

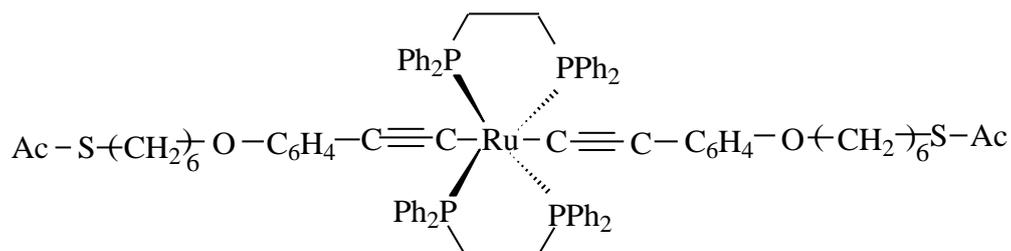


Dans un tube de Schlenk sous atmosphère inerte, placer 8.250 mg (0.750 mmol, 1 éq.) de  $[(\text{dppe})_2\text{RuCl}^+][\text{OTf}^-]$  et 290 mg (1.500 mmol, 2 éq.) de  $\text{H-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-S-AC}$  puis ajouter 50 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Après 3 jours d'agitation à température ambiante, on évapore le solvant à sec, puis on lave le produit avec de l'éther éthylique ( $2\times 40$  mL). On obtient 830 mg ( mmol) d'une poudre verte avec un rendement de (86%).

Formule brute:  $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{F}_3\text{ClP}_4\text{S}_2\text{Ru}$ .

IR (KBr) :  $\nu = 1687\text{cm}^{-1}$  (C=O) RMN  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ] ( $\text{CDCl}_3$ , 121 MHz, ppm):  $\delta = 38.56$  (s, PPh $_2$ ). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz, ppm):  $\delta = 7.51\text{-}7.05$  (m, 40H, Ph), 6.55(d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}= 7.8\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.64 (d, 2H,  $^3J_{\text{H-H}}=8,0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.10 (s, 1H, C=HR), 3.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.92 (m, 8H, dppe), 2.37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). HR-MS FAB+ (m/z): 1123.1891 ([M $^+$ ] calcd: 1123.1905). Analyse élémentaire (%) de  $\text{C}_{64}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{F}_3\text{ClP}_4\text{S}_2\text{Ru}$ : C (60.40), H (4.59), S (5.04) (calcd: C (59.97) H (4.72), S (4.77).

**\*Synthèse du trans- [ AC-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-Ru(dppe)<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-AC]. (II-13)**

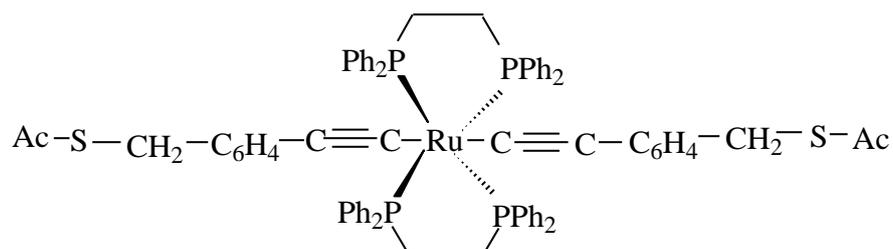


Dans un tube de Schlenk (A), introduire 164 mg (0.170 mmol, 1 éq.) de Cis-RuCl<sub>2</sub>(dppe) et 114 mg (0.680 mmol, 4 éq.) de NaPF<sub>6</sub>. L'ensemble est séché sous vide pendant 30 minutes puis placé sous argon. Dans un autre tube de Schlenk (B), sous atmosphère inerte, dissoudre 138 mg (0.500 mmol, 3 éq.) de H-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-AC dans 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Transférer (B) dans (A) à l'aide d'une canule et ajouter rapidement 190 µL de Et<sub>3</sub>N. Après 3 jours à température ambiante, laisser le mélange réactionnel décanter, filtrer et évaporer à sec le solvant. Reprendre dans le minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, filtre sur une petite colonne d'alumine (3-4 cm) en éluant avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, le solvant est évaporé et le résidu est lavé au pentane (2×30 mL). On obtient 210 mg (0.145 mmol) d'une poudre jaune avec un rendement de (65%).

Formule brute: C<sub>84</sub>H<sub>86</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Ru.

IR (KBr) :  $\nu = 1693\text{cm}^{-1}$  (C=O),  $2068\text{cm}^{-1}$  (C≡C). RMN <sup>31</sup>P [<sup>1</sup>H] (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, ppm):  $\delta = 55.2$  (s, PPh<sub>2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, ppm):  $\delta = 6.71-7.53$  (m, 48H), 3.94 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=6.3Hz, O-CH<sub>2</sub>-), 2.94 (t, 4H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.1Hz, -S-CH<sub>2</sub>-), 2.63 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=8.0Hz, P-CH<sub>2</sub>), 2.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.52-1.81 (m, 16H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>). HR-MS FAB+ (m/z): 1448.3961 ([M<sup>+</sup>] calcd: 1448.4001). Analyse élémentaire (%) de C<sub>84</sub>H<sub>86</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Ru: C (69.94), H (5.98), S (4.43) (calcd: C (69.37) H (6.01), S (4.32)).

**\*Synthèse du trans- [AC-S-CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-Ru(dppe)<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-AC]. (II-14)**



Dans un tube de Schlenk (A), placer 223 mg (0.230 mmol, 1 éq.) de Cis-RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> et 154 mg (0.920 mmol, 4 éq.) de NaPF<sub>6</sub>. Les deux solides sont séchés sous vide pendant une demi heures puis placé sous atmosphère inerte. Dans un tube de Schlenk (B), dissoudre 132 mg (0.690mmol, 3 éq.) de H-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-S-AC dans 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A l'aide d'une canule, transférer (B) dans (A) puis on ajoute rapidement 250 µL de Et<sub>3</sub>N. Agiter le mélange réactionnel pendant 40 heures à température ambiante puis décantier le mélange pendant quart d'heure. Filtrer, évaporer à sec le solvant. Reprendre le résidu dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et filtrer sur une colonne d'alumine (3-4 cm) pour éliminer le sel d'ammonium en éluant avec du dichlorométhane. Evaporer le solvant à sec et laver le résidu avec du pentane (2×30 mL). On obtient 182 mg (0.140 mmol) d'une poudre jaune avec un rendement de (62%).

Formule brute: C<sub>74</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Ru.

IR (KBr) :  $\nu = 1686 \text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $2061 \text{ cm}^{-1}$  (C≡C). RMN <sup>31</sup>P [<sup>1</sup>H] (CDCl<sub>3</sub>, 121 MHz, PPh):  $\delta = 53.4$  (s, PPh<sub>2</sub>). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz, ppm):  $\delta = 6.98\text{-}7.55$  (m, 48H, Ph), 4.12 (s, 4H, S-CH<sub>2</sub>), 2.65 (t, 8H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub>=7.8Hz, P-CH<sub>2</sub>), 2.41 (s, 6H,, CH<sub>3</sub>). HR-MS FAB+ (m/z): 1276.2498 ([M<sup>+</sup>] calcd: 1276.2558). Analyse élémentaire (%) de C<sub>74</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>P<sub>4</sub>Ru: C (69.63), H (5.21), S (5.02) (calcd: C (69.92) H (5.33), S (5.09).

## Références

- (1) J.M. Lehn, *Supramolecular chemistry, concept and perspectives* **1995**, VCH Weinheim.
- (2) M.C. Petty; M.R. Bryce and D. Flor; *Introduction to molecular. Electronic* , **1995** Oxford University Press; New York.
- (3) J.M. Tour; *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 791.
- (4) R.L. Carroli and C.B. Gorman, *Angew. Chem. Ed.*, **2002**, 41, 4378.
- (5) M.D. Ward. *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 24, 121.
- (6) F. Paul and E. Lapinte. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, 431.
- (7) N. Robertson and C.A. McGoman, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 96.
- (8) Q. Zheng; F. Hampel and J.A. Gladyzs, *Organometallics*, **2004**, 23, 5896.
- (9) I. Willner, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 421.
- (10) D. Cahen and A. Shanser, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 34, 121.
- (11) R.L. McCrery ; J. Dieringer; A.O. Solak; B. Snyder; A.M. Nowak; W.R. McGovern; S. Duvall, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 10748.
- (12) M.H. Chisholm ; E. Feil; C.M. Hadad and N.J. Patmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125,10748
- (13) M.I. Bruce, *Cood. Chem. Rev.*, **1997**, 166, 91.
- (14) M.I. Bruce, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2797.
- (15) M.I. Bruce; B.G. Ellis; P.J. Low; B.W. Skelton and A.H. White, *Organometallics*, **2003**, 22, 3184.
- (16) R. Dembinski; T. Bartik; M. Bartik, M/ Jacger and J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 810.
- (17) R. F. Winter; K. W Klimkhammer and S. Zalis, *organometallics*, **2001**, 20, 1317.
- (18) D. Touchard and P.H. Dixneuf; *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 409, 178.
- (19) S. Rigaut; D. Touchard and P.H. Dixneuf; *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 1585.
- (20) N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 64, 135.
- (21) J. P. Launay, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, 30, 386.
- (22) K. D. Demardis; C. M. Hartshorn; T. J. Meyer, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 2655.
- (23) A. Cecon; S. Santi; L. Orian; A. Bisello, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 683.
- (24) P.J. Low; R.L. Roberts; R.L. Cordiner; F.J. Harti, *Solid Sate Electrochem.*, **2005**, 9, 717.
- (25) P. F. Barbara; T. J. Meyer; M. A. Ratner, *J. Phys, Chem.*, **1996**, 100, 13148.

- (26) R. A. Marcus; N. Sutin, *Biochem, biophys Acta*, **1985**, 811, 265.
- (27) C. C. Moser; J. M. Kesbe; K. Warncke; R. S. Farid; P. L. Dutton, *Nature*, 1992, 355, 796.
- (28) C. Joachim; M. A. Rotner, *PNAS*, **2005**, 102, 8801.
- (29) M. A. Reed; C. Zhou; C. J. Muller; Burgin, T. P.; Tour, *J. M. Science*, **1997**, 278, 252.
- (30) A. Nitzan; M. A. Ratner. *Science*, **2003**, 300, 1384.
- (31) A. Troisi; M. A. Ratner, *Small*, **2006**, 2, 172.
- (32) J. R. Winkler; H. B. Gray; *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 369.
- (33) X. D. Cui; A. Primak; X. Zarate; J. Tomfohr; O. F. Sankey; A. L. Moore; T. A. Moore; D. Gust; G. Harris; S. M. Lindsay, *Science*, **2001**, 294, 571.
- (34) J. He; F. Chen; J. Li; O. F. Sankey; Y. Terazono; C. Herrero; D. Gust; T. A. Moore; A. L. Moore; S. M. Lindsay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1384.
- (35) R. L. McCreery, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4477.
- (36) J. G. Kushmerick; D. B. Holt; J. C. Yang; J. Naciri; M. H. Moore; R. Shashidhar, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 89, 868021.
- (37) J. G. Kushmerick; D. B. Holt; S. K. Pollack; M. A. Ratner; J. C. Yang; T. L. Schull; J. Naciri; M. H. Moore; R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10654.
- (38) G. S. McCarty; P. S. Weiss, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1983.
- (39) D. J. Wold; C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2970.
- (40) D. J. Wold; C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 13, 5549.
- (41) D. J. Wold; R. Haag. M. A. Rampi; C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 2813.
- (42) J. M. Beebe; V. B. Engelkes; L. L. Miller; C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11268.
- (43) V. B. Engelkes; J. M. Beebe; C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14287.
- (44) B. Kim; J. M. Beebe; Y. Jun; X. Y. Zhu; C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4970.
- (45) A. Salomon; D. Cahen; S. Lindsay; J. Tomford; V. B. Engelkes; C. D. Frisbie, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1881.
- (46) S. H. Choi; B. Kim; C. D. Frisbie, *Science*, **2008**, 320, 1482.
- (47) V. B. Engelbes ; J. M. Beebe; C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14287.

- (48) M. L. Chabynyc; X. Chen; R. E. Holmlin; H. Jacobs; H. Skulason; C. D. Frisbie; V. Mujica; M. A. Ratner; M. A. Rampi; G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 11730.
- (49) R. M. Metzger, *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3803.
- (50) L. A. Bumm; J. J. Arnold; T. D. Dunbar; D. L. Allara; P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 8122
- (51) Z. J. Donhauser; B. A. Mantooth; K. F. Kelly; L. A. Bumm; J. D. Monnell; J. J. Stapleton; D. W. Price; A. M. Rawlett; D. L. Allara; J. M. Tour; P. S. Weiss, *Science*, 2000, 292, 2303.
- (52) R. A. Wassel; R. R. Fuiere; N. Kim; C. B. Gorman, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 1617.
- (53) J. Chen; M. A. Reed; A. M. Rawlett; J. M. Tour, *Science*, **1999**, 286, 1550.
- (54) Y. Karzazi; J. Cornil; J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10076.
- (55) J. Cornil; Y. Karzazi; J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3516.
- (56) A. V. Tivanski; G. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7647.
- (57) S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, **2001**, Cambridge University Press, Cambridge.
- (58) M. T. Cygan; T. D. Dunbar; J. J. Arnold; L. A. Bumm; N. F. Shedlock; T. P. Burin; L. Jones; D. L. Allara; J. M. Tour; P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2721.
- (59) J. W. Ciszek; M. P. Stewart; J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13172.
- (60) D. K. James; J. M. Tour, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4423.
- (61) S. N. Yaliraki; M. Kemp; M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3428.
- (62) C. Joachim; M. A. Ratner, *PNAS*, **2005**, 102, 8801.
- (63) X. D. Cui; A. Primak; X. Zarate; J. Tomfohr; O. F. Sankey; A. L. Moore; T. A. Moore; D. Gust; L. A. Nagahara; S. M. Lindsay, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 8609.
- (64) Y. Selzer; A. Salomon; D. Cahen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2886.
- (65) X. Xiao; L. A. Nagahara; A. M. Rawlett; N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9235.
- (66) S. Yasuda; S. Yoshida; J. Sasaki; Y. Okutsu; T. Nakamura; A. Taninaka; O. Takeuchi; H. Shigekawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7746.
- (67) C. Creutz; H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 1086.
- (68) A. Szuchmacher Blum; T. Ren; D. A. Parish; S. A. Trammell; M. H. Moore; J. G. Kushmerick; G.-L. Xu; J. R. Deschamps; S. K. Pollack; R. Shashidhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10010.

- (69) C. Le Vanda; K. Bechgaard; D. O. Cowan; M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2964
- (70) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **1967**, 8, 391.
- (71) N. S. Hush, *Electochim. Acta.*, **1968**, 13, 1005.
- (72) D. M. D'Alessandro; F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 424.
- (73) M. B. Robin; P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1967**, 10, 247.
- (74) N. Sutin, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 275.
- (75) B. S. Brunshwig; N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 187, 233.
- (76) S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 581.
- (77) K. Lahlil; A. Moradpour; C. Bowlas; F. Menou; P. Cassoux; J. Bonvoisin; J.-P. Launay; G. Dive; D. Dehareng, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9995.
- (78) S. F. Nelsen; R. F. Ismagilov; D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 6313.
- (79) S. F. Nelsen; R. F. Ismagilov; D. A. Trieber II, *Science*, **1997**, 278, 846.
- (80) S. F. Nelsen; R. F. Ismagilov; D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1924.
- (81) J. Bonvoisin; J.-P. Launay; M. Van der Auweraer; F. C. De Schryver, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5052.
- (82) C. Lambert; G. Nöll, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 8434.
- (83) C. Lambert; C. Risko; V. Coropceanu; J. Schelter; S. Amthor; N. E. Gruhn; J. C. Durivage; J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8508.
- (84) S. Barlow; C. Risko; S.-L. Chung; N. M. Tucker; V. Coropceanu; S. C. Jones; Z. Levi; J.-L. Brédas; S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 16900.
- (85) D. L. Sun; S. V. Rosokha; S. V. Lindeman; J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15950.
- (86) C. Risko; S. Barlow; V. Coropceanu; M. Halik; J.-L. Brédas; S. R. Marder, *Chem. Commun.*, **2003**, 194.
- (87) A. Heckmann; C. Lambert; M. Goebel; R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5851.
- (88) V. Coropceanu; N. E. Gruhn; S. Barlow; C. Lambert; J. C. Durivage; T. G. Bill; G. Noll; S. R. Marder; J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2727.
- (89) N. Le Narvor; L. Toupet; C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7129.
- (90) S. V. Lindeman; S. V. Rosokha; D. Sun; J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 843.

- (91) S. Barlow; C. Risko; V. Coropceanu; N. M. Tucker; S.C. Jones; Z. Levi; V. N. Khrustalev; M. Y. Antipin; T. L. Kinnibrugh; T. Timofeeva; S. R. Marder; J.-L. Brédas, *Chem. Commun.*, **2005**, 764.
- (92) Y. Zhou; J. W. Seyler; W. Weng; A.M. Arif; J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 8509.
- (93) J. W. Seyler; W. Weng; Y. Zhou; J. A. Gladysz, *Organometallics*, **1993**, 12, 3802.
- (94) M. Brady; W. Weng; J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2655.
- (95) W. Weng; T. Bartik; M. Bartik; J.A. Ramsden; A. M. Arif; J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 11922.
- (96) M. Brady; W. Weng; Y. Zhou; J. W. Seyler; A. J. Amoroso; A. M. Arif; M. Böhme; G. Frenking; J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 775.
- (97) C. R. Horn; J. A. Gladysz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2211.
- (98) S. Kheradmandan; K. Heinze; H. W. Schmalle; H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2270 .
- (99) F. J. Fernandez; K. Venkatesan; O. Blacque; M. Alfonso; H. W. Schmalle; H. Berke, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 6192.
- (100) K. Venkatesan; O. Blacque; T. Fox; M. Alfonso; H. W. Schmalle; S. Kheradmandan; H. Berke, *Organometallics*, **2005**, 24, 920.
- (101) K. Venkatesan; T. Fox; H. W. Schmalle; H. Berke, *Organometallics*, **2005**, 24, 2834.
- (102) M. Beley; J.-P. Collin; J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4539.
- (103) K. D. Demadis; E.-S. El-Samanody; G. M. Coia; T. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 535.
- (104) H. P. Xia; W. S. Ng; J. S. Ye; X.-Y. Li; W. T. Wong; Z. Lin; C. Yang; G. Jia, *Organometallics*, **1999**, 18, 4552.
- (105) C. E. B. Evans; G. P. A. Yap; R. J. Crutchley, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6161.
- (106) C. E. B. Evans; M. L. Naklicki; A. R. Rezvani; C. A. White; V. V. Kondratiev; R. J. Crutchley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13096.
- (107) M. C. B. Colbert; J. Lewis; N. J. Long; P. R. Raithby; A. J. P. White; D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 99-104.
- (108) Y. Zhu; O. Clot; M. O. Wolf; G. P. A. Yap. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1812.
- (109) C. Lebreton; D. Touchard; L. Le Pichon ; A. Daridor; L. Toupet ; P. H. Dixneuf. *Inorg. Chem. Acta.*, **1998**, 272, 188.

- (110) G. L. Xu.; R. J. Gutchley; M. C. De Rosa; Q. J. Pan; H. X. Zhang; X. Warg; T. Ren. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13354.
- (111) S. Rigaut; K. Costuas; D. Touchard; J.Y. Saillard; S. Golhen; P. H. Dixneuf. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4072.
- (112) O. Lavastre; J. Plass; P. Bachmann; S. Guesmi; C. Moinet; P. H. Dixneuf. *Organometallics*, **1997**, 16, 184.
- (113) Tanae; M. Horie and K. Osakada. *Organometallics*, **2003**, 22, 373.
- (114) J. H. K. Yip; J. Wu; K. Y. Yeung; K. W. Yeung; J.J. Vittal, *Organometallics*, **2002**, 21, 1612.
- (115) S. C. Jones; V. Coropceanu; S Barlow; T. Kinnibrugh; T. Timofeeva; J.-L. Brédas; S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11782.
- (116) S. Rigaut, C. Olivier, K. Costuas, S. Choua, O. Fadhel, J. Massue, P. Turek, J.-Y. Saillard, P.H. Dineuf, D. Touchard, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 5859.
- (117) C. Olivier, S. Choua, P. Turek, D. Touchard, S. Rigaut, *Chem. Commun.*, 2007, 3100.
- (118) B. Kim, J. M. Beebe, C. Olivier, S. Rigaut, D. Touchard, J. G. Kushmerick, X.-Y. Zhu, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7521.
- (119) D. T. Gryko; C. Clausen; K. M. Roth; N. Dontha; D. F. Bocian; W. G. Kuhr; J.S. Londsey. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 7345.
- (120) K. Röbller; T. Rüffer; B. Walfort; R. Packheiser; R. Holze; M. Zharnikov; H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1530.
- (121) S. Sivakova; J. Wu; C. J. Campo; P. T. Mather; S. J. Rowan; *Chem Eur. J.*, **2006**, 12, 446.
- (122) P. Persigehl; R. Jordan; O. Nuyben. *Macromolecules.*, **2000**, 33, 6977.
- (123) C. H. Huang; N. D. McClenaghan; A. Kuhn; G. Bravic; D. M. Bassani, **2006**, 62, 2050.
- (124) K. Sonogashina; Y. Tohda; N. Hagihara. *Tetrahedron lett.*, **1975**, 59, 4467.
- (125) C. H. Huang; N. D. McClenaghan; A. Kuhn; G. Bravic; D. M. Bassani, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 2050.
- (126) S. Rigaut ; J. Perruchon ; L. LePichon ; D. Touchard ; P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 670, 37.

## ***Conclusion générale.***

Le travail mené dans cette thèse nous a permis d'accéder à divers hétérocycles azotés à visé thérapeutique. La stratégie envisagée pour atteindre cet objectif a été basée sur l'application de la réaction d'addition-élimination, protection des fonctions aldéhydes. Pour cela, nous avons préparé, au préalable, nos acétanilides selon le procédé afin de les condenser.

Ce projet avait donc deux objectifs :

1. Appliquer la méthodologie à la synthèse d'analogues substitués de composés biologiquement actifs.
  2. Développer et étendre la synthèse des hétérocycles à partir de précurseurs nouveaux
- Pour cela faire nous avons choisi de synthétiser des quinoléines analogues de la quinine dont les propriétés sont principalement antipaludiques.

L'intérêt des quinoléines réside dans leur réactivité chimique et dans leurs structures : il s'agit d'isomères d'alcaloïdes possédant des propriétés biologiques variées.

Nous avons donc synthétisé une famille de dérivés de quinoléines, possédant des substituants variés (métoxy, méthyle) dont les propriétés biologiques ont été testées par l'équipe de biologie de notre université.

Nous avons exploré la réactivité de la molécule de base : plusieurs réactions ont été effectuées avec succès.

La réaction de Vilsmeier nous a permis d'accéder ainsi à un intermédiaire qui peut être engagé dans diverses réactions de couplage (Alkylation réductrice), pour donner des molécules diversement substituées.

La substitution du chlore nécessite la protection de la fonction aldéhyde pour éviter toute attaque sur le carbonyle de cette dernière.

Dans une deuxième partie, nous avons appliqué la méthode de synthèse des bis quinoléines mise au point au laboratoire : une stratégie a été mise en œuvre pour préparer des composés bicycliques hétéroaromatiques. La méthode est basée sur la condensation en utilisant comme catalyseur le nickel en présence de zinc.

Nous avons étudié les propriétés des composés bis quinoléiques, en particulier, la caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, analyse élémentaire et RX, a été réalisée.

Concernant la synthèse de ces composés bicycliques, la préparation d'une famille de conjugués a été réalisée via une réaction de substitution nucléophile aromatique du chlore en position 2.

En plus de leur intérêt en tant que ligands pour la synthèse de complexes métalliques, ces composés présentent une géométrie favorable pour l'interaction avec des conformations particulières qu'il serait fort intéressant d'étudier.

Les complexes organométalliques suscitent à l'heure actuelle un grand intérêt de par leur structure, leur propriété électronique, leur potentiel de conduction.

Un échange entre l'université de Rennes I et l'université Mentouri de Constantine m'a permis de réaliser un stage dans le laboratoire de Sciences Chimique de Rennes. Au cours de cette collaboration, nous avons synthétisé de nouveaux complexes de ruthénium II.

Les travaux présentés dans cette partie montrent que les oligomères aromatiques et en particulier ceux dérivés des quinoléines présentent un intérêt pour divers champs d'applications. La prévisibilité, la stabilité et l'efficacité de la synthèse de structures de ce type en font de bons candidats pour l'accroissement de la complexité des études. Nous pouvons envisager d'utiliser ces oligomères comme des briques élémentaires pour l'élaboration de structures de plus en plus complexes.

Nous avons réalisé la synthèse de différents composés cycliques de ruthénium. Ces complexes sont générés en faisant réagir un alcyne avec le ruthénium et un ligand chélateur « les triphosphines ».

Ces molécules se sont révélés un matériau de choix pour la synthèse de nano-objets possédant des propriétés conductrices et optiques, leur flexibilité leur confère des caractéristiques moléculaires spécifiques que nous pourrions mettre à profit pour les applications dans les industries électroniques.

## Résumé :

Dans le cadre d'une nouvelle thématique de recherche dans notre laboratoire, nous avons réalisé la synthèse des analogues d'alcaloïdes quinoléiques, reconnus pour leur fort potentiel thérapeutique. Dans la première partie de ce travail, consacrée à la synthèse d'analogues de quinoléines. Ces composés sont obtenus par la méthode de Meth-Cohn utilisant le réactif de Vilsmeier sur des acétanilides correspondants, suivie d'une série de réaction dont la protection de l'aldéhyde, la substitution de la du chlore par groupement (lequel), et la libération de l'aldéhyde.

A partir des quinoléines obtenues, nous avons investi la synthèse de bis-hétérocycles azotés. Un couplage catalysé par le Nickel a permis d'obtenir les produits désirés, les bis quinoléines non décrites dans la littérature, avec un bon rendement et ils ont été caractérisés par les méthodes physico-chimique. Ces molécules pourront ensuite être complexées avec des métaux de transitions tels que le Platine, le ruthénium pour obtenir de nouveaux complexes originaux. Il serait très intéressant de soumettre nos bis quinoléines à une évaluation biologique afin de mesurer leur activité biologique en parasitologie, en bactériologie- mycologie ou en cancérologie

La seconde phase de nos travaux, présente des développements récents dans le domaine des réactions d'arylation ou d'hydroarylation d'oléfines catalysées par des complexes de ruthénium comme métal de transition.

Un système catalytique à base de ruthénium actif dans des procédés d'hydroarylation d'alcènes, via l'activation de liaisons C-H ortho-dirigée, a été mis au point. Il est généré in situ à partir de précurseurs stables de ruthénium, de formiate de sodium et de triphénylphosphine. Au cours de cette thèse, le premier objectif a été d'optimiser les différents paramètres de la réaction d'hydroarylation et d'améliorer l'efficacité de ce procédé d'hydroarylation d'alcènes. Ce procédé a permis l'obtention de molécules monométalliques originales à pouvoir de conduction dont les potentialités et les applications sont nombreuses.

En conclusion : Le système catalytique, basé sur le ruthénium, dont les propriétés stériques et électroniques seraient modulables, représenterait un intérêt pour développer des procédés plus performants.

Abstract:

As part of a new research theme in our laboratory, we have synthesized analogues of quinoline alkaloids, known for their therapeutic potential. We have in one part devoted our work to the synthesis of quinoline. These compounds are obtained by the method of Meth-Cohn using the Vilsmeier reagent on acetanilides derivatives molecules, followed by a series of reactions including the protection of the formyl function, the substitution of Cl by different groups carried out, and finally, the release of the aldehyde.

From the quinolines obtained, we have invested the synthesis of bis-heterocyclic nitrogen. A coupling reaction catalyzed by nickel yielded the desired new; bis quinolines, with a good yield which were characterized by spectroscopic methods. These molecules can then be complexed with transition metals such as platinum, ruthenium complex in order to get new molecules. Which may have biological activity?

The second part of our work presents new developments in the field of reactions of hydroarylation, arylation of olefins catalyzed by ruthenium complexes as transition metal.

A catalytic system based on active ruthenium in processes of hydroarylation of alkenes via CH bond activation of ortho-directed groups, has been developed. It is generated in situ from stable precursors of ruthenium, sodium formate and triphenylphosphine. In our work, the first objective was to optimize the different parameters of the reaction hydroarylation and improve the efficiency of these process hydroarylation alkenes. This process has allowed us to obtain monometallic molecule able to lead original conduction and whose potential applications are numerous.

Conclusion: The catalytic system based on ruthenium, whose steric and electronic properties are adjustable; which represent system an interest in developing more effective processes.

ملخص:

في إطار تطوير محاور البحث في مخرنا، أنجزنا اصطناع بعض المركبات الكينولينية المماثلة للقلويدات الطبيعية المعروفة بفعاليتها البيولوجية، ففي الجزء الأول من هذا البحث تناولنا اصطناع المشتقات الكينولينية باستعمال كاشف فيلسمير بحلقنة الأنيليدات للحصول على الكينولينات ثم حماية المجموعات الألدیهيدية لاستعمل هذه المركبات للحصول على الكينولينات الثنائية عن طريق التزاوج المحفز بالمعادن الثقيلة مثل النيكل، حيث حصلنا على عدة مشتقات كينولينية ثنائية جديدة يمكن لهذه المركبات أن تكون معقدات مع المعادن الانتقالية التي يمكن أن تكون لها فعالية بيولوجية، كما هو منشور لمثيلاتھا.

أما الجزء الثاني من البحث فانه يمثل تطورا جديدا في ميدان تفاعلات d'arylation ou d'hydroarylation للأليفينات المحفزة بمعقدات الروتونيوم.

هدفنا في هذا البحث هو تحسين العوامل المؤدية الى الأليفينات d'hydroarylation d'alcènes و بهذا حصلنا على مركبات عضومعدني وحيدة المعدن جديدة ذات قدرة على نقل الشحنات الكهربائية و التي يكون لها تطبيقات مهمة عديدة.

# A Convenient Access to Biquinoline-carbaldehydes using Nickel-Phosphine Complex-Mediated Homo coupling of haloquinoline-carbaldehydes in one pot reaction

AHMED BENAMEUR<sup>§</sup>, TAOUES BOUMOUD<sup>§</sup>, BOUDJEMAA BOUMOUD<sup>§</sup>  
and SALAH RHOUATI<sup>§</sup>

<sup>§</sup>Laboratoire des Produits Naturels d'origine Végétale et de Synthèse  
Organique. Département de Chimie. Faculté des Sciences.  
Université Mentouri de Constantine 25000 Constantine, Algérie.

Corresponding author : *e-mail* : [ta\\_boumoud@yahoo.fr](mailto:ta_boumoud@yahoo.fr)

**Abstract:** The syntheses of several new 2,2'-quinoline-carbaldehyde derivatives are described. The homo coupling of 2-chloro-carbaldehydes gave the corresponding 2,2'-biquinolines by using the *in situ* generated reactive reagent Ni[(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].

**Keywords:** Homo coupling, one-pot reaction, 2,2'-biquinoline derivatives, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ni]<sup>0</sup>.

## Introduction

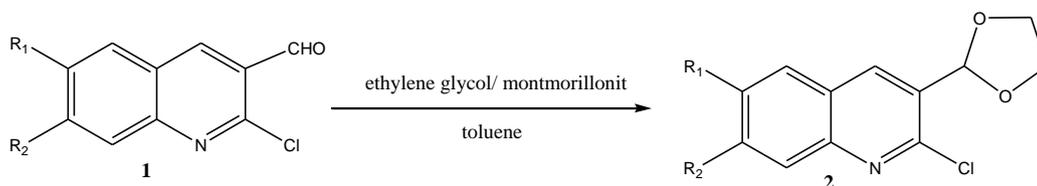
On account of their redox potential ability and chelating properties<sup>1</sup>, there are many methods to synthesize nitrogen containing heterocycles<sup>2,7</sup>. There is growing interest in the chemistry of bipyridines due to their importance as industrial and medicinal compounds, as ligands for the preparation of metal complexes bearing catalytic activity and as analytical reagents<sup>3</sup>. Bipyridines and derivatives can be obtained either by using the classical Ulmann reaction but drastic experimental conditions were required and in most cases low yields were obtained<sup>4</sup>, or from pyridylphosphine oxides but several steps were required<sup>5</sup>.

Although many synthetic methods of bipyridines have been reported, the most convenient method seems to be the coupling of halopyridine using transition metal catalysts such as copper halides<sup>6</sup>, palladium on charcoal under phase-transfer conditions<sup>7</sup>, or on nickel-phosphine complexes<sup>8,9</sup>.

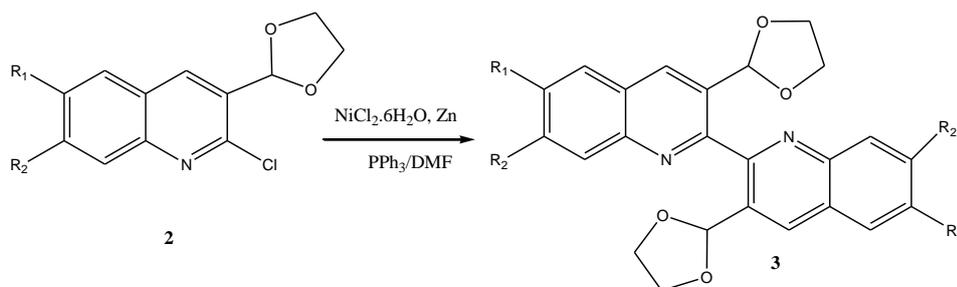
The coupling reaction is also applicable to haloquinolines. Even though there are several quinoline coupling procedures cited in the literature<sup>10</sup>, most of them gave low yields due to the formation of by-products, the use of highly reactive coupling reagents and competitive reductions from the presence of protonic sources<sup>11,12</sup>.

We describe herein an effective one-pot reaction for the preparation of some new 2,2'-biquinolines-carbaldehyde derivatives mediated by nickel-phosphine complexes based on the procedure described by Tiecco *et al.*<sup>8</sup>, which uses the *in situ* generated nickel (0) complex in DMF from NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, PPh<sub>3</sub> and zinc powder.

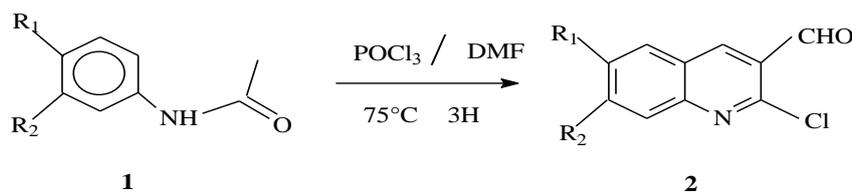
To be noted is the well-known reduction of aldehyde function and haloheterocycles by Zn(0) in the presence of a proton source such as water<sup>15</sup>, therefore, to circumvent these pitfalls, we have first protected the aldehyde function using ethylene glycol in the presence of montmorillonite (K10)<sup>13</sup> according to the following scheme:



On the other hand, the amount of zinc dust was added in portions to a solution of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{PPh}_3$  in DMF at  $70^\circ\text{C}$ , followed by the addition of the 2-chloroquinoline-carbaldehyde to give the corresponding biquinoline according to the following scheme:



The primary purpose of our report has been the synthesis of some 2-chloroquinoline-carbaldehydes from the corresponding acetanilide using Vilsmeier reaction<sup>14</sup>.



## Experimental

### General:

Melting points were measured using a fine control Electro thermal capillary apparatus and are uncorrected.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded on a BRUKER AC spectrometer (200 or 300 MHz) using  $\text{CDCl}_3$ . Chemical shifts are reported in parts of million ( $\delta$  ppm) relative to TMS ( $\delta$  0.0) as internal standard and coupling constant ( $J$ ) is reported in hertz (Hz).

$^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a BRUKER AC spectrometer (75 or 50 MHz)

High Resolution-Mass Spectral analysis (HR-MS) were performed by CMPO the Centre regional de Mesure de Physique de l'Ouest CMPO (Rennes, France) on a ZabSpecTOF (LSIMS, 4KV) and presented as m/e (relative intensity, assignment)

### Materials:

Zinc powder was washed successively with dil; hydrochloride

General procedure acid, water, ethanol, acetone and diethyl ether and dried underreduced pressure. Anhydrous DMF was purified to remove traces of HCN, which has been demonstrated to form by its photolytic decomposition upon standing<sup>16</sup>. All other reagents were commercially available and were purified or used as such.

2,2'-biquinoline carbaldehyde (3) was prepared by a modification of the procedure of Tiecco and co-workers<sup>8</sup>.

Zinc dust (127 mg, 1.92 mmol) was added in portions to a solution of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (428mg, 1.8 mmol) in degassed DMF (20 ml) and triphenylphosphine (1.9 g, 7.2 mmol) at 70 °C. The resulting mixture was stirred for 1h, the time necessary for Ni(0) formation (red-brown color). 2-chloroquinoline-carbaldehyde derivative (1.48 mmol) dissolved in degassed DMF (10 ml) was added drop wise. The reaction mixture was stirred for a further 3 h at 70 °C. Upon cooling to room temperature, ammoniac (5%, 30 ml) was added; the resulting solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (3 × 100 ml, 2/1) and evaporated.

The residue obtained was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 ml), washed with water (4 × 20 ml).

The combined organic layers were extracted with a solution of saturated NaCl (40 ml), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, concentrated to give the crude product which was purified by column chromatography on silica gel using ethyl acetate / pentane (1/1) as eluents to afford the corresponding biquinolines in pure states.

All compounds obtained according to this protocol were characterized and identified by NMR, mass spectra and elemental analysis. The results are summarised in Table 1.

#### Physical and spectral data for all the compounds

##### *[3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-2,2'-biquinoline 3a:*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.60 (s, 2H, H4), 8.17 (s, 2H, H5), 7.96 (d, 2H, H8), 7.79 (d, 2H, H7), 7.62 (d, 2H, H6), 6.41 (s, 2H, CH), 3.94 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 157.42, 147.57, 135.43, 131.39, 130.5, 129.7, 128.5, 127.7, 127.5, 101.23, 65.4. HR-MS.FAB<sup>+</sup> (m/z) 400.14231 ([M<sup>+</sup>] (calc.: 400.1423). Elemental analysis (%) for C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: C (71.99), H (5.03), N (7.00), (calc.: C (72.05), H (5.12), N (6.70)).

##### *[3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-7,7'-dimethoxy[2,2'-biquinoline 3b:*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.5 (s, 2H, H4), 7.83 (d, 2H, H5), 7.5 (s, 2H, H8), 7.26 (d, 2H, H6), 4.02 (d, 8H, CH<sub>2</sub>), 3.96 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75MHz, ppm): δ = 161.58, 152.6, 146.1, 135.1, 129.4, 128.9, 122.9, 120.8, 107.7, 101.3, 65.5. HR-MS.FAB<sup>+</sup> (m/z) 460.16344 ([M<sup>+</sup>] (calc.: 460.1612); Elemental analysis (%) for C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: C (67.82), H (5.25), N (6.08), (calc.: C (68.04), H (5.65), N (5.88)).

##### *[3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-6, 7,6',7'-tetramethoxy-[2,2'-biquinoline 3c :*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.43 (s, 2H, H4), 7.50 (s, 2H, H5), 7.18 (s, 2H, H8), 6.19 (s, 2H, CH), 4.07 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.04 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.91 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 155.2, 153.4, 150.5, 144.8, 133.6, 129.3, 123.35, 108.4, 105.6, 101.4, 65.5, 56.5 ; Elemental analysis (%) for C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, C (64.61), H (5.42), N (5.38), (calc.: C (64.67), H (5.55), N (5.52); HR-MS.FAB<sup>+</sup> (m/z) 520.18457 ([M<sup>+</sup>] (calc.: 520.1831)).

##### *[3,3-bis[1,3]dioxalan-2-yl]-6, 7,6',7'-tetramethyl-[2,2'-biquinoline 3d:*

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 8.45 (s, 2H, H4), 7.91 (s, 2H, H8), 7.66 (s, 2H, H5), 6.29 (s, 2H, CH), 4.19-4.08 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 156.6, 146.7, 140.8, 137.3, 134.4, 130.4, 129.1, 127.6, 126.2, 101.4, 65.4, 20.9, 20.5.

#### Results and discussion:

We would like to disclose here our preliminary results using the in situ generated Ni(0) catalyst for the preparation of some 2,2'-biquinoline derivatives **3**.

After some exploratory experiments, we determined that the best results to produce **3**, were achieved on adding zinc dust (1.92 mmol) to a solution of nickel (II) chloride (1.8 mmol) and triphenylphosphine (7.2 mmol) in degassed dimethylformamide (20 ml) at 70 °C, followed by the addition of 2-chloroquinoline-carbaldehyde (1.48 mmol). The method seems to be generally applicable, thus substituted 2-chloroquinoline-carbaldehydes underwent reductive coupling to afford the corresponding biquinolines under the above described conditions. In summary, The present method for the synthesis of 2,2'-biquinolines-carbaldehydes has overcome some difficulties by using the modified procedure of Tiecco *et al.*<sup>8</sup>.

**Table 1**

Biquinoline <b>3</b> <sup>a</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Yield <sup>b</sup> , %
<b>3a</b>	H	H	53
<b>3b</b>	H	OMe	60
<b>3c</b>	OMe	OMe	56
<b>3d</b>	Me	Me	65

<sup>a</sup>The products were characterized by their mass, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and elemental analysis

<sup>b</sup>Yield based on the amount of starting compound employed and calculated from the amount of product isolated by column chromatography.

### Conclusion

In conclusion, we have synthesized some new biquinoline-carbaldehyde derivatives by using the modified procedure of Tiecco *et al.*<sup>8</sup>, in which a stoichiometric amount of a nickel coupling reagent was used. The generation of [(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ni]<sup>0</sup> was conducted by the Zn(0) reduction of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in the presence of PPh<sub>3</sub>.

### Acknowledgements

We wish to thank the Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique for financial support of this work.

### References

- Gaderbank A, in "Advance in past control research", Vol 8, R. I. Metcal, Ed., John Wiley and sons, New York, N. Y., 1986, 127; (b) Brandt W W, Dwyer F P, Gyrfas E C, *Chem. Rev.*, 1954, **54**, 959.
- Whittle C P, *J. Heterocyclic Chem.*, 1977, **14**, 1676; (b) Newkome G R, Puckett W E, Kiefer G E, Gupta V K, Xia Y, Coreil M, Hackney M A, *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, 4116; (c) Billiang Z, Ronald B, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1676; (d) Chan K S, Tse A K S, *Synth. Commun.*, 1993, **23**, 1929.
- Mestroni G, Zassinovich G, Camus A, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **140**, 63 ; (b) Lehn J M, *Angew. Chem., int. Ed. Engl.*, **27**, 89, 1988 and references cited therein; (c) Kolle U, Grutzel M, *Angew. Chem., int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 567; d) Beer P D, Rothin A S, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 52; and references cited therein.
- Fanta P E, Quan P M, *Synthesis* 1978, 537.
- Newkome G R, Hager D C, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 5567.
- Kauffmann T, *Angew. Chem.*, 1979, **91**, 1; Fanta P E, *Synthesis*, 1984, 9.
- Newkome G R, Pantaleo D C, Puckett W E, Ziefle P L, Deutsch W A, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43**, 1529.
- Tiecco M, Testafferi L, Tingolli M, Chianelli D, Montanucci M, *Synthesis*, 1984, 736.
- Vanderesse R, Lourak M, Forti Y, Gaubere P, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 5483.

10. (a) Case F H, Lafferty J J, *J. Org. Chem.* 1958, **23**, 1375 ; (b) Rapport H, Iwamoto R, Tretter J R, *Ibid.* 1960, **25**, 372 ; (c) Nakano S, *J. Pharm. Soc. Jpn.* 1959, **79**, 310, 314 (d) Jackson G, Sasse W, Whittle C P, *Aust. J. Chem.* 1963, **16**, 1126 and references cited therein.
11. Ramfield P, Quan P M, *Synthesis* 1978, 537 ; March J, *J. Advanced organic Chemistry, 3rd ed. ; Wiley-Interscience : New York*, 1985 ; pp 547-548.
12. Oparine M, *Chem. Ber.* 1931, **64**, 569; Bak B J, *J. Org. Chem.* 1956, **21**, 797.
13. Anderson L C, Pinnick H W, *J. Org. Chem.* 1978, **43**, 3417.
14. (a) Meth-Cohn O, Narine B, Tarnowski B, *J. Chem. Soc, Perkin Trans I* **1980**, 1520; (b) Paul S, Gupta M, Gupta R, *Synlett*, 2000, **8**, 1115.
15. Oparine M, *Chem. Ber.* 1931, **64**, 569; Bark B J. *J. Org. Chem.* 1956, **21**, 797.
16. Newkome G R, Robinson J M, *Tetrahedron Lett.* 1974, 691.



**CRMPO**  
Spectrométries de Masse et de RMN

Tél. 02 23 23 63 18  
Fax 02 23 23 67 43



UNIVERSITE DE RENNES 1

**HomePage**

- Présentation
- Prestations
- Spectromètres
- Personnels

Demande de Résultats

- Ressources
- Résultats

Listing complet

Mini Rapport  
résumé par groupe de 10

Déconnexion

Votre Com

- Enseignement
- DESS MSACPC

- Contact
- Forum
- Actualités

Dernière modification : Tuesday, 20 March 2007, 09H  
**BENAMEUR**

*DT BA 19 (32111)*

Passage : 19/03/2007  
T° Introduction : 110 °C

*Structure non affichée*

Opérateur : **Mac DINH HUNG**

*Composé principal*

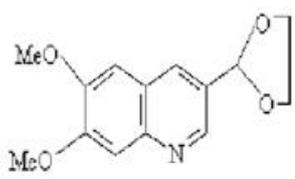
**M+**  
(C14 H15 N O4)

Masse Théorique : 261.10011  
m/z Trouvé : 261.0998 (1 ppm)

**Retour au tableau global des résultats**

**Les résultats sont sous réserve de vérification par Philippe JÉHAN responsable du service de spectrométrie de masse.**

**Ce service d'accès est toujours en amélioration.  
Merci de signaler tout dysfonctionnement au WEBMASTER**



RMN C13 du Composé 5-d

