

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par Mlle Céline DUFFAUT

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE CHIMIE ORGANIQUE

**Synthèse de nouvelles molécules siliciées
thiophéniques de type octupolaire pour l'optique
non linéaire**

Soutenue le 3 décembre 2001

Après avis de **Mme Mireille BLANCHARD DESCE**, Directeur de recherches, Rennes
Mr Claude COURET, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse

Rapporteur
Rapporteur

Devant le jury formé par :

Mr Bernard De Jéso, Professeur, Directeur de l'Institut du pin, Bordeaux
Mme Mireille BLANCHARD DESCE, Directeur de recherches, Rennes
Mr Claude COURET, Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse
Mr Eric Fouquet, Professeur à l'Université Bordeaux I
Mr Michel Bordeau, Professeur à l'Université Bordeaux I
Mme Françoise Serein-Spirau, Maître de conférences, Montpellier

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur
Examineur
Examineur

"Il ne faut pas vendre la peau de l'ours avant de l'avoir tué"

"L'original est un animal dangereux"

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique de l'Université Bordeaux 1 dirigé par Monsieur Jean-Pierre Desvergne, Directeur de Recherches. Je le remercie pour son accueil.

J'ai été très honorée de la présence dans ce jury de Madame Mireille Blanchard-Desce, Directeur de Recherches à l'Université de Rennes. Je tiens à la remercier tout particulièrement pour les précieux conseils et encouragements qu'elle a su me prodiguer depuis le début de notre collaboration et pour avoir accepté la charge de rapporteur.

Monsieur Claude Couret, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse a également consenti à juger ce travail et je l'en remercie.

J'exprime mes remerciements à Monsieur Bernard de Jéso, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Mes remerciements vont à Monsieur Michel Bordeaux, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, et Madame Françoise Serein-Spirau, Maître de conférences à l'Université de Montpellier, qui ont tous deux dirigés cette thèse. Je les remercie pour m'avoir laissée mener ces recherches de manière indépendante. Je tiens également à remercier Mr Bordeaux pour son aide au moment de la rédaction.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Eric Fouquet, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, pour sa participation à ce jury de thèse, mais aussi, et surtout, pour sa disponibilité, ses précieux conseils et ses nombreux encouragements.

Madame Claude Biran, Professeur à l'Université de Bordeaux 1 et jeune retraitée, a également contribué à la réalisation de ce travail par ses qualités scientifiques et personnelles. Qu'il me soit permis de lui exprimer, maintenant, ma profonde gratitude et de l'assurer de mon amitié.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Yannick Landais, Professeur à l'Université de Bordeaux 1, pour son accueil au sein du groupe Synthèse et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir au cours de ces trois ans.

Je ne saurais oublier toute l'équipe du CESAMO :

- Madame Christiane Vitry, pour l'enregistrement des spectres de masse et pour sa gentillesse.
- Monsieur Barbe et Madame Isabelle Pianet pour la réalisation des études RMN et les formations qu'ils m'ont dispensées avec beaucoup de patience.

Enfin, je tiens à remercier Roman Streng, Eva Maria Campo et Muriel Berlande pour leur participation active et enthousiaste à ce travail.

Je voudrais très sincèrement remercier tous les membres du groupe Synthèse qui m'ont soutenue, et avec qui j'ai passé, malgré tout, d'excellents moments au cours de ces trois années de dur labeur.

Merci à "Grande Karine" aussi bien pour tes conseils scientifiques que pour ton soutien, ton amitié et tout ce qu'on a pu partager, d'Ally aux footings douloureux en passant par Mylène, l'Eléphant rose, ce fabuleux triathlon, le voyage en Normandie,..., je n'oublierai rien. Le déplacement Nantes-Bordeaux m'a beaucoup touchée.

Ma voisine de paillasse "Petite Karine" a supporté pendant deux ans sans broncher quelques petits problèmes de rangement! Merci pour ta gentillesse, les cours de chant et de guitare, l'entraînement pour le triathlon, la Trace, le gratin de potiron,..., et les innombrables "Toulouse-Bordeaux " et "Bordeaux-Toulouse". J'en oublie certainement mais la place manque, courage, plus qu'un an.

Je remercie également Odile qui m'a tenu très régulièrement compagnie au cours de ces trois années avec beaucoup de gentillesse, de compréhension et d'amitié. Nos déjeuners à la cafétéria me manqueront beaucoup.

Annie a également contribué à la réalisation de ce travail en me soutenant et en me faisant profiter de ces nombreuses qualités (sagesse, patience, compétence et gentillesse) au cours de notre année de voisinage de paillasse. Merci à toi, mais aussi à Titi et Grosminet, qui ont également fait quelques centaines de kilomètres pour être là le jour J.

Merci à Eric d'avoir initié les petits repas du Vendredi. Je n'oublierai rien de ta convivialité, de ta franchise, de ta confiance et de ta gentillesse : je te dois également beaucoup. Tu peux toujours changer ton karma de volatile vivant sur les statues, mais ne deviens surtout pas requin, ne te laisse jamais manipuler et n'oublie pas la cause des ours, merci pour eux!

Aline, tu es épatante aussi bien quand tu cours 15 kilomètres que lorsque tu danses la samba. Ne change surtout pas toi non plus. Garde aussi bien ta spontanéité que ton dynamisme, ta gentillesse, et ton horreur de l'injustice. J'espère que toutes ces qualités t'emmèneront très loin. Et laisse les cons se moquer de tes couettes, moi je les trouve très mignonnes.

Merci aussi à Matthieu, avec 2 t comme le Saint bien que tu n'en sois pas un, pour ton sens de l'humour si particulier, ton calme imperturbable en toutes situations, ton délicieux pain perdu (sic!) et cet entraînement de choc que tu avais concocté avant la soutenance. J'espère être là dans deux ans pour régler aussi ton tempo. D'ici là, fais les bons choix et à bientôt dans les Pyrénées.

Elisabeth tu es quelque part ma compagne de galère, je te remercie pour ces 3 années difficiles. Nous avons souvent refait le monde devant une tasse de thé et quelques carrés de Merveilles du Monde, ce fut très salutaire, vivent le Larzac, ses chèvres, les petits ânes gris...

Comment oublier les trois mousquetaires du bureau du fond aussi enthousiastes qu'efficaces et adorables. Merci Muriel pour ton aide (je ne détaille pas, il faudrait 10 pages), je te dois également beaucoup. Continue à sauver les grenouilles tout en gardant une pensée émue pour les ours et ne sois pas trop gentille. Merci à Delphine, "Phiphine" pour les intimes, qui prend de la graine de mauvais caractère pour notre plus grand bonheur, tout en gardant une continuelle bonne humeur. Et je n'oublie pas l'impressionnant (pas au niveau poids bien sur!) Thierry dit Casimir que je remercie pour son humour (souvent pitoyable), "sa mauvaise humeur permanente" quand on prononce les trois lettres fatidiques :

IF..., ses coups de gueule, ses consultations privées dans l'ascenseur ou dans la cave et les services qu'il aime rendre à chacun d'entre nous. Désolée pour le temps et l'argent que je t'ai fait perdre mais c'était super bon la passerelle!

Merci aussi au duo "Sonia + Delphine" pour le spectacle de rock, courage les filles vous êtes bientôt au point. Sonia dépêche toi, le chrono tourne! Merci pour ta bonne humeur et ton rire communicatif. J'ai sincèrement apprécié ta présence le 03 toute la journée.

Merci donc à vous tous les anciens et les actuels du groupe Synthèse pour nos petits repas au Labo et au Vieux Bordeaux, cet inoubliable triathlon, les sorties au "Bleu", les soirées au Beija-Flor, le week-end à Nantes,...

Merci également aux nouveaux : Boris, Philippe, Anne et à tous les autres membres ou non du labo avec qui j'ai passé de bons moments ou qui m'ont simplement souri et parlé de temps en temps : Karine D., Céline P., Régis, Vincent D., José, Charlotte, Sophie, Gilles (merci pour vos blagues sympatiques et vos conseils), Max, Isabelle, Claudine, Marie-France, Marie-Claude, Fafa, Gil, Jian-Hui, Sheetal, Alik, Ali, Sylvain, Rime, Armineh, Géraldine, Denilson,...

J'ai du mettre un million de fois à contribution Jacky dit "Dédé" et Fabrice, je vous remercie tous les deux pour votre patience et votre bonne humeur.

Qu'il me soit permis de remercier enfin toutes les personnes dont je me suis rapprochée grâce à cette thèse (ma famille d'adoption bordelaise) et toutes celles dont elle m'aura éloigné.

Merci Ninou pour les très sympathiques et délicieux repas du mardi soir, les parties de carte et les nombreuses discussions pyrénéennes et généalogiques. Tout ça me manque déjà. Merci Bernard pour tes remarques aussi constructives que philosophiques. Tu es, après ta fille, le plus sympathique prof d'espagnol que je connaisse et Florent ne me contredira pas!

J'ai découvert une nouvelle cousine aussi attachante qu'obstinée dans le bon sens du terme. Merci Anne-Laure pour ces trois années passées à tes côtés et la confiance dont tu m'as honorée en me nommant "grand jury", j'ai vraiment apprécié. Mais alors on prend la rose ou la blanche ?!!!!

Merci aussi à Vincent pour les visites culturelles du vieux Bordeaux et mon initiation réussie au badminton! Je ne suis pas rancunière, je trouverai bien un moyen de me venger lors de notre prochaine randonnée. L'hôtel-restaurant Capdupuy-Pellas est lui aussi excessivement confortable et sympathique, il a même un petit goût de "Revenez-y", à bientôt donc!

Guillaume a profité de ces 3 ans pour parfaire ma culture en séries américaines et en bandes dessinées. Merci pour tout cela et bon courage pour tes études. Ne martyrise pas trop Achille, il ne le mérite pas.

Sans vous tous, tout aurait été beaucoup plus dur pour ne pas dire impossible. Je vous remercie très sincèrement ainsi que Marie-Françoise, Jean-Pierre, Eve et Florent et bien sur Ieva pour avoir partagé avec moi le stress de la soutenance et cette journée en général. J'ai été très touchée.

Je remercie également Nadège et Pascal, effectivement j'adore les lys.

Merci enfin à mes parents qui m'ont également toujours soutenue et encouragée. C'est bon vous pouvez relâcher la pression ! Merci Carine pour ce TP raté qui m'a prouvé que ça comptait aussi pour toi. Ne fais surtout pas la même bêtise. Je n'ai pas toujours été très disponible, je m'en excuse auprès de toi et auprès de Ludovic dont les exercices de chimie en ont souffert. Merci aussi Téquila.

Et bien sur, merci Erik, toi qui est toujours à mes côtés dans les bons comme les mauvais moments et qui a sûrement eu l'impression quelque part de faire, soutenir et passer une thèse. Merci pour ton soutien aveugle, ta confiance et ton amour.

Remerciements en vrac :

Je n'oublie pas tous mes amis : Corinne qui m'a toujours montré l'exemple par sa compétence, son intégrité, son sérieux et sa gentillesse. Merci aussi à Yves, Joëlle et Jean-Marc et tous mes copains du labo de Toulouse. Merci Stéphane, je n'oublie ni Fanny, ni Agathe, ni ce pari stupide qui m'a valu une baignade forcée dans tous les lacs de montagne. Merci aussi Caro pour tes bêtises! Et merci Stéphanie pour tes encouragements (courage pour le CAPES), merci Cathy de n'avoir pas encore fui une amie si peu disponible,...

SOMMAIRE

Avertissements

Introduction 1

**Partie 1 : Choix des molécules étudiées.
Rappels d'optique non linéaire** 3

1. Introduction 4

2. Origine physique des phénomènes d'optique non linéaire 5

3. Polarisation non linéaires 6

3.1 A l'échelle microscopique 6

3.2 A l'échelle macroscopique 7

4. Descriptions des effets non linéaires 8

**5. Optimisation des hyperpolarisabilités quadratiques
et cubiques** 9

5.1. Hyperpolarisabilité quadratique 9

5.2. Hyperpolarisabilité cubique 15

6. Choix des molécules 15

Références bibliographiques 17

**Partie 2 : Préparation de modèles siliciés de type
octupolaire. Electrosynthèse organique** 21

A) Quelques rappels sur l'électrosynthèse 22

1. Généralités 22

1.1. Réactions d'électrosynthèse envisageables 22

1.2. Méthodes d'électrolyse préparative 23

1.2.1. Electrolyse à potentiel imposé 23

1.2.2. Electrolyse à intensité imposée 24

2. Méthode d'électrosynthèse choisie	25
3. Paramètres quantitatifs de l'électrosynthèse à anode soluble et à intensité imposée	27
3.1. Contrôle de la quantité d'électricité par le temps d'électrolyse	27
3.2. Densité de courant	27
B) Résultats	28
1. Etudes précédentes au Laboratoire	28
1.1. Etudes précédentes au Laboratoire	28
1.1.1. Triméthylsilylation	28
1.1.2. Diorganosilylation	30
1.1.2.1. Cas des 2-halogénothiophènes (X = Br,Cl)	30
1.1.2.2. Cas des 2,5-dihalogénothiophènes	31
1.2. Objectifs	33
2. Etude de l'électroréduction d'un 2-mono-halogénothiophène en présence de trichlorosilanes	32
2.1. Remarque préliminaire : potentiels de réduction des chlorosilanes et des mono- et dihalogénothiophènes	33
2.2. Tentative d'électrosynthèse de Th_3SiMe	35
2.2.1. Essais préliminaires sur la synthèse de ThSiMe_3, BrTSiMe_3, et Th_2SiMe_2	35
2.2.2. Couplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl_3	36
2.2.2.1. Monocouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl_3	38
2.2.2.2. Dicouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl_3	40
2.2.2.3. Tricouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl_3 (rapport 3/1)	40
2.2.2.4. Conclusion	44
3. Etude du couplage du 2-bromofurane avec MeSiCl_3	47
3.1. Etudes précédentes au laboratoire	47
3.1.1. Triméthylsilylation	47
3.1.2. Diorganosilylation	48
3.2. Essai de couplage du 2-bromofurane avec un MeSiCl_3	49
4. Etude du couplage du 2-bromothiazole avec Me_3SiCl	49
5. Essais de synthèse électrochimique de modèles de type $(\text{D}-\pi\text{-A})_3\text{SiR}$ à partir de trifluorométhylbenzène	50
5.1. Essais de couplage de trifluorométhylbenzènes avec MeSiCl_3	51
5.1.1. Silylation électrochimique du trifluorométhylbenzène	51
5.1.1.1 Etudes précédentes réalisées au laboratoire sur la mono-, bis- et tris-triméthylsilylation du trifluorométhylbenzène	51

5.1.1.2. Triméthylsilylation du trifluorométhylbenzène	52
5.1.1.3. Essai de couplage du trifluorométhylbenzène avec le méthyltrichlorosilane	53
5.1.2. Silylation électrochimique de la méta-trifluorométhylaniline (m-NH₂(C₆H₄)CF₃)	53
5.1.3. Silylation électrochimique de la para-trifluorométhylaniline (p-NH₂(C₆H₄)CF₃)	54
6. Conclusion	55
Références bibliographiques	56
Partie 3 : Modèles siliciés thiophéniques à symétrie tri- et tétragonale. Synthèse Chimique	59
1. Greffage de branches simples	60
1.1. Préparation des modèles siliciés au moyen de di-isopropylamidure de magnésium (MDA)	61
1.1.1. Rappels bibliographiques sur les amidures de magnésium	61
1.1.1.1. Quelques modes de synthèse des diamidures de magnésium symétriques	62
1.1.1.2. Structure des réactifs préparés	63
1.1.1.3. Utilisation de ces réactifs	64
1.1.1.4. Conclusion	65
1.1.2. Application du MDA à la synthèse des modèles siliciés recherchés	65
1.1.2.1. Préparation chimique du réactif MDA et utilisation en déprotonation du thiophène et du 2-bromothiophène : mise au point des conditions standards	66
1.1.2.2. Réaction avec Me ₃ SiCl	66
1.1.2.3. Réaction avec MeSiCl ₃	68
1.1.2.4. Réaction avec Si(OMe) ₄ et Si(OEt) ₄	71
1.1.2.5. Conclusion	74
1.2. Synthèse lithienne	74
1.2.1. Introduction	74
1.2.2. Avec du BuLi et avec MeSiCl₃ comme électrophile	75
1.2.3. Avec du ThLi	76
1.2.3.1. Avec MeSiCl ₃ comme électrophile	77
1.2.3.2. Avec ViSiCl ₃ comme électrophile	77
1.2.3.3. Avec PhSiCl ₃ comme électrophile	78
1.2.3.4. Avec des silicates	79
1.2.4. Avec du LDA	82
1.2.4.1. Réaction du LDA sur le 2-bromothiophène en présence de Me ₃ SiCl	82
1.2.4.2. Réaction du LDA sur le 2-bromothiophène en présence de MeSiCl ₃ et d'autres électrophiles	83
2. Extension des branches à partir des précurseurs déjà obtenus	84
2.1. Halogénéation	84

2.1.1. Rappels bibliographiques sur les couplages de type aryle-aryle catalysés au palladium	84
2.1.1.1. Généralités sur la catalyse au palladium	84
2.1.1.2. Les organomagnésiens	91
2.1.1.3. Les organoboranes	92
2.1.1.4. Les organostanniques	95
2.1.1.5. Conclusion	99
2.1.2. Essais d'halogénéation du Th₃SiMe	99
2.1.2.1. Essais de bromation par le NBS	99
2.1.2.2. Essais de bromation par le dibrome	101
2.1.2.3. Essais de bromation par le 1,2-dibromoéthane	102
2.1.2.4. Conclusion des essais de bromation	104
2.1.2.5. Essais d'iodation par le NIS	104
2.1.3. Conclusion sur les essais de tri-halogénéation du Th₃SiMe	105
2.2. Lithiation	105
2.2.1. Mono-, bis- et tris-triméthylsilylation	106
2.2.1.1. A partir de Th ₃ SiMe	107
2.2.1.2. A partir de Th ₃ SiVi et Th ₃ SiPh	108
2.2.1.3. A partir de Th ₄ Si	109
2.2.1.4. Conclusion sur les essais de triméthylsilylations	110
2.2.2. Essais de couplages directs	110
2.2.2.1. Rappels bibliographiques sur les couplages organolithiens	110
2.2.2.2. Couplage de Th ₃ SiMe avec le para-iodoanisole sans catalyseur	110
2.2.2.3. Couplage de Th ₃ SiMe avec le para-halogénoanisole avec catalyseur	111
2.2.3. Essais de couplages par voie zincique, type Negishi	111
2.2.3.1. Rappels bibliographiques sur les couplages organozinciques	111
2.2.3.2. Essais de couplage	113
2.2.4. Essais de couplage de type Hiyama-Denmark	116
2.2.4.1. Rappels bibliographiques sur les couplages de type Hiyama, mise au point de Denmark	116
2.2.4.2. Synthèse des précurseurs silylés	120
2.2.4.3. Essais de couplages de type Denmark des précurseurs silylés avec des halogénures aromatiques.	124
2.2.5. Hydrosilylation	127
2.2.5.1. Rappels bibliographiques sur les réactions d'hydrosilylation	127
2.2.5.2. Essais de réactions d'hydrosilylation	129
2.2.6. Allongement des substituants autour du silicium central et polarisation par formylation	130
2.2.6.1. Rappels bibliographiques sur le couplage de Mac Murry et sur les réactions de Wittig et Wittig Horner	130
2.2.6.2. Essais de formylation	134
3. Synthèse directe de segments conjugués	136
3.1. Construction de modèles tridimensionnels à partir de bithiophène	136
3.1.1. Couplage du bithiophène avec MeSiCl₃ comme électrophile	137

3.1.2. Couplage du bithiophène avec ViSiCl_3 comme électrophile	138
3.1.3. Couplage du bithiophène avec PhSiCl_3 comme électrophile	139
3.1.4. Couplage du bithiophène avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile	140
3.1.5. Couplage du bithiophène avec Me_2SiHCl comme électrophile	141
3.1.6. Conclusion sur les essais de couplage réalisés avec le bithiophène comme substrat	142
3.2. Construction de modèles tridimensionnels à partir de terthiophène	143
3.2.1. Couplage du terthiophène avec MeSiCl_3 comme électrophile	143
3.2.2. Couplage du terthiophène avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile	144
3.2.3. Conclusion sur les essais de couplage réalisés avec le terthiophène comme substrat	144
3.3. Construction de modèles tridimensionnels à partir du phénylthiophène	145
3.3.1. Couplage du phénylthiophène avec PhSiCl_3 comme électrophile	145
3.3.2. Couplage du phénylthiophène avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile	146
3.3.3. Conclusion sur les essais de couplage réalisés avec le phénylthiophène comme substrat	147
3.4. Construction de modèles tridimensionnels à partir du thiophèncarboxaldéhyde	148
3.4.1. Couplage du thiophèncarboxaldéhyde avec PhSiCl_3 comme électrophile	149
3.4.2. Couplage du thiophèncarboxaldéhyde avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile	150
3.5. Conclusion sur la synthèse à partir de segments conjuguées	152
 4. Conclusion générale	 152
 Références bibliographiques	 154
 Conclusions-Perspectives	 163
 Partie expérimentale	 167
 Références bibliographiques	 218
 Annexes	 219
Annexe 1 : Schéma de la cellule électrochimique	221
Annexe 2 : Rappel des molécules synthétisées	223

Avertissements

Afin d'alléger l'écriture dans ce mémoire, nous avons utilisé les abréviations suivantes :

Substituants :

Me : groupe méthyle
Vi : groupe vinyle
Th : groupe thiénylène

iPr : groupe isopropyle
Ph : groupe phényle
T : groupe thiénylène

Métaux

Mg : magnésium
Zn : zinc

Al : aluminium
Li : lithium

Solvants :

THF : tétrahydrofurane
HMPT : hexaméthylphosphotriamide
CHCl₃ : chloroforme
CH₃CN : acétonitrile
AcOEt : acétate d'éthyle

DMF : diméthylformamide
CH₂Cl₂ : dichlorométhane
CCl₄ : tétrachlorure de carbone
Et₂O : éther diéthylique
AcOH : acide acétique

Réactifs :

BuLi : butyllithium

ThLi : thiényllithium

Electrochimie :

e⁻ : électron
i : intensité
V : volt
Inox : grille d'acier inoxydable
E_p : potentiel de pic

F : Faraday
ECS : électrode au calomel saturé
j : densité de courant
C : tissu de carbone vitreux

Méthodes physico-chimiques :

CPG : chromatographie en phase gazeuse
IR : infrarouge
RMN : Résonance magnétique nucléaire

Caractéristiques physico-chimiques :

β : hyperpolarisabilité quadratique
Eb : température d'ébullition
Rdt : Rendement

γ : hyperpolarisabilité cubique
F : point de fusion

Introduction générale

Le développement de la chimie organique du silicium est aujourd'hui fortement orienté vers les applications des composés organosiliciés, soit comme intermédiaires de synthèse, soit comme précurseurs de matériaux, soit, dans certains cas, pour des utilisations thérapeutiques.

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont permis l'élaboration de nouveaux matériaux pour l'optique et tout particulièrement pour l'optique non linéaire (ONL). Il a été constaté que des molécules hydrocarbonées riches en électrons très délocalisés, soit possédant un fort transfert de charge (molécules « push-pull »), soit centrosymétriques mais ayant un moment octupolaire, conduisent à des hyperpolarisabilités quadratiques (β) et cubiques (γ) élevées, ce qui leur confère des propriétés et des applications variées (doublement et triplement de fréquences, conception de limiteurs optiques, augmentation des capacité de stockage des disques optiques...).

Précédemment dans notre équipe, la synthèse d'oligomères, possédant une alternance régulière d'unités silylènes et d'unités insaturées telles que thiénylènes, furylènes, et N-méthylpyrrolylènes, avaient été réalisées par voie électrochimique. Les poly [2,5-(silanylène)thiophène]s, qui ont conduit par polymérisation électrochimique à des films de polythiophènes moyennement conducteurs, ont surtout suscité l'intérêt par une activité ONL au troisième ordre, à l'état excité, relativement élevée tout en apportant une meilleure transparence dans l'UV-visible grâce à l'effet atténuateur de conjugaison du silicium.

Dans le cadre de la poursuite de ce travail, notre premier objectif a été de synthétiser des modèles siliciés thiophéniques, tri- et tétragonaux, de symétrie octupolaire avec un atome de silicium central possédant trois ou quatre bras conjugués, polarisés ou non par des substituants donneurs ou accepteurs. Le rôle du silicium est de servir d'espaceur apportant la transparence nécessaire aux applications potentielles en ONL (compromis activité/transparence).

Notre second objectif, qui est l'étude des propriétés photophysiques et ONL de ces composés, est actuellement en cours de réalisation grâce à la collaboration des équipes de Mireille Blanchard-Desce au CESO de Rennes (pour le deuxième ordre, mesure de β) et de Claude Rullière et G. Jonusauskas du CPMOH de Bordeaux (pour le troisième ordre, mesure de γ).

Après un bref rappel de notions d'ONL, nous préciserons dans la première partie, les critères de choix de nos modèles.

Dans les deuxième et troisième parties, nous développerons le travail principal de synthèse de ces molécules.

Nous présenterons, tout d'abord dans la deuxième partie, la mise en jeu de l'électrosynthèse à anode consommable car cette technique avait fait ses preuves au Laboratoire, dans le domaine de la création des liaisons carbone-silicium par réduction d'halogénures organiques, en présence de mono- ou dichlorosilanes comme électrophiles, et plus particulièrement pour l'élaboration d'oligomères à alternance « silicium-thiophène ».

Devant les mauvais résultats inattendus de l'électrosynthèse en présence de trichlorosilanes, nous avons exploré, dans la troisième partie, plusieurs voies chimiques plus classiques afin, tout d'abord de greffer des branches simples (groupes thiényles Th : voie magnésienne utilisant le di-isopropylamide de magnésium ou MDA, voie lithienne avec BuLi, ThLi, LDA), pour dans un deuxième temps, allonger la conjugaison et la polarisation des branches. Plusieurs méthodes d'halogénéation, de lithiation, puis de couplage aryle-aryle ainsi que de fonctionnalisation à partir des modèles de base du type R-SiTh₃ et SiTh₄ ont été testées. Finalement, comme nous le verrons, à cette stratégie divergente d'extension de conjugaison a été préférée une stratégie convergente basée sur le greffage de bras à conjugaison plus étendue préalablement synthétisés, sur un trichlorosilane ou un silicate.

**Partie 1 : Choix des
molécules étudiées, rappels
d'optique non linéaire
(ONL).**

Partie 1 : Choix des molécules étudiées, rappels d'optique non linéaire

1. Introduction

L'électronique est aujourd'hui au cœur des technologies de la communication et de l'information mais déjà la photonique apparaît comme la technologie de demain soit en tout optique, soit en association avec l'électronique (optoélectronique). Les photons peuvent transporter l'information, plus rapidement, plus efficacement, avec moins de dégradation du signal, et sur de plus longues distances que les électrons.

Le passage de l'électronique à la photonique sera bien sûr progressif et pendant la période transitoire, la technologie hybride de l'optoélectronique où il faut « interfacer » les électrons et les photons prendra de plus en plus d'importance. Ce passage a été découvert il y a plusieurs dizaines d'années lorsque des scientifiques ont montré que l'on pouvait modifier les propriétés de la lumière par un champ électrique en utilisant des cristaux de niobate de lithium (LiNbO_3). Les oxydes minéraux (quartz, LiNbO_3 , monophosphate de potassium KH_2PO_4 ou KDP), présentent des avantages certains en termes de transparence dans l'ultraviolet et le proche infrarouge, de résistance au domaine optique et de qualité cristalline¹.

Cependant, à partir des années 1970, les cristaux moléculaires organiques ont suscité un vif intérêt, principalement à cause de leur efficacité, qui peut être, dans certains cas, plus de cent fois supérieure à celle des meilleurs matériaux minéraux connus². De plus, de par leur variété et leur flexibilité chimique, les molécules organiques constituent un support de choix pour l'optimisation des caractéristiques non-linéaires et l'élaboration de composés performants.

Du fait de leur origine purement électronique, les réponses non linéaires sont quasiment instantanées. Or, l'optique non linéaire (ONL) étant constituée de l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non-linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique, l'objectif aujourd'hui visé est d'augmenter la fréquence de coupure du signal ou de diminuer le temps de réponse du système de traitement, et cela avec des coefficients de réponse non-linéaire les plus élevés possibles³.

Ainsi, des cristaux aux polymères organiques, la synthèse organique et plus récemment la synthèse organométallique, associés à la science des polymères ont produit une

très grande variété de matériaux pour diverses applications (doubleur de fréquence, modulateur électrooptique...).

2. Origine physique des phénomènes d'optique non linéaire

Les phénomènes optiques que nous percevons dans notre vie quotidienne – transparence ou absorption d'un matériau, indice de réfraction – relèvent d'interactions linéaires entre la lumière et la matière. Une onde électromagnétique pénétrant dans un milieu linéaire peut être transmise ou absorbée dans un domaine spécifique de fréquences lumineuses, associées à la couleur du matériau, sans modification des fréquences d'origine.

La propagation de la lumière dans un milieu transparent est gouvernée par les propriétés diélectriques de celui-ci et la réponse au champ électromagnétique (au niveau microscopique) est exprimée par la polarisation $p = \alpha E_{\text{loc}}$ où α est la polarisabilité linéaire et E_{loc} le champ électrique local. Cette relation caractérise le déplacement des charges. Il s'agit d'une fonction linéaire du champ : si ce dernier oscille à une fréquence donnée, la polarisation induite oscille alors à la même fréquence.

A l'échelle macroscopique, la polarisation P du milieu s'écrit $P = Np = \chi^{(1)}E$, où E est le champ électromagnétique à l'échelle macroscopique, N la densité d'unités polarisables dans le milieu et $\chi^{(1)}$ la susceptibilité de premier ordre du matériau. Cette approximation linéaire n'est justifiée que lorsque le champ électrique est de faible intensité devant les intensités des champs intra-atomiques et intramoléculaires (10^9 à 10^{10} V.m⁻¹).

Avant 1960, les sources lumineuses disponibles débitaient des faisceaux d'intensité faibles : les champs correspondants avaient une intensité ne dépassant guère 10 à 10^3 V.m⁻¹. Actuellement, nous disposons de sources dont les champs électriques ont des intensités atteignant 10^7 à 10^9 V.m⁻¹ : les LASERS (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Des champs électriques avec de telles intensités ne sont plus négligeables devant les champs intra-atomiques et intramoléculaires : la force de rappel exercée par l'électron sur le noyau est modifiée par le champ électromagnétique. Historiquement, la première mise en évidence expérimentale d'un tel effet, dû à Franken et coll., date de 1961¹. En illuminant un cristal de quartz au moyen d'un laser à rubis ($\lambda = 680$ nm), ils détectèrent une émission dans l'ultra-violet ($\lambda = 340$ nm) dans le rayon émergent : la longueur d'onde étant réduite de moitié, la fréquence est donc doublée. Ce phénomène de doublement de fréquence, aussi

appelé génération de seconde harmonique, est un exemple d'effet non linéaire. Cette expérience donna le coup d'envoi des recherches sur les propriétés non linéaires de matériaux inorganiques, tel que le niobate de lithium (LiNbO_3).

3. Polarisations non linéaires

3.1 A l'échelle microscopique

De façon plus générale, c'est la polarisation induite par la lumière au sein de la molécule qu'elle traverse qui est à l'origine de la non-linéarité des réponses optiques. La propagation de l'onde lumineuse met en vibration les électrons des couches externes et induit, à l'échelle microscopique, pour chaque unité constituant le matériau, une variation non linéaire de son dipôle (μ) avec le champ électrique local (E_1) associé à la radiation électromagnétique :

$$\mu(E_1) = \mu_0 + \alpha E_1 + \beta E_1 \cdot E_1 + \gamma E_1 \cdot E_1 \cdot E_1 + \dots \quad \mathbf{1}$$

avec : μ_0 le moment dipolaire intrinsèque permanent
 α la polarisabilité optique linéaire
 β l'hyperpolarisabilité optique quadratique
 γ l'hyperpolarisabilité optique cubique

Les coefficients α , β et γ sont des tenseurs comme les produits $E_1 \cdot E_1$ et $E_1 \cdot E_1 \cdot E_1$. Seul le tenseur α est donc prédominant pour de faibles intensités lumineuses, qui traduit les phénomènes linéaires comme l'absorption et la réfraction. Lorsque les intensités lumineuses sont fortes, les termes en β , γ , ..., ne sont plus négligeables et donnent lieu aux effets non linéaires.

Pour des raisons de symétrie, les composés ne doivent pas posséder de centre d'inversion dans le but d'obtenir des valeurs du tenseur β non nulles et d'engendrer un phénomène non linéaire du deuxième ordre. En effet s'il existait un centre d'inversion, nous aurions :

$$\mu(-E_1) = -\mu(E_1) \Rightarrow \beta = 0$$

En se plaçant dans un repère (i, j, k, ...) associé à la molécule, les coordonnées du moment dipolaire de l'état fondamental induit par l'application d'un champ électrique E de pulsation ω s'écrit sous la forme d'une série :

$$\mu_i(-E_i) = \mu_{0i} + \alpha_{ij}E_j\cos(\omega t) + \beta_{ijk}E_j.E_k\cos^2(\omega t) + \gamma_{ijkl}E_j.E_k.E_l\cos^3(\omega t) + \dots \quad 2$$

avec α_{ij} , β_{ijk} et γ_{ijkl} les coefficients respectifs des tenseurs α , β et γ , dépendant de la fréquence de E. Le terme $E_j\cos(\omega t)$ génère des dipôles vibrant à la fréquence $f = \omega/2\pi$. Le troisième terme $E_j.E_k\cos^2(\omega t)$ crée des dipôles oscillant à 2ω et est à l'origine de la génération de deuxième harmonique. Le quatrième terme $E_j.E_k.E_l\cos^3(\omega t)$ engendre des dipôles à 3ω et est la source de génération de troisième harmonique.

3.2 A l'échelle macroscopique

Les molécules soumises à de forts champs électromagnétiques, peuvent interférer de façon constructive pour conduire à des non-linéarités. A l'échelle macroscopique, l'action d'un champ électromagnétique se traduit par l'apparition d'une polarisation macroscopique (ou polarisation par unité de volume), somme des polarisations intrinsèques et d'ordres supérieurs en fonction de E :

$$P = P_0 + \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E.E + \chi^{(3)} E.E.E + \dots \quad 3$$

avec : P_0 la polarisation intrinsèque permanente

$\chi^{(1)}$ la susceptibilité optique linéaire

$\chi^{(2)}$ la susceptibilité optique quadratique

$\chi^{(3)}$ la susceptibilité optique cubique

Comme dans le cas du moment dipolaire induit, les vecteurs du tenseur polarisation peuvent s'écrire dans un repère macroscopique (I, J, K, ...) sous la forme d'une série en fonction de E :

$$P_i(E) = P_{0i} + \chi_{ij}^{(1)} E_j\cos(\omega t) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j.E_k\cos^2(\omega t).E + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j.E_k.E_l\cos^3(\omega t) \quad 4$$

avec $\chi_{IJ}^{(1)}$, $\chi_{IJK}^{(2)}$ et $\chi_{IJKL}^{(3)}$ les coefficients respectifs des tenseurs $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ sur la direction I, dépendant de la fréquence de E. Ces termes obéissent également à des règles de sélection imposées par la symétrie du matériau. Afin d'obtenir des valeurs non nulles du tenseur $\chi^{(2)}$, il est nécessaire que le matériau soit non centrosymétrique.

4. Descriptions des effets non linéaires

Les phénomènes d'optique linéaires et non linéaires sont à l'origine de nombreuses applications dans le domaine des télécommunications optiques, ainsi que pour le traitement et le stockage de l'information, comme indiqué précédemment. Un aperçu de ces différents effets et quelques applications sont présentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Différents termes linéaires et non-linéaires décrivant les propriétés diélectriques de la matière et quelques applications liées à ces termes.

Origines	Effets	Exemples d'applications
$\chi^{(1)}$	Réfraction	Optique classique (fibres optiques)
$\chi^{(2)}$	Génération de deuxième harmonique : $\omega + \omega \rightarrow 2\omega$	Doubleurs de fréquences
	Transposition de fréquences : $\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$	Mélangeurs optiques de fréquences
	Amplification paramétrique : $\omega_3 \rightarrow \omega_1 + \omega_2$	Oscillateurs paramétriques optiques
	Effet Pockels : $\omega + 0 \rightarrow \omega$	Modulateurs électrooptiques photoréfractifs
$\chi^{(3)}$	Mélangeurs à quatre ondes : $2\omega_1 \pm \omega_2 \rightarrow \omega_3$	Spectroscopie Raman cohérente
	Effet Kehr : $\omega + \omega - \omega \rightarrow \omega$	Portes optiques ultrarapides
	Conjugaison de phase : $\omega_1 + \omega_2 - \omega_2 \rightarrow \omega_1$	Holographie en temps réel

5. Optimisation des hyperpolarisabilités quadratiques et cubiques

L'augmentation de la réponse non linéaire revêt un intérêt considérable. Citons par exemple, l'enregistrement des disques optiques⁴. Les sources actuellement utilisées pour l'enregistrement et la lecture des disques optiques sont constituées par des diodes laser émettant autour de 0,85 μm , pour des puissances d'environ quelques mW. On pourrait augmenter notablement la capacité des disques optiques en utilisant des sources laser de plus courte longueur d'onde λ , la largeur minimale de la piste enregistrée sur le disque étant proportionnelle à λ^2 . En utilisant des doubleurs de fréquences à haute efficacité, en propagation guidée, on pourrait multiplier par 4 la densité d'information contenue dans un disque optique.

5.1. Hyperpolarisabilité quadratique

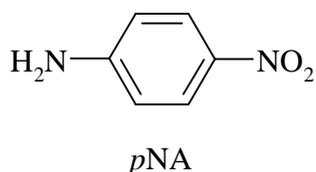
Si l'on considère que l'hyperpolarisabilité quadratique est toujours plus importante suivant l'axe de transfert de charge des molécules de type unidimensionnel, on peut admettre que la valeur de β est assimilable à un scalaire noté β_{CT} . Dans ce cas, Oudar a démontré en 1977 que l'hyperpolarisabilité peut être reliée à des grandeurs physico-chimiques simples, en établissant la formule ci-dessous qui résulte d'un modèle dit « à deux niveaux »⁵.

$$\beta_{\text{CT}} = \frac{3 e^2 h^2}{2m} \frac{W f \Delta\mu}{(W^2 - (2h\omega)^2) (W^2 - (h\omega)^2)}$$

Dans cette formule : W représente le saut d'énergie entre les niveaux ; $h\omega$ et $2h\omega$ sont respectivement les énergies du rayonnement incident et de son harmonique double ; f est la force d'oscillateur de la transition de transfert de charge, liée au coefficient d'absorption e ; $\Delta\mu$ est la différence des moments dipolaires dans le premier état excité (EE) et à l'état fondamental (EF), soit : $\Delta\mu = \mu_{\text{ex}} - \mu_{\text{f}}$.

Une course effrénée a alors commencé pour élaborer des molécules possédant une forte variation du moment dipolaire entre l'EF et l'EE, par introduction de groupes donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons de plus en plus forts afin d'accroître le plus possible le coefficient β . Ces molécules sont communément appelées molécules « push-pull ». Le groupe

(D) et le groupe (A) interagissent au travers d'un transmetteur composé d'un nuage électronique π délocalisé sur un système insaturé⁶. Ces molécules sont des composés polaires du fait des groupes (D) et (A). Un composé prototype de cette famille est la paranitroaniline (*p*NA). Cette molécule a été très étudiée⁵⁻⁷ et présente une bonne activité.



Nous pouvons remarquer qu'il est possible de jouer sur la molécule en modifiant les groupes (D) et (A) ainsi que le transmetteur. Le **Schéma 1** donne quelques exemples de transmetteurs.

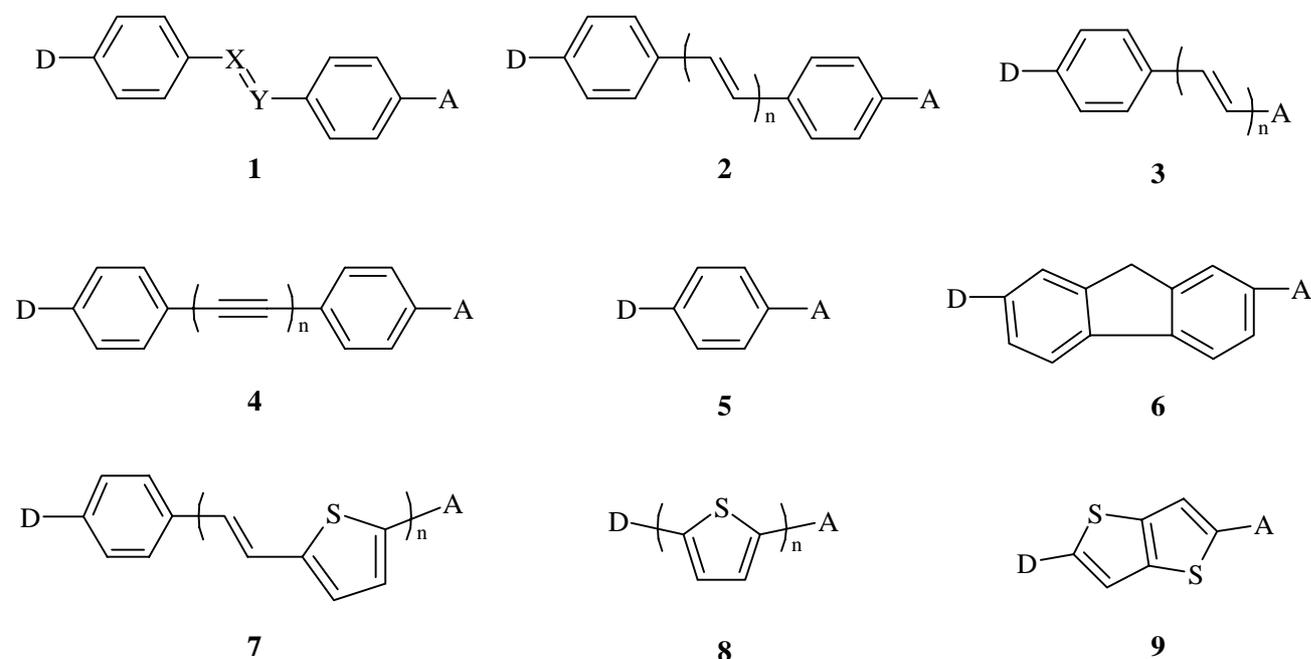


Schéma 1 : Quelques exemples de transmetteurs pour des molécules dipolaires

On peut voir sur ce schéma que sont utilisés des systèmes π -conjugués tels que les stilbènes, les azobenzènes et les bases de Schiff (molécules du type **1** avec X, Y = C, C ou N, N ou N, C), les α,ω -diphénylpolyènes (molécules du type **2**)⁸⁻¹¹, les α -phénylpolyènes (molécules du type **3**)^{12, 13}, les α,ω -diphényldiynes (molécules du type **4** avec $n = 1$) et les α,ω -diphénylpolyynes (molécules du type **4** avec $n > 2$), les polyaryles (molécules de type **5** avec $n > 2$)¹⁴, les fluorènes (molécules de type **6**), les poly(vinylthiophènes) (molécules de type **7**)¹⁵⁻²¹, les polythiophènes (molécules de type **8**)²²⁻²⁵ et les thiophènes condensés

(molécules de type **9**)²⁶. Plus récemment sont apparues des molécules avec des espaceurs bi-pyridine²⁷, ainsi que des complexes du ferrocène^{28, 29}.

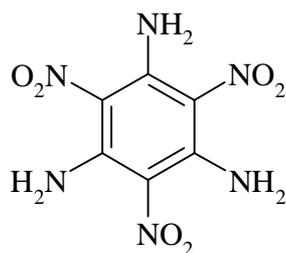
Les groupes donneurs les plus utilisés sont : R (groupe alkyle ou aryle), OR, NR₂, SR...

Les groupes accepteurs sont CN, NO₂, SO₂R, SONR₂...

A côté des molécules « push-pull », existent des modèles à deux ou trois dimensions qui permettent l'obtention de valeurs non nulles des non-linéarités quadratiques dans d'autres directions. Dans ce cadre, les molécules comportent un ou plusieurs groupes donneurs ainsi qu'un ou plusieurs groupes accepteurs : ces composés peuvent être appelés molécules en forme de N³⁰ ou molécules zig-zag.

Cependant, dans toutes ces molécules, l'accroissement de la valeur du β lorsque l'interaction (D-A) augmente, s'accompagne d'un déplacement d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes qui limite la plage de fréquence dans laquelle on peut générer, par exemple, le doublement de fréquence d'un laser³¹. Pour limiter ce phénomène, plusieurs stratégies ont été développées, la principale consistant à utiliser des groupes électrodonneurs et électroaccepteurs interagissant à travers un système pseudo-conjugué qui permet alors une bonne transparence. Des ponts polysilanes ou silanes, même réduits à un seul atome de silicium, peuvent être utilisés comme des systèmes pseudo-conjugués de choix³²⁻³⁸. Des composés similaires comportant des groupements thiénylènes et silylènes en alternance ont été précédemment synthétisés et étudiés au sein du Laboratoire³⁹. Ce gain en transparence amène une perte de l'activité ONL qu'il faut essayer de minimiser le plus possible : c'est ce qu'on appelle le compromis activité/transparence.

La deuxième grande famille de molécules intéressantes pour les non-linéarités quadratiques sont des molécules octupolaires caractérisées par un moment dipolaire nul. En effet, certaines molécules ne possédant pas de moment dipolaire intrinsèque, mais étant de symétrie D₃, D_{3h}, D_{2d}, et T_d par exemple, présentent des β non nuls⁴⁰ : ces molécules sont appelées communément octupôles. Le transfert de charge intramoléculaire n'est plus unidimensionnel mais bidimensionnel, pour des molécules de symétrie D₃ et D_{3h}, et tridimensionnel pour des molécules de symétrie T_d. La première molécule de ce type à avoir été étudiée fut la 1,3,5-tris(amino)2,4,6-trinitrobenzène (TATB, **Schéma 2**), proposée par Lehn et coll.⁴¹.



TATB

Schéma 2 : TATB.

Les études théoriques réalisées sur cette molécule montrent que le module de β est égal à 1,6-1,8 fois celui de la paranitroaniline, molécule linéaire dont est issu le TATB.^{42, 43} Cette molécule, qui possède une symétrie d'ordre 3, équivaut en première approximation, à la superposition de trois molécules de paranitroaniline qui se déduiraient les unes des autres par une rotation de 120° . Le moment dipolaire de cette molécule est nul, mais elle est non centrosymétrique. Ce type de structure correspond à une alternance de trois charges positives et de trois charges négatives situées aux sommets d'un hexagone. On considère cette distribution de charges comme la projection dans le plan d'une distribution tridimensionnelle où des charges positives et négatives sont placées en alternance aux huit sommets d'un cube, justifiant ainsi la terminologie d'octupôles par opposition aux dipôles où seulement deux charges sont mises en jeu. Les lignes directrices d'élaboration de molécules octupolaires sont identiques à celles que l'on rencontre pour les molécules dipolaires, à savoir des entités riches en électrons, polarisables et porteuses de substituants donneurs ou accepteurs. Par rapport aux dipôles, les possibilités offertes par les octupôles sont beaucoup plus étendues car les transferts de charge mis en jeu sont bi- ou tridimensionnels. Les calculs théoriques indiquent que le modèle à deux niveaux n'est plus valable pour ces composés octupolaires à cause de la dégénérescence du niveau excité et qu'il faut tenir compte d'au moins trois niveaux. Il est possible de synthétiser des molécules sur le modèle du TATB en deux comme en trois dimensions. Seule la composante octupolaire des hyperpolarisabilités quadratiques est non nulle⁴⁴⁻⁴⁶. Quelques exemples de molécules octupolaires sont présentés dans le **Schéma 3**.

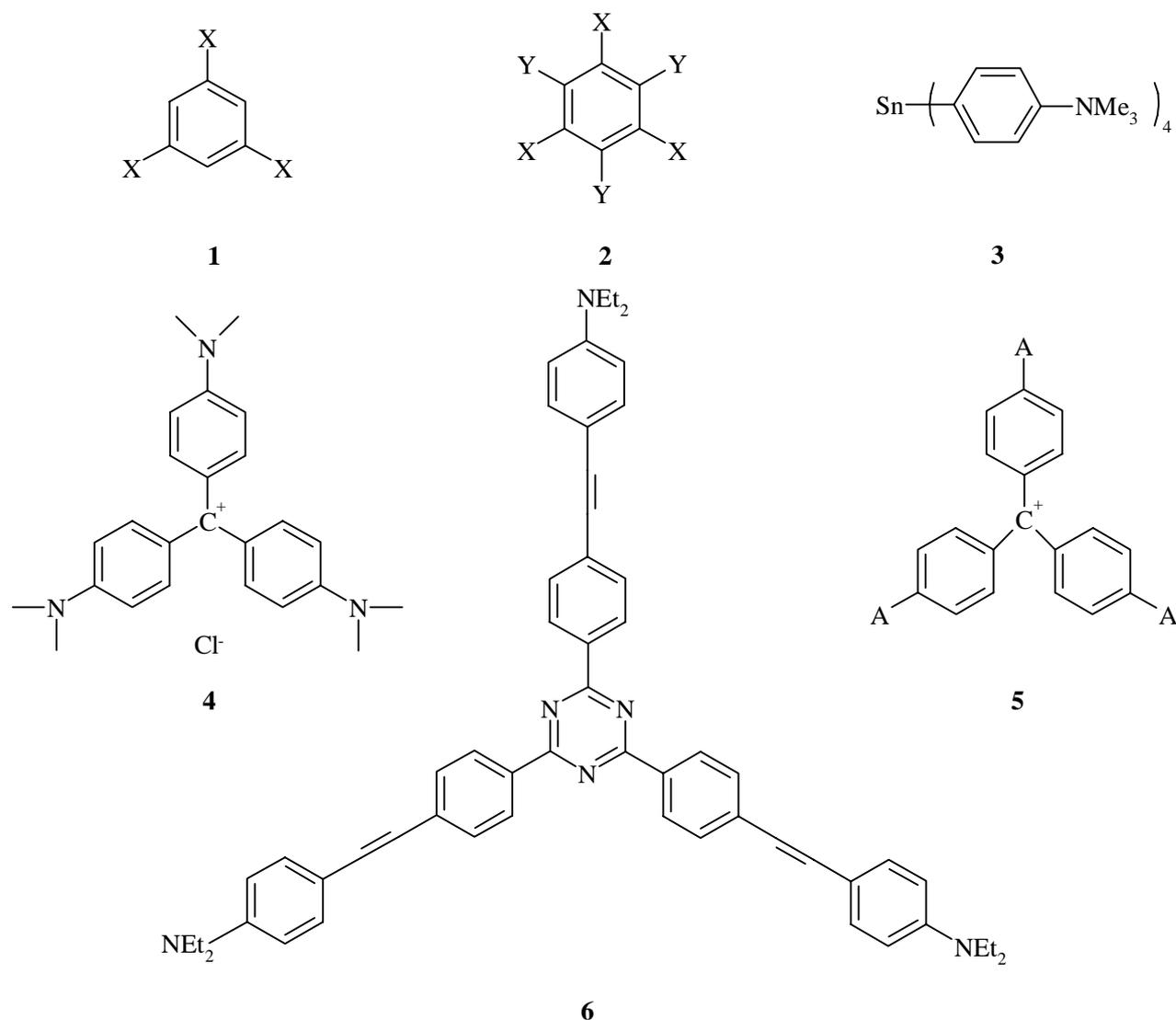


Schéma 3 : Exemples de molécules octupolaires

Les molécules de type **1** sont des dérivés du TATB : des benzènes substitués en 1,3,5 par des groupes donneurs ⁴⁷(X = OH, Me, OMe) ou bien des benzènes substitués en 1,3,5 par des groupes accepteurs (X = Br, Cl) tandis que des entités fortement conjuguées à savoir des benzènes substitués en 1, 3 et 5 par des accepteurs et en 2, 4 et 6 par des donneurs constituent les molécules de type **2**^{48, 49}. Des molécules tétraédriques du type **3** sont aussi octupolaires⁵⁰. Un autre type d'architecture formé d'un atome central électrodonneur ou électroaccepteur, relié respectivement à trois substituants électrodonneurs ou électroaccepteurs par l'intermédiaire d'entités conjuguées constitue la famille du cristal violet **4**. Dans cette famille, des exemples de molécules possédant des groupements thiényles, bithiényles,^{51,52} pyrazyles substitués ^{52- 54} sont mentionnés ainsi que des modèles portant des groupements donneurs ou accepteurs : ils illustrent les modèles de type **5** et **6**.

Ces molécules ont considérablement retenu notre intérêt pour le développement de notre travail. En effet, la chimie organique offre peu d'exemples de distribution octupolaire tridimensionnelle : on rencontre peu de modèles possédant huit charges, régulièrement alternées selon leur signe, aux huit sommets d'un cube. Toutefois cette distribution équivaut à un ensemble de quatre charges de même signe situées aux sommets d'un tétraèdre associé à une charge de signe contraire et quatre fois supérieure située au centre de gravité de ce même tétraèdre. De par leur géométrie, toutes les molécules tétraédriques possèdent une non-linéarité optique quadratique : dans le cas de molécules telles que CCl_4 ou CH_4 , l'absence d'hyperpolarisabilité est directement corrélée à l'absence de groupements conjugués ou polarisables sur l'atome central. L'introduction d'un atome central lourd riche en électrons tel que l'étain a permis d'atteindre des hyperpolarisabilités élevées⁵⁰. En prenant en compte les résultats obtenus sur certains complexes du ruthénium tris-bipyridine, qui s'organisent sous forme d'hélice à trois pales autour de l'atome de ruthénium, on montre que l'hyperpolarisabilité globale est très supérieure à la somme des hyperpolarisabilités des trois ligands disposés selon la même géométrie mais sans atome central. Ces hyperpolarisabilités « géantes » résultent d'un transfert de charge entre les ligands et le métal⁵⁵.

La structure particulière de ces octupôles leur confère des avantages spécifiques en particulier liés au transfert de charge qui peut être bi- ou tridimensionnel : en conséquence, un précurseur présentant une forte contribution octupolaire pourra interagir efficacement avec une onde polarisée dans n'importe quelle direction et permettra d'élaborer des matériaux dont la réponse électrooptique est indépendante de la polarisation.⁵⁶

Ces molécules octupolaires présentent de nombreux autres avantages⁵⁷ comme par exemple :

- la possibilité d'obtenir des cristaux non centrosymétriques et de diminuer l'agrégation possible du fait de l'absence de moment dipolaire.
- la possibilité d'obtenir un meilleur compromis transparence-efficacité comparé à celui des molécules linéaires, en synthétisant les dérivés octupolaires⁵⁸.

5.2. Hyperpolarisabilité cubique

Les caractères structuraux les plus favorables à une grande hyperpolarisabilité cubique (γ) restent à définir, mais expérimentalement, les composés à forte délocalisation électronique conduisent à des valeurs de γ élevées.

Ainsi, l'attention ne s'est portée actuellement que sur l'étude de systèmes tels que les polyacétylènes^{59, 60}, les polydiacétylènes⁶¹, les polyènes^{62, 60}, les α,ω -diphénylpolyènes⁶⁰, les polythiophènes^{63, 60}, ou encore les poly(vinylthiophènes)⁶⁴. Il a été montré qu'une augmentation de γ était observée lorsque le nombre d'unités monomériques augmentait. Cependant une saturation a été prédite pour $n=15-20$ pour l'hyperpolarisabilité cubique des polyènes³¹ et $n=9$ pour le polythiophène⁶⁵. D'autres études plus récentes ont porté sur des composés dendritiques du ruthénium⁶⁶.

Les études d'optique non linéaire ont été réalisées essentiellement à l'état fondamental. Or Garito et coll.^{67, 68} ont montré qu'il était possible d'obtenir des $\chi^{(3)}$ très élevées en peuplant l'état excité de polyènes conjugués. Rullière et coll.⁶⁹ ont également mis en évidence des $\chi^{(3)}$ très forts au sein de séries diphényl-polyènes. Au cours de travaux récemment réalisés au Laboratoire, il a également été obtenu d'assez bons résultats avec des composés qui alternent des unités thiophéniques et siliciées. Ces résultats ont montré que l'introduction d'un atome de silicium entraînait une bonne transparence par diminution de la conjugaison et présentait des propriétés ONL au troisième ordre relativement intéressantes à l'état excité³⁹ : il est en effet possible, lorsque la molécule est à l'état excité, d'accéder à des états où la délocalisation électronique est plus grande.

6. Choix des molécules

A l'examen de la littérature, le développement de nouveaux modèles intéressants pour l'optique non linéaire devait s'articuler autour de modèles octupolaires. Compte tenu des performances des modèles à géométrie tétraédrique associant un hétéroélément ou un métal de transition comme atome central, des récents travaux de Lambert et coll.⁵⁰ sur des octupôles stannylés, de la géométrie tétraédrique de l'hétéroélément silicium et des précédents travaux de l'équipe sur des oligomères thiénylènes-silanylènes³⁹, nous avons mis à profit l'expertise du Laboratoire en chimie organique du silicium pour synthétiser des octupôles siliciés. Nous avons cherché à greffer, autour d'un atome de silicium central servant d'espaceur pseudo-

conjugué (compromis activité/transparence), des segments, d'une part, les plus conjugués possibles à partir d'unités thiophéniques pour avoir une valeur de γ élevée et, d'autre part, les plus polarisés possibles pour obtenir une valeur de β significative. En effet, comme nous l'avons déjà vu, les polythiophènes sont très souvent cités dans la littérature pour leurs propriétés ONL^{22-25, 63}. Cependant lorsqu'on augmente le nombre de thiophènes, l'absorption est fortement déplacée vers les grandes longueurs d'ondes. Pour diminuer ce phénomène, l'insertion d'un espaceur silicié permettra de gagner en transparence,³²⁻³⁹ sans que théoriquement les propriétés ne soient trop diminuées.

L'unité thiophénique a été choisie car elle a donné, par ailleurs, de bons résultats : elle conduit souvent à de meilleurs β et γ que ceux obtenus avec des phényles. Les bonnes performances des thiophènes par rapport aux benzènes peuvent être attribuées à une énergie de résonance aromatique modérée du thiophène, ce qui permet une meilleure délocalisation des électrons π sur la molécule^{18, 19, 70-73} également responsable d'un déplacement des absorptions vers le rouge¹⁸ quand la conjugaison augmente.

Nous avons alors envisagé, pour la synthèse de nos produits, une approche comparable à celle de Wu et coll.⁷⁴, qui ont synthétisé des molécules possédant des segments spirobithiophéniques conjugués avec un atome de silicium central et perpendiculaires à des oligomères conjugués. Pour mener à bien leur synthèse, ils ont utilisé des halogènes terminaux afin de permettre, par la suite, l'allongement des chaînes par des couplages aryle-aryle.

Pour nos modèles, nous avons donc choisi de travailler, dans un premier temps, à la synthèse de molécules à symétrie trigonale comportant un seul fragment thiophénique dans chacune des trois directions, ainsi qu'un groupement alkyle ou aryle comme quatrième substituant du silicium central, cela afin d'avoir des édifices plus stables. Des couplages de type aryle-aryle devraient alors permettre d'accroître la conjugaison de chacun des substituants et de polariser les systèmes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, 7, 118.
- 2 G. F. Lipscomb, A. F. Garito, R. S. Narang, *J. Chem. Phys.* , **1981**, 75, 1509.
- 3 M. Blanchard-Desce, *La Recherche*, **1994**, 25, 580.
- 4 I. Ledoux, *Optoélectronique Moléculaire, Observatoire Français des techniques Avancées*, Masson, Paris-Milan-Barcelone-Bonn, **1993**, p.85
- 5 J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* , **1977**, 66, 2664.
- 6 D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690.
- 7 S. J. Lalama, A. F. Garito, *Phys. Rev. A*, **1979**, 20(3), 1179.
- 8 V. Alain, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, *Chem. Comm.*, **2000**, 353-354.
- 9 J. L. Oudar, H. Le Person, *Opt. Commun.*, **1975**, 15, 258.
- 10 L. T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 10631.
- 11 J. J. La Clair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38(20), 3045.
- 12 T. Toury, J. Zyss, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 5692-5703.
- 13 M. Blanchard-Desce, J-M. Lehn, M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, G. Piucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *Nonlinear Opt.*, **1995**, 10, 23.
- 14 I. Ledoux, J. Zyss, A. Jutand, C. Amatore, *Chem. Phys.* , **1991**, 150, 117.
- 15 E. M. Breitung, C-F. Shu, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1154-1160.
- 16 J. Santos, E. A. Mintz, O. Zehnder, C. Bosshard, X. R. Bu, P. Günter, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 805-808.
- 17 X. Wu, J. Wu, Y. Liu, A. K-Y. Jen, *Chem. Comm.*, **1999**, 2391-2392.
- 18 T. J. J. Muller, J. P. Robert, E. Schmalzin, C. Brauchle, K. Meerholz, *Organic Lett.*, 2000, 2(16), 2419-2422.
- 19 J-M. Raimondo, P. Blanchard, P. Frère, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, R. Hierle, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1507-1510.
- 20 J. X. Zhang, P. Dubois, R. Jérôme, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1997**, 1209.
- 21 L. R. Dalton, W. H. Steier, B. H. Robienson, C. Zhang, A. Ren, S. Garner, A. Chen, T. Londergan, L. Irwin, B. Carlson, L. Fifield, G. Phelan, C. Kincaid, J. Amend, A. Jen, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1905-1920.
- 22 C. Branger, M. Lequan, R-M. Lequan, M. Barzoukas, A. Fort, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6(4), 555-558.

-
- 23 A. Devasagayaraj, J. M. Tour, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6425-6430.
- 24 C. Cai, I. Liakatas, M-S. Wong, M. Bosch, C. Bosshard, P. Gunter, S. Concilio, N. Tirelli, U. W. Suter, *Organic Letters*, **1999**, 1(11), 1847-1849.
- 25 A. Seed, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5(4), 653-661.
- 26 O-K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J-M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2227-2232.
- 27 N. Lemaître, A-J. Attias, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1420-1427.
- 28 H. K. Sharma, K. H. Pannell, I. Ledoux, J. Zyss, A. Ceccanti, P. Zanello, *Organometallics*, **2000**, 19, 770-774.
- 29 M. Malaun, Z. R. Reeves, R. L. Paul, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, I. Asselberghs, K. Clays, A. Persoons, *Chem. Commun.*, **2001**, 49-50.
- 30 M. S. Wong, J-F. Nicoud, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35(33), 6113.
- 31 D. N. Beratan, J. N. Onuchic, J. W. Perry, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2696.
- 32 G. Mignani, A. Krämer, G. Pucetti, I. Ledoux, G. Soula, J. Zyss, R. Meyrueix, *Organometallics*, **1990**, 9, 2640-2643.
- 33 G. Mignani, A. Krämer, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, G. Soula, *Organometallics*, **1991**, 10, 3656-3659.
- 34 G. Mignani, M. Barzoukas, J. Zyss, G. Soula, F. Balegroune, D. Grandjean, D. Josse, *Organometallics*, **1991**, 10, 3660-3668.
- 35 J. O. Morley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87(18), 3015-3019.
- 36 D. Hissink, P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 454, 25-34.
- 37 C. A. van Walree, H. Kooijmann, A. L. Spek, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 35.
- 38 P. F. van Hutten, G. Hadziioannou, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 85.
- 39 C. Moreau, F. Serein-Spirau, J-F. Letard, R. Lapouyade, G. jonusauskas, C. Rullière, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102(9), 1487.
- 40 J. Zyss, *Nonlinear Opt.*, **1991**, 101, 3660.
- 41 I. Ledoux, J. Zyss, J. S. Siegel, J. Brienne, J-M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 172, 440.
- 42 M. Joffre, D. Yaron, R. J. Silbey, J. Zyss, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 5607.
- 43 J-L. Brédas, F. Meyers, B. M. Pierce, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 4928.
- 44 T. Verbiest, K. Clays, A. Persoons, F. Meyers, J-L. Brédas, *Opt. Lett.*, 1993, 18, 525.
- 45 J. Zyss, T. Chauvan, C. Dhenaut, I. Ledoux, *Chem. Phys.*, **1993**, 177, 281.
- 46 J. Zyss, C. Dhenaut, T. Chauvan, I. Ledoux, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 206, 409.

-
- 47 J. Brunel, I. Ledoux, J. Zyss, M. Blanchard-Desce, *Chem. Commun.*, **2001**, 923-924.
- 48 J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, Inc, **1994**.
- 49 J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39(8), 1436.
- 50 C. Lambert, E. Schmälzlin, K. Meerholz, C. Bräuchle, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 512.
- 51 F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, *Adv. Mater.* , **1998**, 10(13), 1013.
- 52 S. Brasselet, F. Cherioux, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1915-1920.
- 53 F. Cherioux, P. Audebert, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1984-1989.
- 54 F. Cherioux, H. Maillotte, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Commun.*, **1999**, 2083-2084.
- 55 C. Dhenault et al., *Nature*, **1995**, 374,339.
- 56 I. Ledoux, R. Pinsard-Levenso, J. Zyss *L'écho des RECHERCHES*, **1995**, 162, 35-40.
- 57 J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 77.
- 58 M. Blanchard-Desce, J-B. Baudin, O. Ruel, L. Jullien, S. Brasselet, J. Zyss, *Opt. Mater.*, **1998**, 9, 276.
- 59 F. Krausz, E. Winter, G. Leising, *Phys. Rev. B.*, **1989**, 39, 3701.
- 60 M. Schulz, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 452-459.
- 61 J. M. Nunzi, D. Grec, *J. Appl. Phys.*, **1987**, 62, 2198.
- 62 G. Pucetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J-M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 9835.
- 63 T. Wada, L. Whang, D. Fichou, H. Higushi, J. Ojima, H. Sasabe, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1994**, 255, 49.
- 64 T. Geisler, J. C. Petersen, T. Bjornholm, E. Fisher, J. Larsen, C. Dehu, J-L. Brédas, G. V. Tormos, P. N. Nugara, M. P. Cava, R. M. Metzger, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 10102.
- 65 M-T. Zhao, P. B. Singh, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 5335.
- 66 A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics*, **1999**, 18(25), 5195.
- 67 Q. Z. Zhou, J. R. Heflin, K. Y. Wong, O. Zamani-Khamari, A. F. Garito, *Phys. Rev. A.*, **1991**, 43, 1673.
- 68 D. C. Rodenberger, J. R. Heflin, A. F. Garito, *Nature*, **1992**, 359, 309.
- 69 J. Oberlé, G. Jonusauskas, E. Abraham, C. Rullière, *Opt. Commun.*, **1996**, 124.
- 70 N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 6.
- 71 A. K-J. Jen, P. R. Varanasi, K.Y. Wong, K. J. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 90.

72 M. S. Wong, U. Meier, F. Pan, V. Gramlich, C. Bosshard, P. Günter, *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 416.

73 P. Boldt, G. Bourhill, C. Braüchle, Y. Jim, R. Kammler, C. Müller, J. Rase, J. Wichern, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 793.

74 R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6906-6921.

Partie 2 : Préparation de modèles siliciés de type octupolaire.

Electrosynthèse organique

Partie 2 : Préparation de modèles siliciés de type octupolaire. Electrosynthèse organique

A) Quelques rappels sur l'électrosynthèse

1. Généralités

1.1. Réactions d'électrosynthèse envisageables

Les composés organiques susceptibles de donner lieu à des réactions de réduction ou d'oxydation, peuvent se prêter a priori à un traitement électrochimique. Il suffit pour cela de remplacer les réactifs d'oxydo-réduction classiques par des électrodes capables de céder (cathode) ou de retirer (anode) des électrons au substrat à transformer. Il y a tout d'abord formation d'un radical cation, puis d'un cation (oxydation) ou d'un radical anion, puis d'un anion (réduction) ^{1, 2}. Une étape chimique suit le plus souvent l'étape électrochimique, conférant à la méthode un domaine d'application très vaste. L'électrochimie prend donc aujourd'hui une place importante en synthèse organique, après avoir été longtemps considérée comme une branche exotique de la chimie organique ³⁻⁷.

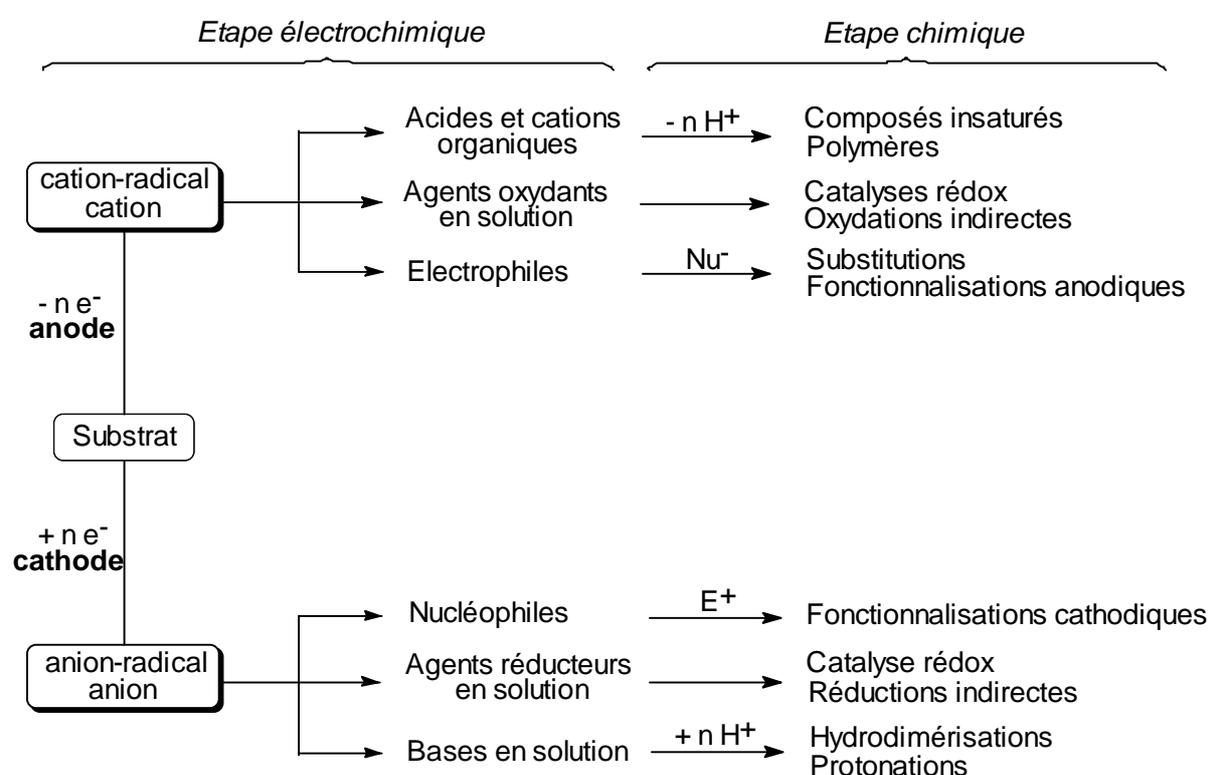


Figure 1 : Réactions d'oxydo-réduction en chimie organique ⁸.

1.2. Méthodes d'électrolyse préparative

Les réactions électrochimiques étant cinétiquement contrôlées, la prévision des réactions s'établit sur la base des courbes de polarisation $i = f(E)$, l'intensité étant directement proportionnelle à la vitesse de réaction.

Deux méthodes de pilotage de l'électrolyse sont envisageables :

- l'électrolyse à potentiel imposé
- l'électrolyse à intensité imposée

Pour illustrer les deux méthodes, nous prendrons l'exemple d'un composé donnant deux étapes successives de réduction à la cathode. Pour simplifier, l'oxydation anodique concernera une substance (solvant ou anode consommable) sans palier de diffusion et inerte par rapport au substrat et aux espèces électroengendrées. Cette oxydation constituera une limite du "domaine d'électroactivité" du milieu.

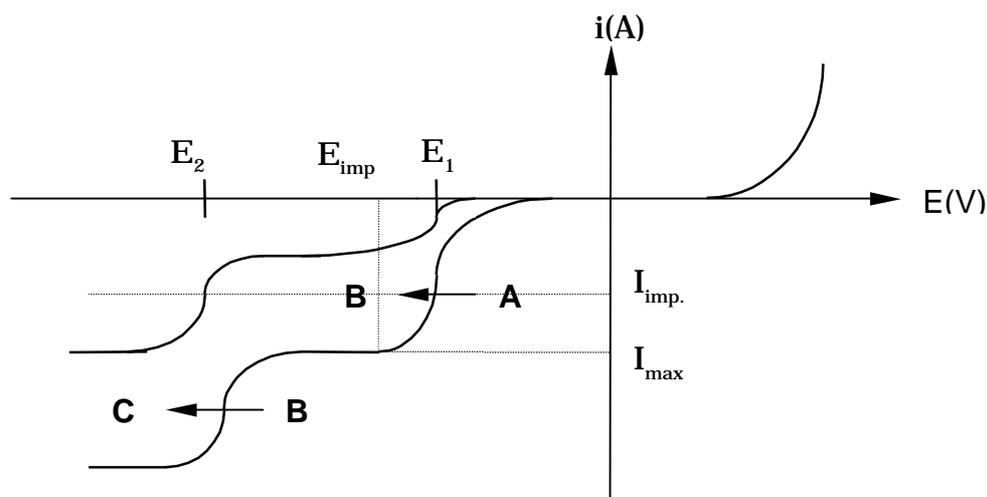


Figure 2 : Courbes de polarisation.

1.2.1. Electrolyse à potentiel imposé

Le fait d'imposer E permet d'obtenir une réaction parfaitement sélective. En effet, au potentiel E_{imp} (Figure 2), seule la réaction $A \rightarrow B$ est possible. L'intensité est limitée à I_{max} , proportionnelle à la concentration en substrat réductible. Mais celle-ci diminuant au fur et à mesure que la réaction avance, l'intensité et la vitesse de réaction font de même.

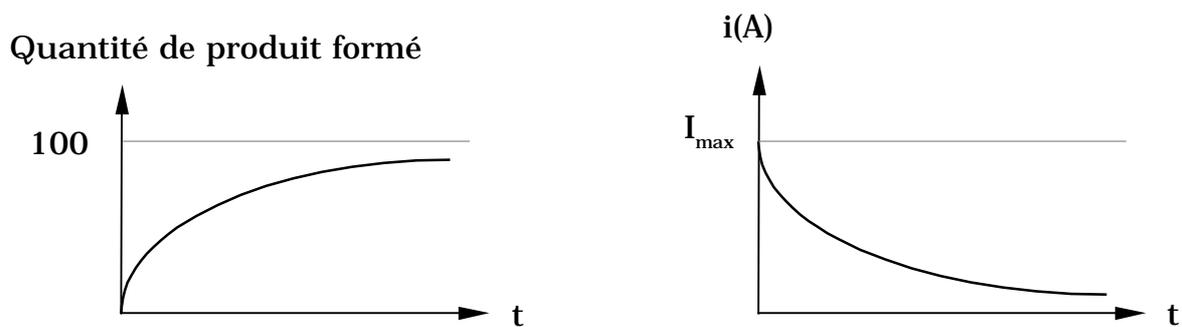


Figure 3 : Variations de la quantité de produit formé et de l'intensité en fonction du temps à potentiel imposé.

Le fait de travailler à E_{imp} permet d'obtenir une bonne sélectivité, mais nécessite toutefois l'utilisation d'un montage potentiostatique à trois électrodes (auxiliaire, travail, référence) et exige donc un équipement coûteux difficilement transposable à l'échelle industrielle. D'autre part, la vitesse de réaction devenant faible en fin d'électrolyse, il est donc difficile d'atteindre un taux de transformation de 100% (**Figure 3**).

1.2.2. Electrolyse à intensité imposée

Lorsque l'intensité est fixée, c'est la réduction du substrat le plus facilement réductible, ici A, (\rightarrow B) qui définit le potentiel de l'électrode de travail E_1 . Cela est vérifié tant que le palier de diffusion du substrat est supérieur à I_{imp} (en valeur absolue). Cependant, en fin de réaction lorsque le palier de diffusion devient inférieur à I_{imp} , le potentiel atteint celui de la réaction de réduction suivante (E_2). Il y a alors perte de sélectivité en fin de réaction (**Figure 4**).

A intensité constante, la vitesse de réaction est constante et la réaction est sélective tant que $I_{max} > I_{imp}$ (à condition que E_1 et E_2 soient suffisamment différents : $\Delta E =$ de 100 à 200 mV au moins), ce qui permet une électrolyse plus rapide que celle qui aurait lieu à potentiel imposé.

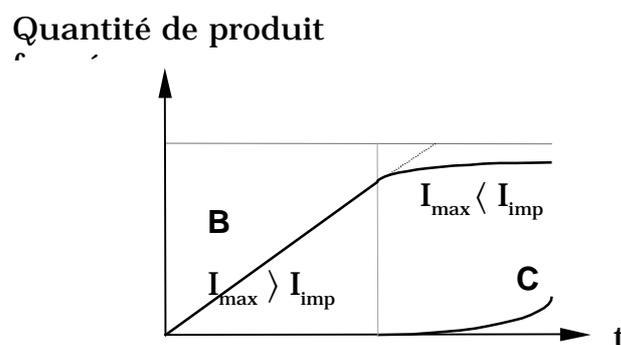


Figure 4 : Variation de la quantité de produit formé en fonction du temps à I_{imp} .

A intensité constante, le montage est simplifié et moins onéreux puisqu'une simple alimentation, stabilisée et régulée, en courant continu, suffit pour effectuer les réactions. C'est donc cette option que nous avons retenue. De plus elle possède l'avantage de pouvoir être transposable à l'échelle industrielle ³.

2. Méthode d'électrosynthèse choisie

Il faut remonter aux années 80, pour voir apparaître les premières silylations électrochimiques de composés aromatiques, par réduction cathodique de dérivés halogénés organiques en présence d'un agent de silylation ⁹ : les réactions étaient le plus souvent réalisées en mode intensiostatique dans des cellules mono ou double compartiment en utilisant des électrodes variées telles que, par exemple :

- électrode de platine ^{10, 11}
- électrode en carbure de silicium ¹²

Les premières applications de la technique à anode consommable ont été menées par Silvestri ¹³, qui opérait essentiellement à potentiel contrôlé. A partir de 1984, l'électrosynthèse à anode soluble en mode intensiostatique dans des cellules monocompartiment, sous l'impulsion de J. Périchon, a pris une toute autre dimension, notamment par ses nombreuses applications en synthèse ¹⁴⁻¹⁷, mais aussi du fait de son faible coût de mise en oeuvre.

L'application de la technique à anode soluble à intensité imposée en série siliciée a débuté au Laboratoire en 1985, et a porté essentiellement jusqu'à maintenant sur la création de liaisons C-Si ^{18-20, 10} et Si-Si ^{21-23, 11}. Ces liaisons sont réalisées par couplage d'un substrat halogéné Z-X avec un chlorosilane comme électrophile. Le schéma réactionnel est le suivant :

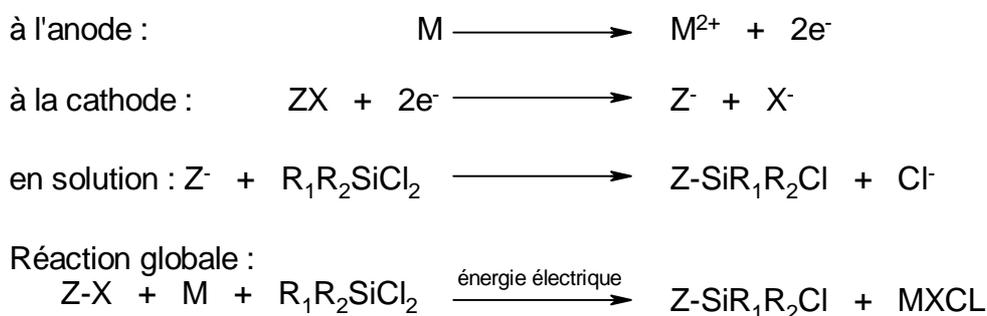


Schéma 1 : Accès à des arylchlorosilanes par électrosynthèse.

Lorsque ZX est un halogénure d'alkyle ou d'aryle, on crée une liaison carbone-silicium et lorsque ZX est un chlorosilane, on crée une liaison silicium-silicium. Le métal de l'anode consommable est généralement l'aluminium, le magnésium ou le zinc.

L'électrolyse se fait en général, en solution dans un mélange solvant polaire/co-solvant complexant contenant un peu d'électrolyte support (voir ci-après). Le DMF ($\epsilon = 37$, nombre donneur selon Gutmann ²⁴ ND = 26,6), en général bon solvant d'électrosynthèse, est ici peu mis en jeu en raison de sa réactivité avec les chlorosilanes. On utilisera plutôt le THF, qui est peu dissociant donc peu conducteur ($\epsilon = 8$, ND = 20), que l'on associera à un co-solvant beaucoup plus dissociant et complexant tel que l'HMPT ($\epsilon = 30$, ND = 38,8) ou, en vue d'applications industrielles, la diméthylpropylèneurée (DMPU) ou la tris (2,6-dioxaheptyl) amine (TDA-1).

Cette méthode nous est donc apparue bien adaptée aux objectifs fixés. En effet :

- elle est applicable lorsque le substrat peut subir une réduction, ce qui est le cas.
- elle met en jeu une **cellule à compartiment unique** (cf schéma de la cellule en annexe 1), ce qui permet de s'affranchir des problèmes rencontrés lors de l'utilisation de diaphragmes séparant les domaines anodique et cathodique (chute ohmique, problème de diffusion, incompatibilité des membranes échangeuses d'ions avec les solvants organiques).
- elle permet **la compatibilité de la réaction anodique avec la production cathodique de nucléophile**. L'oxydation d'une anode en métal électropositif (tel que l'aluminium, le magnésium ou le zinc) évite l'oxydation éventuelle de nucléophiles formés, et en particulier, d'ions halogénures en dihalogène donc les réactions d'halogénéation indésirables en solution.
- elle permet la **formation d'électrolyte support MX_n dans le milieu** (par exemple $AlCl_3$) provenant de l'oxydation du métal : cela autorise à n'utiliser au départ qu'une faible quantité d'électrolyte support ($0,05$ à $5 \cdot 10^{-3}$ M), nécessaire pour initier la conduction dans le milieu réactionnel.
- elle permet de **s'affranchir de l'utilisation de métaux alcalins ou divisés** plus traditionnellement utilisés, et d'opérer à température ambiante.
- elle permet, dans certains cas, d'atteindre une **sélectivité supérieure à celle de la chimie organique classique**.

3. Paramètres quantitatifs de l'électrosynthèse à anode soluble et à intensité imposée

3.1. Contrôle de la quantité d'électricité par le temps d'électrolyse

La quantité d'électricité théorique Q , à intensité imposée (i), à fournir au substrat à électrolyser est calculée en appliquant la loi de Faraday.

$$Q = n F \frac{m}{M} = it$$

m : masse de substrat à électrolyser
 M : masse molaire du substrat
 n : nombre de moles d'électrons nécessaires pour réduire une mole de substrat
 F = constante de Faraday = 96500 C

3.2. Densité de courant

L'intensité est proportionnelle à la surface des électrodes, et il vaut mieux considérer en fait la densité de courant j (A/dm^2).

L'évaluation de la surface totale d'une cathode grillagée est donnée par la formule ²⁵.

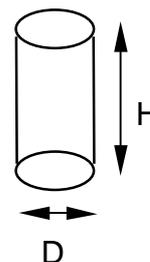
$$S = 2\pi ndDH (\pi \cdot nd)$$

où n : nombre de fils par unité de longueur

d : diamètre des fils

D : diamètre de la cathode

H : hauteur d'immersion de la



B) Résultats

1. Etudes précédentes au laboratoire et objectifs

1.1. Etudes précédentes au Laboratoire

Les conditions opératoires d'électrosynthèse nécessitent une certaine précision. A ce titre, avant d'étudier des modèles plus complexes, il est important de regarder les diverses études menées au laboratoire sur la triméthylsilylation, la diméthylsilylation ainsi que de façon plus générale, la diorganosilylation de mono- et polyhalogénothiophènes, par la technique à anode consommable ²⁵⁻²⁹.

Ces études avaient été motivées par le fait que les dérivés difonctionnels du type bis(2-thiényl)silanes et bis(2-bromothiényl)silanes sont des précurseurs clés dans la synthèse de poly[2,5-(silanylène)-thiophène]s. En effet ces oligomères sont eux-mêmes précurseurs, par électropolymérisation oxydante, de films polythiophènes recherchés pour leurs propriétés conductrices et leur activité en ONL.

Ces études avaient montré la sélectivité et l'efficacité de la méthode par rapport à la voie chimique.

1.1.1. Triméthylsilylation ^{25, 26}

La monotriméthylsilylation des mono-, di- et tétrahalogénothiophènes s'est toujours montrée très sélective (Rdt CPG : 75-95 %, isolé 60-88 %) pour les dérivés bromés (X = Br) et même chlorés (X = Cl), non étudiés en général par voie chimique sauf dans le cas du tétrachlorothiophène (**Schéma 2**). La disilylation des dérivés dihalogénés correspondants et la trisilylation des dérivés tétrahalogénés ont également été réalisées avec une sélectivité remarquable (Rdt CPG : 90-98 %, isolé 75-84 %).

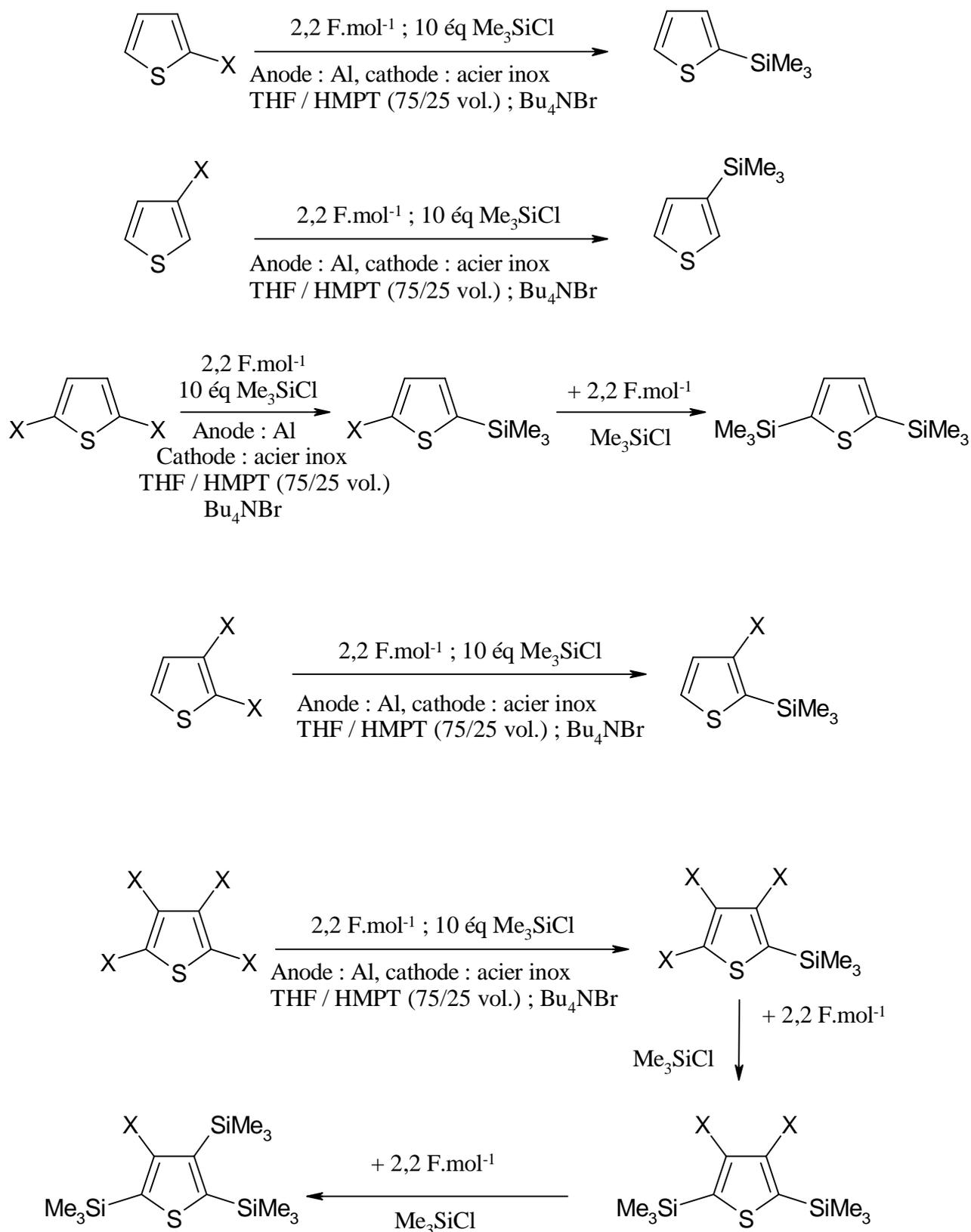


Schéma 2 : Mono-, bis- et tris-triméthylsilylation d'halogénothiophènes, X = Cl, Br.

Cette voie électrochimique s'est avérée compétitive vis à vis des méthodes chimiques existantes. La voie organomagnésienne ne conduit qu'à la mono- et à la disilylation, avec des rendements généralement moyens ²⁶. Les composés organolithiens (BuLi ou tBuLi) donnent les mono-, di- et trisilylations avec de bons rendements, mais nécessitent l'utilisation de basses températures (-70 à -80°C). Le diisopropylamide de lithium (LDA) réagit bien avec les liaisons C-H, mais par exemple sur un dibromothiophène, la réaction est peu sélective et a lieu sur les deux types de liaisons C-H et C-Br provoquant des isomérisations appelées « danse des halogènes » ^{26, 30}.

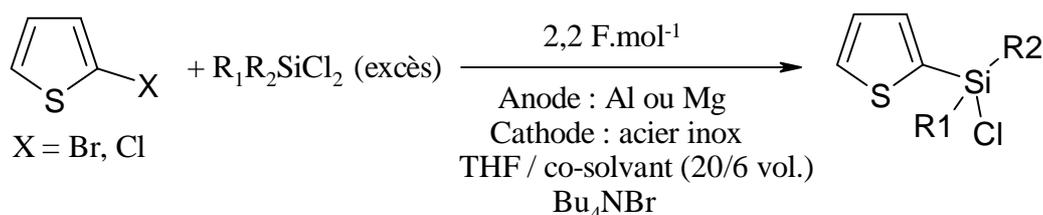
1.1.2. Diorganosilylation

1.1.2.1. Cas des 2-halogénothiophènes (X = Br, Cl) ^{27, 29}

Dans ce cas, après passage de 2,2 F.mol⁻¹, le produit de couplage avec un dichlorodiorganosilane dépend essentiellement du rapport molaire des réactifs.

a) En engageant un excès de dichlorosilane par rapport au substrat :

Le rapport 2-halothiophène sur R₁R₂SiCl₂ étant égal à 1/20 (mol), l'halogénothiophène est réduit, une seule liaison Si-Cl du dichlorosilane est mise en jeu en tant qu'électrophile; on obtient alors un chlorosilane avec un excellent rendement (**Schéma 3**) :



co-solvant = HMPT : R₁, R₂ = Me, Me ; X = Br : 88 % ; X = Cl : 85 % (isolé)

R₁, R₂ = Me, Ph ; X = Br : 64 % ; X = Cl : 63 % (isolé)

co-solvant = DMPU : R₁, R₂ = Me, Me ; X = Br : 81 %

co-solvant = TDA-1 ; R₁, R₂ = Me, Me ; X = Br : 76 %

Schéma 3 : Couplage entre un halogénothiophène et un dichlorosilane en excès.

b) En engageant un rapport molaire stoechiométrique substrat/ chlorosilane : 2/1

Les deux liaisons Si-Cl du dichlorosilane sont alors successivement mises en jeu et on obtient le produit de dicouplage attendu avec un bon rendement, lorsqu'on utilise une anode en magnésium (**Schéma 4**) :

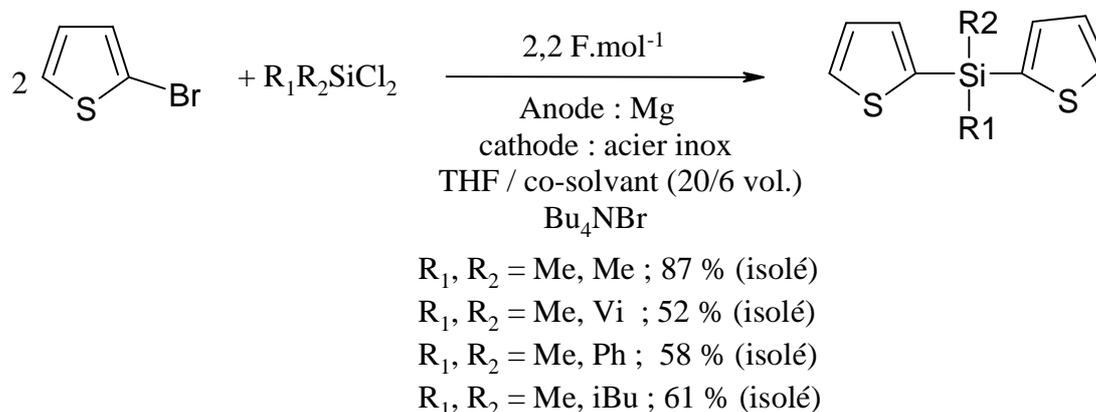


Schéma 4 : Couplage entre un halogénothiophène et un dichlorosilane, rapport 2/1.

Ce résultat est équivalent, sinon meilleur (87 %), que celui qu'on obtient par voie chimique classique qui opère par couplage du diméthylchlorosilane avec le monolithiothiophène : le rendement est de 50 à 60 %²⁷ en raison de la formation secondaire de dilithiothiophène et donc de thiophènes disubstitués.

1.1.2.2. Cas des 2,5-dihalogénothiophènes^{27, 28}

Dans ce cas, les proportions molaires des réactifs jouent encore un rôle capital, mais d'autres facteurs tels que la nature de la cathode et la densité de courant se sont avérés modifier considérablement l'évolution de la réaction.

a) En engageant un excès de dichlorosilane par rapport au substrat :

Le rapport molaire 2,5-dibromothiophène sur $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$ étant égal à 1/20 (mol), le passage de $2,2 \text{ F.mol}^{-1}$ en utilisant une cathode en acier inox, conduit au produit de monocouplage avec un excellent rendement (88%) (**Schéma 5**). Si on poursuit l'électrolyse à $4,4 \text{ F.mol}^{-1}$, on obtient les 2,5-bis(diorganochlorosilyl)thiophènes avec une excellente sélectivité et de bons rendements (**Schéma 5**).

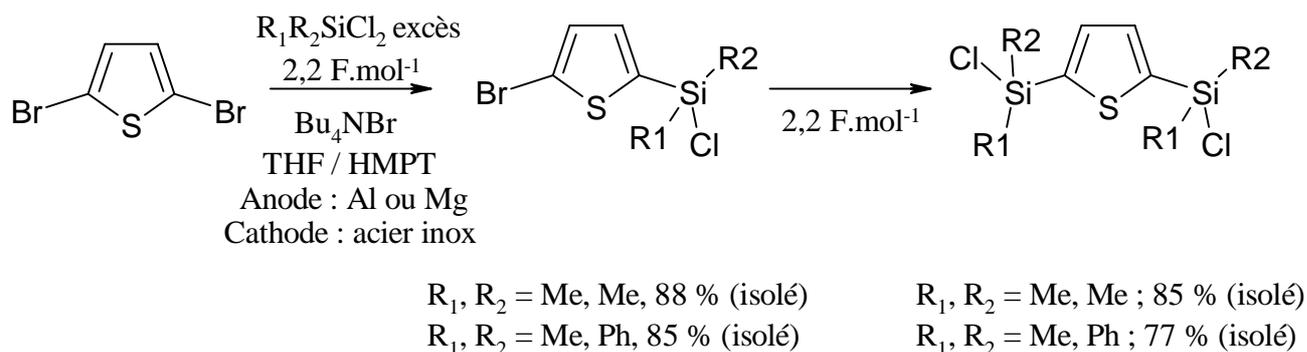


Schéma 5 : Couplage entre le dibromothiophène et un dichlorosilane en excès.

b) En engageant un rapport molaire stoechiométrique substrat/chlorosilane : 2/1

Les meilleurs résultats, pour $2,2 \text{ F.mol}^{-1}$, sont obtenus avec une anode de magnésium, mais la sélectivité des réactions dépend également de la densité de courant et de la nature de la cathode.

- sur cathode d'acier inox et avec la densité de courant habituelle de $j = 0,1 \text{ A.dm}^{-2}$, on obtient le produit de dicouplage mais avec une perte des deux atomes de brome (**Schéma 6**)

- si on diminue la densité de courant à $j = 0,01 \text{ A.dm}^{-2}$, en utilisant une grille d'acier inox de plus grande surface, les atomes de brome terminaux sont alors conservés.

- en revanche, si on utilise une cathode en tissu de carbone vitreux, on obtient un oligomère alterné à trois siliciums et quatre thiophènes.

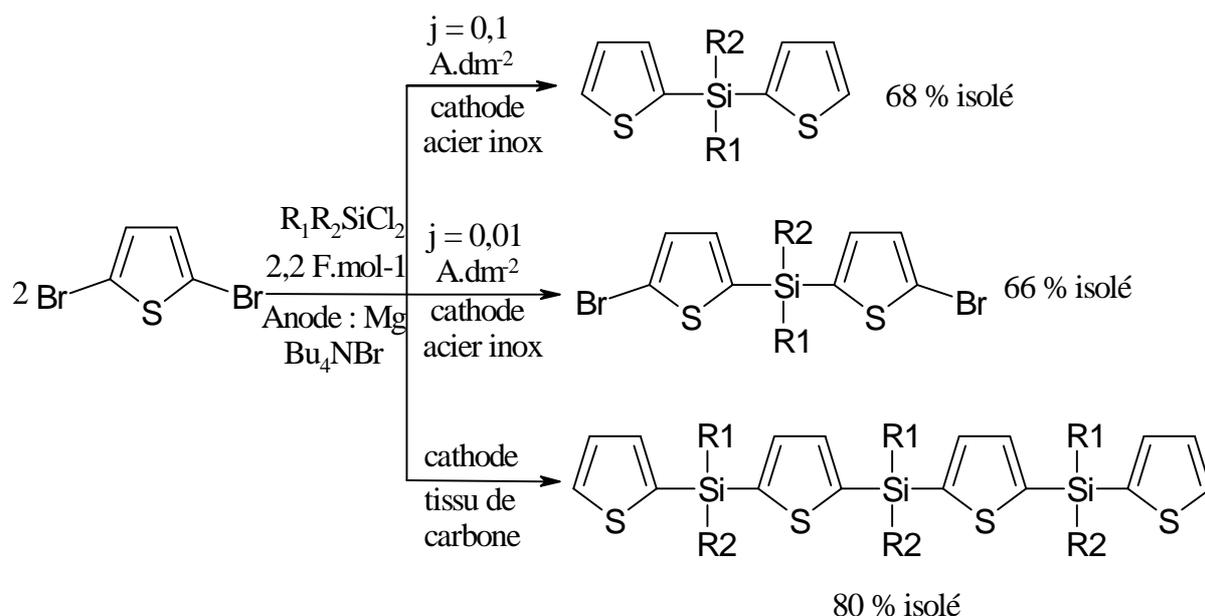
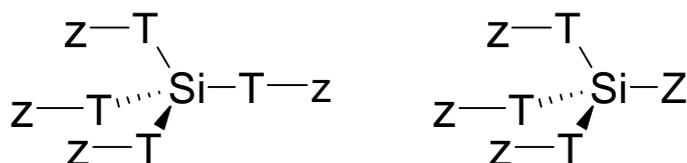


Schéma 6 : Couplage entre le dibromothiophène et un dichlorosilane : rapport 2/1.

Ces résultats ont donc mis en évidence une grande souplesse de la méthode.

1.2. Objectifs

Notre premier objectif a été l'élaboration de molécules tridimensionnelles possédant trois ou quatre cycles thiophéniques liés à un atome central de silicium, correspondant à des modèles octupolaires (molécules avec un centre de symétrie) ou de type octupolaire (molécules avec un axe de symétrie) et pouvant avoir des propriétés en optique non linéaire (ONL) (**Schéma 7**).



Z = H, Ar, Groupe Fonctionnel, ... T = 2,5-thiénylène
Z' = Ar, R, ...

Schéma 7 : Exemples de molécules octupolaires et de type octupolaire.

Compte-tenu de l'expérience du Laboratoire en électrosilylation des halogénothiophènes, nous nous sommes tout d'abord tournés vers la technique de l'anode consommable, car cette dernière, comme rapporté au paragraphe précédent, avait fait ses preuves lorsque les mono- et dichlorosilanes étaient utilisés comme électrophiles.

Les cibles visées nécessitent maintenant l'utilisation de nouveaux électrophiles siliciés tri- et tétrafonctionnels tels que, par exemple, Z-SiCl₃, Z-Si(OR)₃, SiCl₄, Si(OR)₄ qui n'avaient jamais été testés en série halogénothiophénique.

Au Laboratoire, seul le monocouplage de trichlorosilanes (utilisés en excès, 20 éq) avait été réalisé avec succès en série benzénique (bromobenzènes fonctionnels) pour conduire à des aryldichlorosilanes fonctionnels (**Schéma 8**)²⁹. Ce couplage n'avait cependant pu être réalisé qu'au moyen d'une catalyse redox au Ni(0) : (Ni(bipy)Br₂ + bipy en excès) car les potentiels de réduction des trichlorosilanes et substrats utilisés sont du même ordre de grandeur (cf. paragraphe suivant). En l'absence de catalyseur, c'est le trichlorosilane qui se réduisait et se condensait sur lui-même (c'est le meilleur électrophile) pour donner un polysilane tridimensionnel.

Cette méthode est particulièrement intéressante pour les bromo- (trifluorométhylbenzènes) dont les dérivés lithiens et de Grignard sont explosifs²⁹.

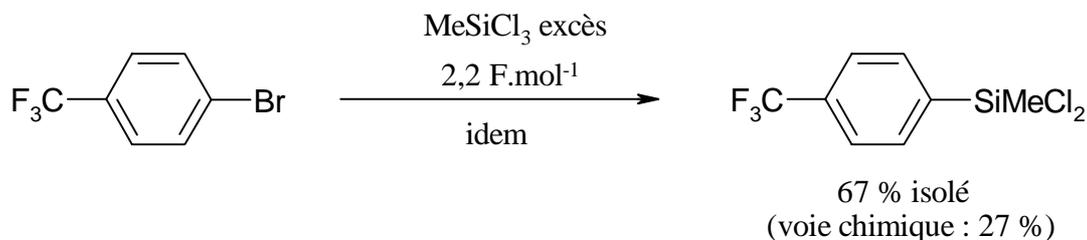
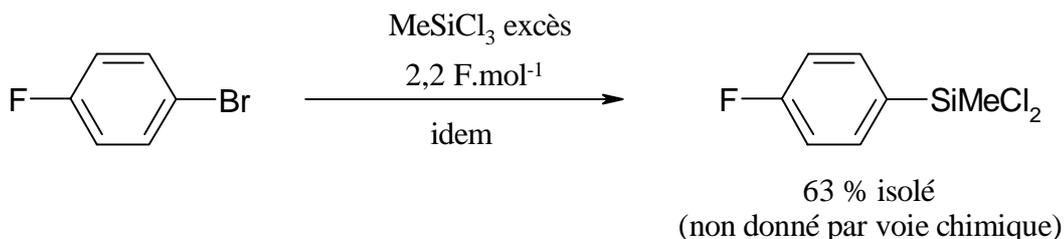
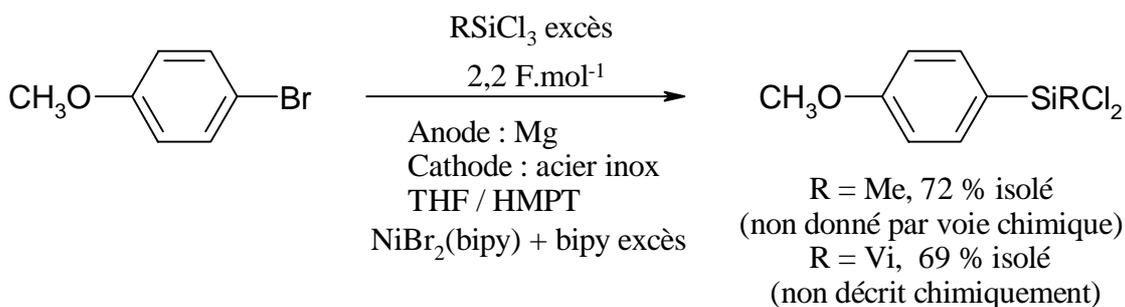
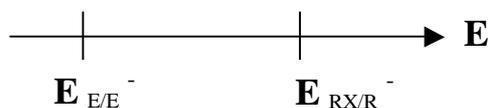


Schéma 8 : Couplage avec des bromobenzènes fonctionnels et un trichlorosilane en excès

2. Etude de l'électroréduction d'un 2-mono-halogénothiophène en présence de trichlorosilanes

Avant d'envisager la synthèse de molécules en étoile, il était nécessaire de maîtriser la réaction modèle de silylation d'un 2-monohalogénothiophène en présence de trichlorosilanes.

Pour pouvoir réaliser la réduction électrochimique à l'anode consommable des substrats choisis, il est indispensable que l'ordre des potentiels de réduction, entre le substrat (RX) et l'électrophile, soit respecté.



2.1. Remarque préliminaire : potentiels de réduction des chlorosilanes et des mono- et dihalogénothiophènes

Parmi les valeurs des potentiels de réduction des chlorosilanes trouvées dans la littérature, certaines sont erronées. En effet, la grande aptitude à l'hydrolyse de ces composés conduit à la formation de chlorure d'hydrogène dans le milieu responsable d'un pic de réduction entre -0,4 et 1,4 V/ECS¹² qui a souvent été attribué par erreur à la réduction de Me₃SiCl, par exemple³¹. Parmi les données rencontrées dans la littérature, nous avons retenu certaines valeurs de potentiel de réduction de chlorosilanes non aberrantes qui sont représentées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Potentiels de réduction de quelques chlorosilanes.

Chlorosilanes	Potentiel de réduction		Références
	V/ECS	Conditions	
Me ₂ SiCl ₂	-2,5	DME / Bu ₄ NBF ₄ sur Pt	32
PhMeSiCl ₂	-2,66	DME / Bu ₄ NBF ₄ sur Pt	32
Ph ₂ SiCl ₂	-2,5	CH ₃ CN sur C vitreux	33
Me ₃ SiCl	<-3	DME / Et ₄ NOTs sur Hg	34
	-3,3	THF / LiClO ₄ sur C vitreux	35

A la lecture de ce tableau, nous notons que la valeur du potentiel de réduction dépend, comme attendu, des conditions opératoires de mesure à savoir : solvant, électrode, sel de fond et vitesse de balayage. Pour ces raisons, la mesure par voltampérométrie cyclique, du potentiel de réduction d'une série de chlorosilanes a été réalisée au Laboratoire dans des conditions classiques (CH₃CN / Bu₄NBPh₄ sur Pt, vitesse de balayage 500 mV/s)³⁶ et une échelle de valeurs des potentiels a ainsi pu être établie **Tableau 2**³⁷.

Tableau 2 : Echelle de valeurs des potentiels établie au Laboratoire.

Chlorosilane	Me ₃ SiCl	MeSiCl ₃	PhMeSiCl ₂ PhSiCl ₃	MeViSiCl ₂	Me ₂ SiCl ₂	Ph ₂ SiCl ₂
E (V/ECS)	-3,3	-2,8	-2,7	-2,6	-2,5	-2,4

Il est difficile de trouver une interprétation cohérente à l'évolution des potentiels de réduction en fonction des substituants portés par le silicium. Il est par exemple étonnant que la vague de réduction de Me_2SiCl_2 soit moins cathodique que celle de PhMeSiCl_2 et MeViSiCl_2 .

Parallèlement, une étude avait été menée au Laboratoire sur des mono- et dihalogénothiophènes, dans des conditions spécifiées dans le **Tableau 3**²⁵.

Tableau 3 : Potentiel de réduction de mono- et dihalogénothiophènes
(Pt/THF- Bu_4NBF_4 , vitesse de balayage : 0,1V/s).

Halogénothiophène	Ep (V / ECS)
2-chlorothiophène	- 2,81
2-bromothiophène	- 2,58
2,5-dichlorothiophène	-2,51
	-2,81
2,5-dibromothiophène	-1,67
	-2,58

D'après le tableau, nous notons que la liaison C-Br est plus facilement réductible que la liaison C-Cl ; nos études seront donc menées à partir de composés bromés, même s'ils sont plus coûteux. L'ensemble de ces mesures laisse apparaître que certains chlorosilanes sont plus faciles à réduire que les substrats : une possibilité de contourner cette difficulté est d'introduire dans le milieu réactionnel un complexe du nickel (II) associé à un ligand tel que la 2,2'-bipyridine (bipy). Le rôle du catalyseur peut s'interpréter par la formation d'intermédiaires organonickelés résultant de l'insertion du Ni(0), formé par électroréduction du complexe Ni(II), dans la liaison carbone-brome. Cette catalyse permet de travailler à des potentiels de l'ordre de $-1,2 \text{ V / ECS}$.

Le cycle catalytique suivant est habituellement proposé pour ce type de réaction^{38-41 6}
p.4 (**Schéma 9**).

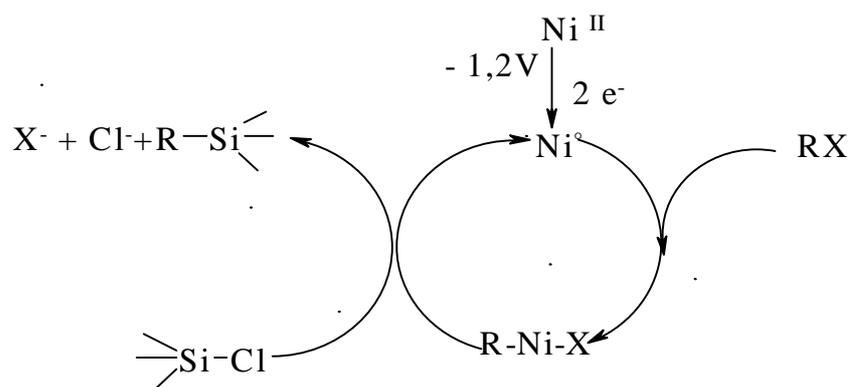


Schéma 9 : Cycle catalytique pour la catalyse au Ni.

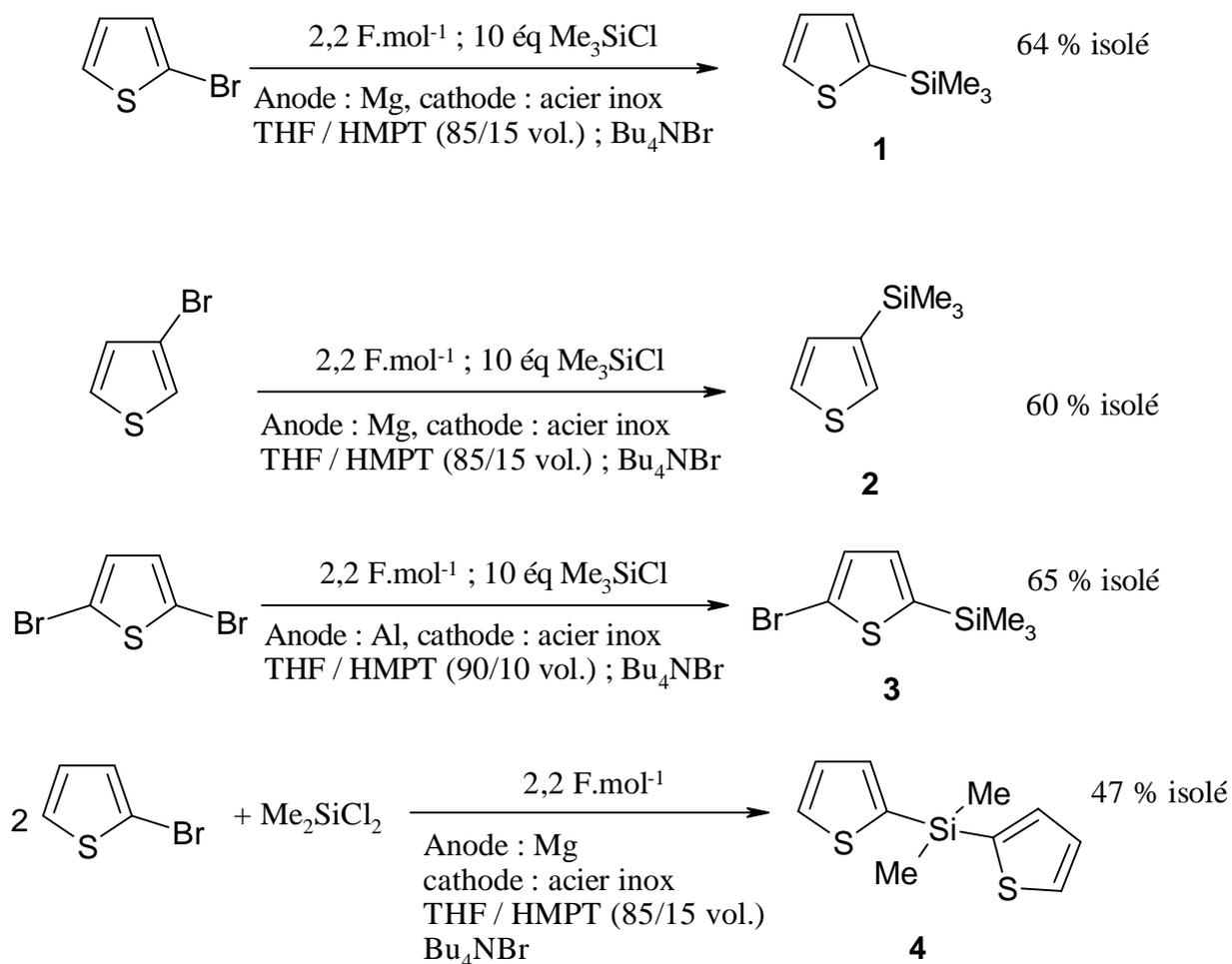
2.2. Tentative d'électrosynthèse de Th_3SiMe

2.2.1. Essais préliminaires sur la synthèse de ThSiMe_3 , BrThSiMe_3 , et Th_2SiMe_2

Pour atteindre le tris-(2-thiényl)méthylsilane, il semblait logique de reprendre les conditions qui avaient donné de bons résultats pour les triméthylsilylations et les diméthylsilylations en étendant la méthode à l'utilisation des trichlorosilanes.

Dans un premier temps, pour nous familiariser avec la technique, nous avons reproduit l'électrosynthèse de plusieurs composés modèles : les 2- et 3-triméthylsilylthiophènes (ThSiMe_3 **1** et **2**), le 2-bromo-5-triméthylsilylthiophène (BrThSiMe_3 **3**) et le bis(2-thiényl)diméthylsilane (Th_2SiMe_2 **4**) en utilisant Me_3SiCl et Me_2SiCl_2 comme électrophiles (**Schéma 10**).

Les électrolyses ont été réalisées à température ambiante, avec une densité de courant constante ($i = 0,1 \text{ A}$, $j = 0,1 \pm 0,05 \text{ A / dm}^2$) :



Sch\u00e9ma 10 : Couplage de mono- et dibromothioph\u00e8nes avec Me₃SiCl et Me₂SiCl₂.

Ces mol\u00e9cules ont \u00e9t\u00e9 pr\u00e9par\u00e9es avec de bons rendements comparables \u00e0 ceux obtenus pr\u00e9c\u00e9demment au laboratoire. Cette premi\u00e8re partie de la synth\u00e8se achev\u00e9e, nous pouvions envisager l'utilisation de trichlorosilanes.

2.2.2. Couplage du 2-bromothioph\u00e8ne avec MeSiCl₃

Les valeurs de potentiels de pics dont nous disposons (chap B).2.1) semblaient indiquer une r\u00e9ductibilit\u00e9 plus facile du 2-bromothioph\u00e8ne (-2,58 V/ECS) par rapport \u00e0 MeSiCl₃ (-2,8 V/ECS), avec toutefois une difficult\u00e9 de comparaison due aux conditions diff\u00e9rentes d'\u00e9tablissement de ces valeurs.

En cons\u00e9quence, la m\u00e9thode, \u00e0 priori, la plus simple et la plus directe pour acc\u00e9der \u00e0 Th₃SiMe \u00e9tait de r\u00e9aliser une \u00e9lectrolyse directe d'un m\u00e9lange 2-bromothioph\u00e8ne / MeSiCl₃ en proportion 3/1 avec passage de 2 F par mole de d\u00e9riv\u00e9 brom\u00e9 (**Sch\u00e9ma 11**).

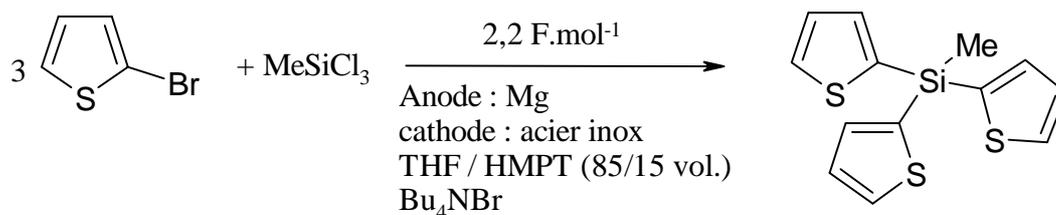


Schéma 11 : Essai de couplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃ : rapport 3/1 (mol)

Le premier essai effectué avec une anode de magnésium en milieu THF/HMPT ayant été un échec, nous avons été amenés à envisager une synthèse par étapes successives avec une quantité d'électricité adaptée et des proportions substrat/électrophile initiales :

- soit 1/10 (électrophile en excès) pour tester la faisabilité du monocouplage,
- soit 2/1 pour tester la faisabilité du dicouplage,

Dans l'hypothèse d'un succès, on pouvait espérer coupler à nouveau les chlorosilanes intermédiaires isolés obtenus (respectivement ThSiMeCl₂ (**5**) et Th₂SiMeCl (**6**)) avec le 2-bromothiophène pour obtenir finalement Th₃SiMe (**7**). Autour de l'atome de silicium, on substituerait ainsi pas à pas les atomes de chlore par des noyaux thiophéniques (**Schéma 12**).

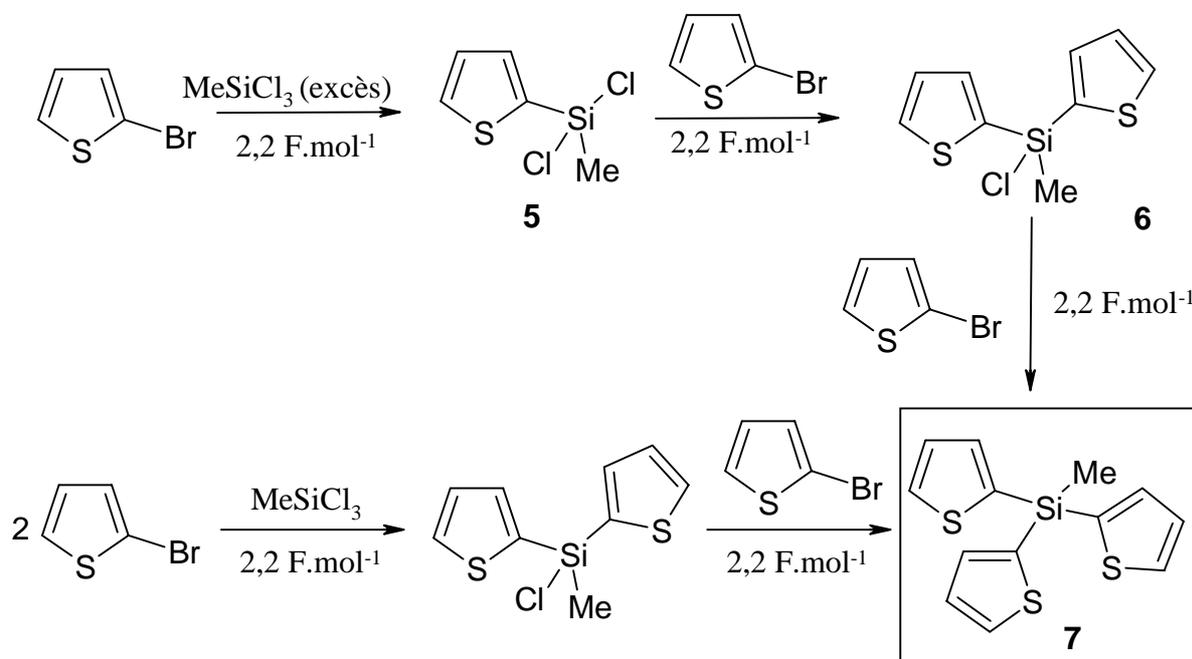


Schéma 12 : Voies de synthèse du Th₃SiMe par mono- et di-couplage.

2.2.2.1. Monocouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃

a) Electrolyse directe en présence d'un excès de trichlorosilane

La réaction est tout d'abord réalisée sans catalyseur (**Schéma 13**)

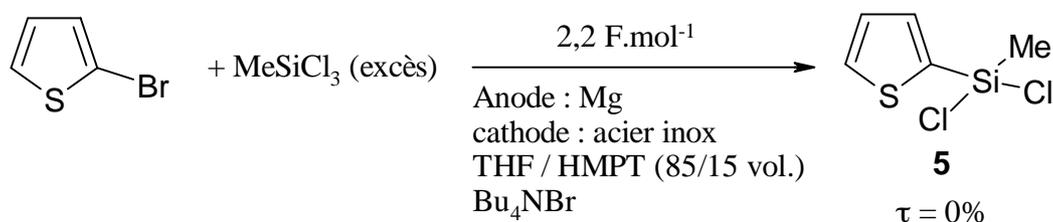


Schéma 13 : Essai de monocouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃ en excès (électrolyse directe).

Après passage de 2,2 F.mol⁻¹, le dichlorosilane attendu n'est pas obtenu (essai 1^a, **Tableau 4**). Seul le substrat (Th-Br) est récupéré ainsi que des siloxanes. Il semble donc que cette réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur.

b) Electrolyse indirecte en présence d'un excès de trichlorosilane

La même réaction est ensuite réalisée en présence de 7% (mol) de Ni(bipy)₃(BF₄)₂, qui est un catalyseur couramment utilisé en électrosynthèse⁴¹, un excès de ligand bipyridine (13%, mol) est présent pendant l'électrolyse afin que le complexe de nickel soit « ligandé » pendant tout l'essai : l'espèce catalytique peut se régénérer au fur et à mesure de sa consommation pendant la réaction (**Schéma 14**).

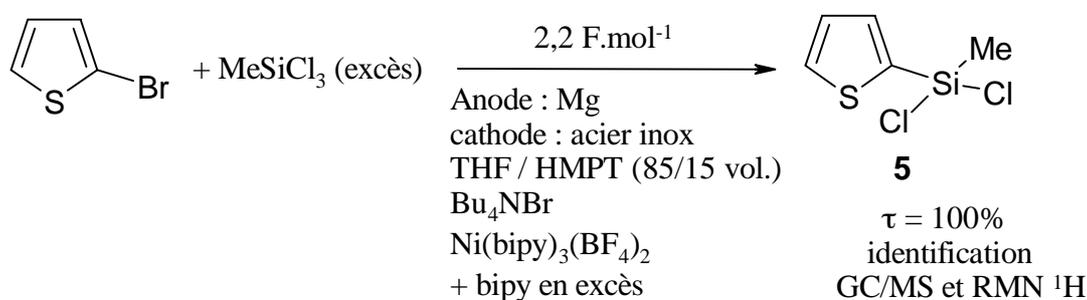


Schéma 14 : Essai de couplage, avec catalyse, du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃ en excès.

Après passage de 2,2 F.mol⁻¹, le produit de départ a totalement été consommé. Un traitement adapté à la conservation des deux atomes de chlore sur le silicium (fonction très hydrolysable) et une distillation sous pression réduite ont été effectués. Un mélange contenant trois produits est récupéré et analysé par GC/MS. Le produit qui semble majoritaire, dans ce mélange, au vu de cette analyse, correspond bien au dichlorosilane attendu (**6**), les deux autres sont des siloxanes (essai 2^a **Tableau 4**). Une des hypothèses pour expliquer ce rendement peut être qu'on se trouve en face de deux (ou plusieurs) réactions concurrentes dont une serait la protonation du 2-bromothiophène en thiophène. Ce dernier étant volatil, il serait éliminé lors du traitement et invisible à l'analyse.

Compte tenu des difficultés rencontrées pour isoler et conserver ce dichlorosilane, ainsi que le faible rendement de la réaction -environ 10 % au sein du mélange-, nous avons tenté la préparation directe du produit de « découplage », ne comportant plus qu'une seule fonction Si-Cl, puis celle du produit visé Th₃SiMe (**7**).

Tableau 4 : Récapitulatif des essais de mono- et découplage avec des rapports substrat/électrophile de 1/10 et de 2/1 (Q = 2,2 F.mol⁻¹).

N°	2-BrTh		MeSiCl ₃		Me ₃ SiCl ^d	Bu ₄ NBr	Ni(bipy) ₃ (BF ₄) ₂	Bipy	Produits obtenus
	Eq	mol	Eq	mol	mL	g	g	g	
1^a	1	0,01	10	0,1	1	0,5			Th _x SiMeCl _{3-x} 2-BrTh
2^a	1	0,01	10	0,1	1,2	0,5	0,5	0,2	ThSiMeCl ₂ + siloxanes
3^b	1	0,009	10	0,09	0,3	0,25			Pas de produit
4^c	1	0,03	7	0,2	0,5	0,5	1,47	0,61	Pas de produit
5^a	2	0,03	1	0,015	0,5	0,5	1,47	0,61	Mélange ThSiMeCl ₂ , Th ₂ SiMeCl, Th ₃ SiMe, siloxanes

Note : (a) : conditions standards : Anode : Mg, Cathode : acier inox, solvant THF (40 mL) /co-solvant HMPT (5,7 mL), sel de fond Bu₄NBr, quantité de Me₃SiCl = 0,25 à 0,5 mL, catalyseur = Ni(bipy)₃(BF₄)₂ + bipy en excès ; (b) : THF (30 mL) /co-solvant HMPT (3,5 mL) ; (c) : vol HMPT = 7 mL ; (d) : le rôle de Me₃SiCl (séchage du milieu) est détaillé au paragraphe d) du 2.2.2.3.

2.2.2.2. Dicouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃

La réaction de dicouplage est réalisée entre le 2-bromothiophène et MeSiCl₃ dans un rapport stœchiométrique 2/1, en présence des mêmes proportions que précédemment de complexe catalytique du Ni(0) et après passage de 2,2 F.mol⁻¹, il ne reste plus de 2-bromothiophène (essai 5^a, **Tableau 4**) (**Schéma 15**).

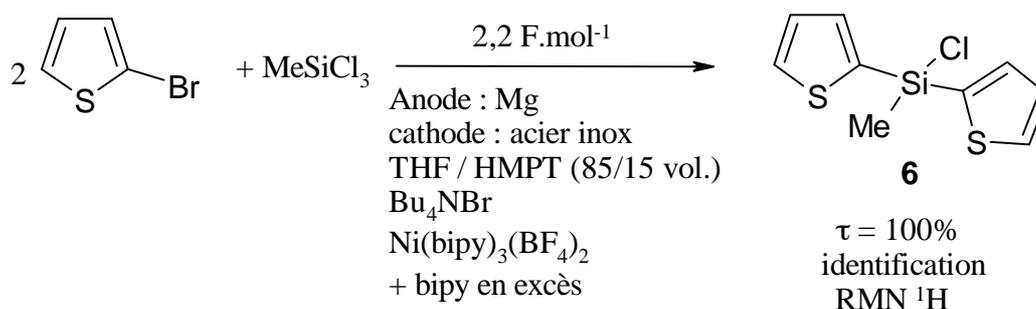


Schéma 15 : Essai de « dicouplage », avec catalyse, du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃ : rapport 2/1 (mol).

Un mélange est cependant obtenu contenant le produit de monocouplage, le produit de dicouplage attendu, le Th₃SiMe et des siloxanes, mais il est très difficile d'évaluer les proportions de chacun. En effet, on est à la limite d'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse étant donnée la forte masse molaire des produits et par RMN ¹H, les signaux thiophéniques sont difficiles à distinguer.

Compte-tenu de ces difficultés d'analyse et d'identification des chlorosilanes intermédiaires, il ne restait plus qu'à reprendre la synthèse directe de Th₃SiMe (**7**), en engageant des proportions molaires 2-bromothiophène/MeSiCl₃ = 3/1 et en mettant en jeu la catalyse par le complexe au Ni(0).

2.2.2.3. Tricouplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃ (rapport 3/1)

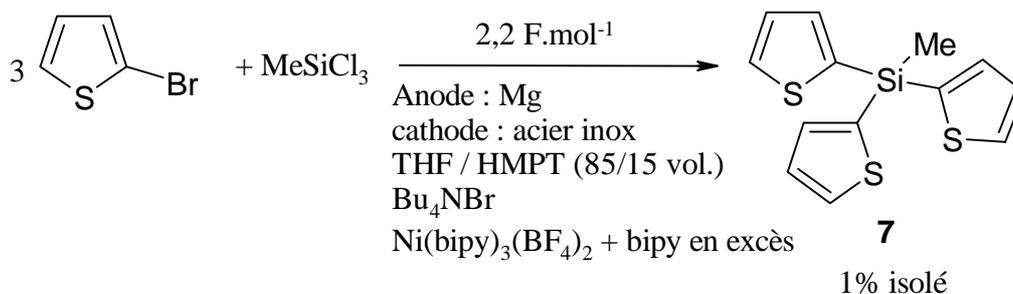


Schéma 16 : Essai de tricouplage, avec catalyse, du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃ : rapport 3/1 (mol).

Dans ces conditions, après le passage de $2,2 \text{ F.mol}^{-1}$, un mélange contenant le produit attendu est obtenu avec un rendement brut (en masse) d'environ 10%. Cependant, après l'étape de purification par chromatographie sur colonne, le rendement en Th_3SiMe n'est plus que de 1%, ce qui est en accord avec le spectre RMN ^1H du milieu réactionnel brut. Ce produit brut présente beaucoup d'impuretés, notamment les produits de mono- et de di-couplage ainsi que des siloxanes. Il était donc nécessaire d'essayer d'améliorer cette réaction en jouant sur les paramètres accessibles tels que la nature des électrodes, la dilution, la nature et la quantité d'électrolyte support, l'ajout de Me_3SiCl pour pré-sécher le milieu ainsi que la nature et la quantité de catalyseur.

a) Influence de la nature de l'anode

Les études précédentes réalisées au Laboratoire ont montré que la nature du métal de l'anode utilisé pouvait avoir des répercussions sur les résultats de la réaction et notamment sur la sélectivité. Nous avons donc réalisé la même électrolyse dans des conditions analogues, mais en utilisant une anode en aluminium ; aucun produit attendu n'a été cependant obtenu.

b) Influence du solvant et de la dilution (anode : Mg ; cathode : acier inox)

α) Concentration du substrat

Les résultats de cette étude sont reportés dans le **Tableau 5**. L'essai n°1, correspondant à l'essai précédent avec une anode de Mg, a été réalisé en milieu THF/HMPT très concentré en 2-bromothiophène (0,9 M) et il semble que l'on soit à la limite supérieure de concentration en substrat car il est nécessaire de dissoudre également le sel de fond, le catalyseur, et la bipyridine en excès. Nous avons donc fait des électrolyses à plus faibles concentrations (essais 2 à 7, **Tableau 5**), mais, au vu des résultats un peu aléatoires obtenus pour des rendements, somme toute, très faibles, il apparaît que la dilution n'est pas un facteur essentiel.

Tableau 5 : Couplage du 2-bromothiophène avec MeSiCl₃.

N°	BrTh 3 Eq	MeSiCl ₃ 1 Eq	[BrTh] ^b	Bu ₄ NBr	THF	HMPT	Me ₃ SiCl	Ni(bipy) ₃ (BF ₄) ₂	Bipy	Th ₃ SiMe
	mol	mol	mol/l	g	mL	mL	mL	g	g	Rdt %
1	0,06	0,02	0,9	0,5	60	8,5	0,3	2,94	1,22	10 à 17 % brut, 1% isolé
2	0,045	0,015	0,7	0,5	60	8,5	0,25	1,5	0,9	0, Siloxanes
3	0,03	0,01	0,5	0,5	60	5,7	0,5	1,47	0,61	Brut <10%
4	0,024	0,008	0,4	0,75	55	5	0,5	1,17	0,5	Brut = 2%
5	0,012	0,004	0,3	0,5	40	7	0,5	0,6	0,24	Brut = 6%
6	0,01	0,003	0,2	0,25	40	5,7	0,25	0,5	0,2	0, Siloxanes
7	0,03	0,01	0,5	0,5	DMF 40	-	0,3	1,47	0,61	Réaction du DMF, détection d'un aldéhyde
8 ^a	0,03	0,01	0,5	0,5	40	5,7	0,5	1,47	0,61	0

Note : les rapports volumiques solvant/co-solvant sont d'environ 90/10 ; (a) : essai réalisé avec une anode d'Al ;
(b) : concentration en 2-bromothiophène.

β) Nature du solvant

Un seul essai a été réalisé avec du DMF comme solvant (essai 7, **Tableau 5**). Ce solvant ne nécessite pas l'emploi d'un co-solvant car il est très complexant et très dissociant ($\epsilon = 37$, $ND = 26,6$). Il se forme un aldéhyde : nous sommes dans des conditions où les réactions de formylation et de silylation se trouvent en compétition ; on peut donc s'attendre, soit à une silylation du DMF, soit, du fait de la grande concentration de DMF par rapport à MeSiCl₃ et si leurs électrophilies sont comparables, à une formylation du thiophène.

c) Influence de l'électrolyte support

α) nature de l'électrolyte support

D'autres sels de fond comme Bu₄NBF₄ et Et₄NBr ont également été essayés mais sans succès quant à l'obtention du produit attendu.

β) quantité de sel de fond

Nous avons aussi cherché à modifier la quantité de sel de fond utilisée dans les essais (**Tableau 5**), une augmentation jusqu'à 750 mg permet d'améliorer la conduction mais pas le rendement en produit final. Une augmentation supplémentaire n'améliore pas les résultats car elle conduit à une saturation du milieu qui est déjà très concentré. Une diminution de la quantité standard (500 mg) jusqu'à 250 mg ne contribue qu'à diminuer la conduction qui n'est déjà pas excellente.

d) Influence du Me_3SiCl

α) Ajout de triméthylchlorosilane

Habituellement, le triméthylchlorosilane est introduit dans la cellule avant MeSiCl_3 en faible quantité (de 0,25 à 0,5 mL) pour éliminer les dernières traces d'eau du milieu et éviter l'hydrolyse de MeSiCl_3 qui produirait des silicones tridimensionnelles (donnant des gommages) très difficiles à éliminer et gênant le cours de la réaction. Des deux produits formés au cours de la réaction entre Me_3SiCl et H_2O , l'hexaméthylidisiloxane ($\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$) est non électroactif et le chlorure d'hydrogène est réduit par pré-électrolyse jusqu'à ce que le dégagement de dihydrogène cesse.

β) Hypothèse

Comme le mélange obtenu à la fin de la manipulation est toujours très visqueux et contient beaucoup de sels, une des hypothèses, pour expliquer le faible rendement, était que le milieu n'était pas tout à fait sec et que le MeSiCl_3 réagissait avec l'eau résiduelle pour donner des silicones. On a donc testé l'ajout d'une quantité un peu plus importante que nécessaire de Me_3SiCl (entre 0,25 et 0,5 mL) (**Tableau 5**). Même si MeSiCl_3 est sensé être un meilleur électrophile, le résultat, prévisible compte tenu de la différence des potentiels de réduction, est l'obtention de façon majoritaire du produit de la réaction entre le 2-bromothiophène et le triméthylchlorosilane : ThSiMe_3 ,

Si on n'ajoute pas ou trop peu de Me_3SiCl , les traces d'eau présentes dans le milieu réagissent avec MeSiCl_3 , qui se retrouve donc en défaut et on n'observe pas d'amélioration.

e) Influence du catalyseur

Outre Ni(bipy)₃(BF₄)₂, un autre catalyseur au nickel, Ni(bipy)Br₂, souvent engagé dans des essais de catalyse rédox a été essayé sans succès quant à l'obtention du produit attendu. Ces deux catalyseurs ont été testés avec et sans ajout de bipyridine en excès. Seule l'utilisation de Ni(bipy)₃(BF₄)₂ en présence d'un ajout de bipyridine en excès -13 % par rapport au substrat- conduit au produit attendu. Nous avons également essayé de jouer sur la façon d'ajouter le catalyseur avant ou après la pré-électrolyse. Quand on l'ajoute avant, il semble qu'il se réduise à la place du HCl ou qu'ils interagissent et donc aucune réaction n'est possible ensuite puisque le catalyseur a déjà été consommé. Pour l'ajouter, nous avons eu recours à un petit dispositif ressemblant à une ampoule à solide qui nous permet de l'introduire au moment voulu sans avoir besoin d'ouvrir la cellule et donc qui diminue les prises d'air. Malgré cet aménagement nous n'avons pas augmenté le rendement.

Tableau 6 : Récapitulatif des essais avec variation du catalyseur pour des rapports molaires substrat/électrophile de 3/1.

N°	2-BrTh	MeSiCl ₃	THF	HMPT	Me ₃ SiCl	Bu ₄ NBr	Ni(bipy) _z (X) ₂	Bipy	Th ₃ SiMe
	mol	mol	mL	mL	mL	g	g	g	Rdt %
7 ^a	0,06	0,03	60	8,5	0,3	0,5	(Z = 3) 2,94	1,22	1% isolé, 10 à 17 % brut
8 ^b	0,03	0,01	40	5,7	0,5	0,25	2		0
12 ^c	0,03	0,01	40	5,7	0,5	0,35	2	1	0

Note : (a) : conditions standards : Anode : Mg, Cathode : acier inox, solvant THF/co-solvant HMPT, catalyseur = Ni(bipy)₃(BF₄)₂ + bipy en excès ; (b) : catalyseur = Ni(bipy)Br₂, pas de bipy en excès ; (c): catalyseur = Ni(bipy)Br₂, + bipy en excès

2.2.2.4. Conclusion

Par la méthode à anode consommable, nous avons pu atteindre la cible visée Th₃SiMe mais avec un rendement trop faible pour pouvoir continuer la synthèse et notamment étendre la conjugaison sur les branches thiophéniques. Il fallait donc trouver une autre méthode de synthèse pour nos précurseurs en étoile mais avant cela nous avons travaillé sur d'autres types

de substrats potentiellement intéressants pour l'ONL à savoir le 2-bromofurane et le 2-bromothiazole et des trifluorométhylbenzènes, fonctionnels ou non.

3. Etude du couplage du 2-bromofurane avec MeSiCl₃

Dans le cadre de la synthèse de molécules en étoile, le furane est également un substrat intéressant car il possède des propriétés physiques voisines de celle du thiophène. De plus, le polyfurane fait lui aussi partie de la famille des polymères conducteurs ($\sigma = 2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ dans leur état dopé ⁴²). Au laboratoire, diverses études avaient été menées sur la triméthylsilylation et la diméthylsilylation et plus généralement la diorganosilylation de mono- et polyhalogénofuranes par la technique à anode consommable ^{43, 44}.

3.1. Etudes précédentes au laboratoire

3.1.1. Triméthylsilylation

La monotriméthylsilylation du 2-bromofurane a été réalisée avec un bon rendement :

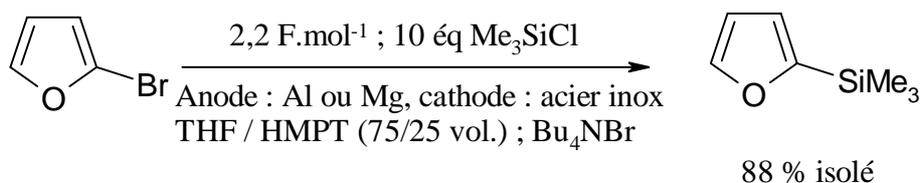


Schéma 17 : Triméthylsilylation du 2-bromofurane.

3.1.2. Diorganosilylation

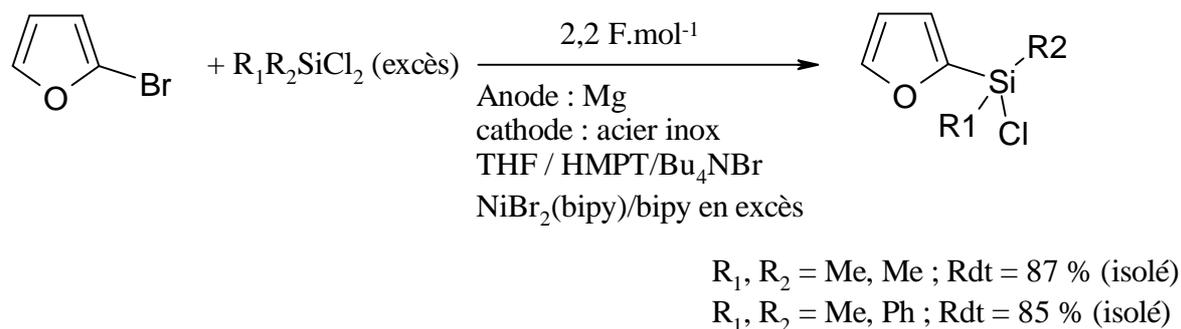


Schéma 18 : Couplage entre le 2-bromofurane et un dichlorosilane en excès.

Après le passage de $2,2 \text{ F.mol}^{-1}$, la réduction du 2-bromofurane en présence de dichlorodiorganosilane ([substrat]/[électrophile] = 1/20) et [substrat]/[électrophile] = 2/1) a conduit respectivement et avec de très bons rendements aux (2-furyl)chlorosilanes et aux bis(2-furyl)silanes.

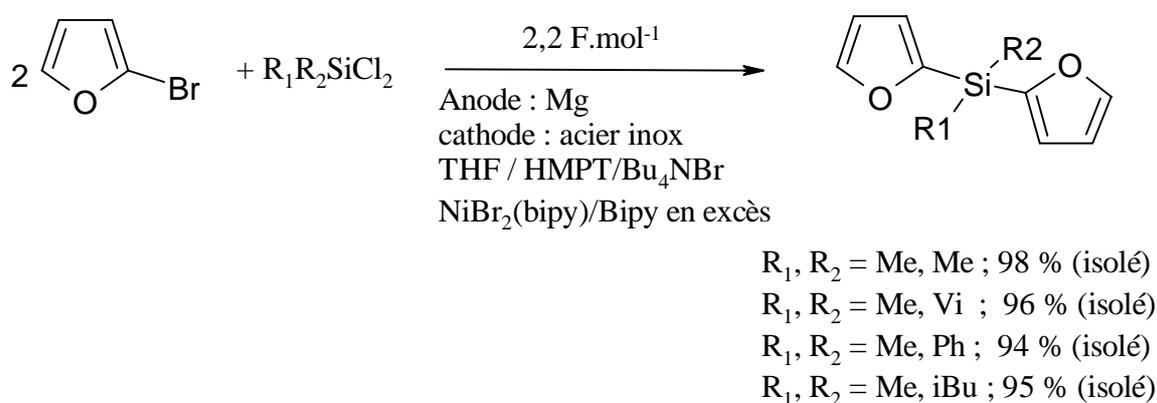


Schéma 19 : Couplage entre le 2-bromofurane et un dichlorosilane, rapport 2/1.

Les excellents rendements obtenus, supérieurs à ceux obtenus avec le 2-bromothiophène pouvaient nous laisser espérer de bons résultats en passant à la réduction en présence de trichlorosilanes.

3.2. Essai de couplage du 2-bromofurane avec MeSiCl₃

Le bromofurane utilisé a été synthétisé par action de Br₂ sur le furane dans le DMF ⁴⁵.

Etant donné les résultats obtenus avec le 2-bromothiophène, nous avons tenté directement le couplage entre le 2-bromofurane et MeSiCl₃ en utilisant un rapport stoechiométrique 3/1 sans tenter d'isoler les mono et dichlorosilanes intermédiaires (**Schéma 20**). Le catalyseur était NiBr₂ (bipy) /bipy en excès car c'est celui qui avait donné les meilleurs résultats pour les réactions de diorganosilylations.

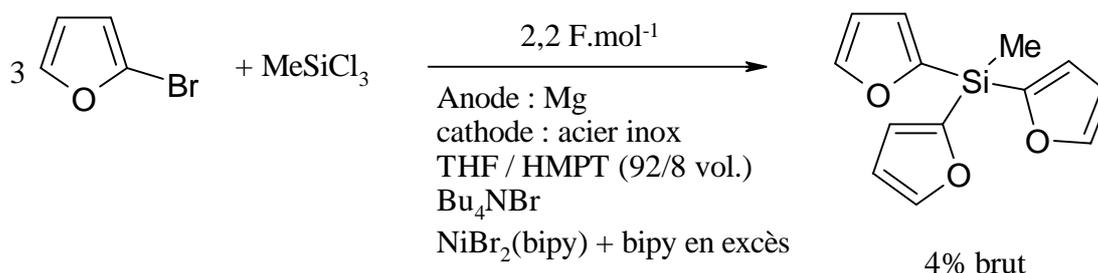


Schéma 20 : Couplage avec catalyse du 2-bromofurane avec MeSiCl₃ : rapport molaire 3/1.

Après deux autres essais dans ces conditions, le rendement brut n'a pas été amélioré et nous n'avons pas poursuivi d'études sur ce substrat.

4. Etude du couplage du 2-bromothiazole avec Me₃SiCl

Le thiazole est également un hétérocycle aromatique à cinq chaînons qui a la particularité de posséder deux hétéroatomes : un atome de soufre et un atome d'azote. Les polythiazoles ont des propriétés physiques proches de celles des polypyrrroles et des polythiophènes. Le thiazole est également souvent employé comme bras conjugué dans des molécules à la place du thiophène afin de comparer leur réactivité et les activités potentielles qui découlent de ce changement ⁴⁶. Lorsqu'il est triméthylsilylé c'est un réactif de choix pour la synthèse de nombreux composés et notamment d'aldéhydes ⁴⁷. Cependant très peu d'études électrochimiques, essentiellement théoriques ⁴⁸⁻⁵⁰ ont été jusqu'à présent réalisées. Il semblait donc intéressant d'une part de voir si la méthode à anode consommable permettait de concurrencer la méthode chimique de préparation du 2-triméthylsilylthiazole décrite avec 85

% de rendement par l'action du BuLi sur le 2-bromothiazole suivie d'un couplage par Me_3SiCl et d'autre part d'essayer de valoriser ces résultats par la synthèse de molécules en étoile en utilisant des trichlorosilanes.

Les essais de monotriméthylsilylation du 2-bromothiazole commercial ont été réalisés dans des conditions standards :

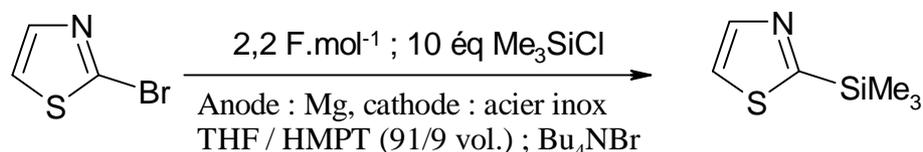
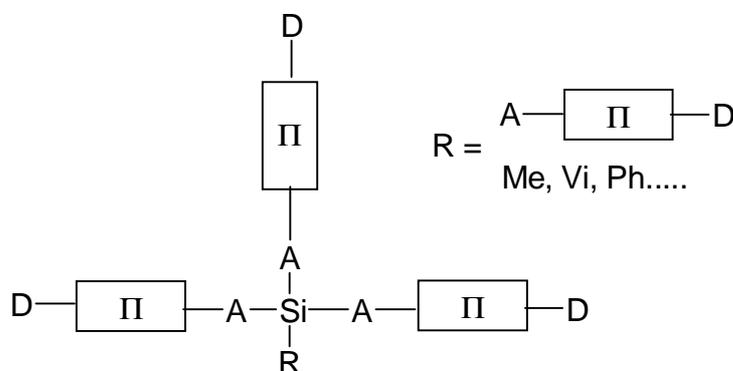


Schéma 21 : Essai de triméthylsilylation du 2-bromothiazole.

Dans ces conditions le 2-triméthylsilylthiazole n'a pas été obtenu et du thiazole, produit par la réaction de protonation concurrente a été récupéré. Dans l'hypothèse où l'intermédiaire réactionnel ne serait pas très stable, nous avons réalisé un nouvel essai à 0°C mais toujours sans obtenir le produit attendu. Le changement d'anode (Al) sans et avec catalyse rédox en présence de $\text{Ni}(\text{bipy})_3(\text{BF}_4)_2$ n'a toujours pas permis d'obtenir le produit attendu, on récupère toujours du thiazole. L'étude de ce substrat n'a pas été poursuivie.

5. Essais de synthèse électrochimique de modèles de type $(\text{D}-\pi-\text{A})_3\text{SiR}$ à partir de trifluorométhylbenzène

Ces modèles de type $(\text{D}-\pi-\text{A})_3\text{SiR}$ (Schéma 22) peuvent présenter un intérêt non négligeable en tant que molécule en étoile pour l'ONL⁵¹ car ce sont des molécules de type octupolaire et qui possèdent aussi des propriétés de type « push-pull » ($\text{D}-\pi-\text{A}$), ces deux arguments faisant de ces molécules de bons candidats pour l'ONL.



Π : segment π -conjugué

Schéma 22 : Exemple de molécules avec des accepteurs d'électrons reliés au silicium.

Ces molécules constituent une première approche de polarisation autour de l'atome de silicium.

5.1. Essais de couplage de trifluorométhylbenzènes avec MeSiCl₃

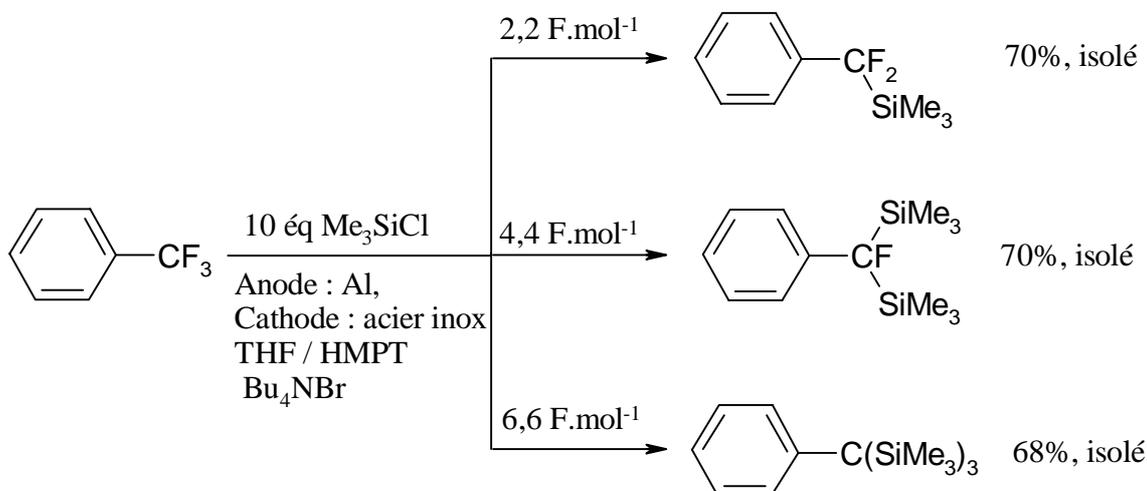
Les trifluorométhylbenzènes substitués ou non ont été très étudiés dans la littérature⁵²⁻⁵⁸ et au Laboratoire^{59, 60}, car l'électrosynthèse est une méthode de choix pour réduire la liaison C-F plus difficilement réductible que les liaisons C-Br et C-Cl.

On peut penser synthétiser ce type de molécules en étoiles en utilisant le trifluorométhylbenzène car ce dernier conduit après réduction au groupe Ph-CF₂ qui constitue un système π -conjugué relié à un accepteur d'électrons A. Ce groupement Ph-CF₂ a déjà été greffé sur un atome de silicium pour des réactions de type triméthylsilylation par la méthode à l'anode consommable. Nous avons envisagé d'étendre cette voie de synthèse au couplage avec des trichlorosilanes.

5.1.1. Silylation électrochimique du trifluorométhylbenzène

5.1.1.1. Etudes précédentes réalisées au laboratoire sur les mono-, bis- et tris-triméthylsilylations du trifluorométhylbenzène

Au cours de sa thèse, Marie-Pierre Léger-Lambert⁵⁹ a mis en évidence la sélectivité de l'électroréduction du trifluorométhylbenzène. Elle a montré qu'en fonction de la quantité d'électricité engagée, on pouvait obtenir sélectivement des espèces monotriméthylsilylées, bis-triméthylsilylées et tris-triméthylsilylées avec de bons rendements (**Schéma 23**).

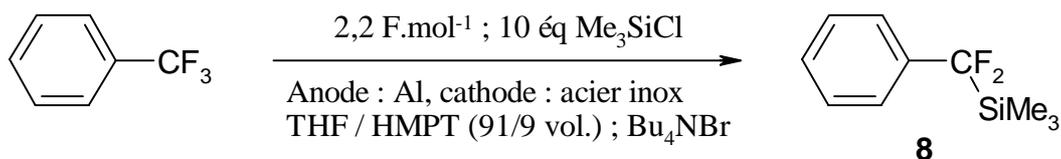


Sch\u00e9ma 23 : Mono-, bis-, et tris-trim\u00e9thylsilylation du trifluorom\u00e9thylbenz\u00e8ne.

Elle a \u00e9galement \u00e9tudi\u00e9 l'influence du m\u00e9tal de l'anode (Al, Mg) sur la s\u00e9lectivit\u00e9 de la r\u00e9action de mono-trim\u00e9thylsilylation et en a conclu que l'aluminium permettait d'obtenir une meilleure s\u00e9lectivit\u00e9 avec un rapport produit monosilyl\u00e9/ produit disilyl\u00e9 = 92/8 (**Sch\u00e9ma 23**). Dans le cas du magn\u00e9sium, le m\u00e9tal \u00e9lectrod\u00e9cap\u00e9, donc activ\u00e9, participe chimiquement \u00e0 la r\u00e9action, ce qui entra\u00eene une perte de la s\u00e9lectivit\u00e9 (83/17). Ce travail a ensuite fait l'objet d'une optimisation en l'absence d'HMPT et d'une extension \u00e0 l'\u00e9chelle de la mole, puis du petit pilote lors de la th\u00e8se de P. Clavel⁶⁰ dans le cadre d'un transfert de technologie avec l'industrie (Rhodia et EDF)^{61, 62}.

5.1.1.2. Trim\u00e9thylsilylation du trifluorom\u00e9thylbenz\u00e8ne

Nous avons donc reproduit la manipulation de trim\u00e9thylsilylation dans les conditions standards et obtenu PhCF₂-SiMe₃ (**8**) avec un rendement de 68% :



Sch\u00e9ma 24 : Trim\u00e9thylsilylation du trifluorom\u00e9thylbenz\u00e8ne.

Nous avons donc envisag\u00e9 la m\u00eame r\u00e9action, mais avec MeSiCl₃ comme \u00e9lectrophile.

5.1.1.3. Essai de couplage du trifluorométhylbenzène avec le méthyltrichlorosilane

Un seul essai a été réalisé avec une anode de magnésium.

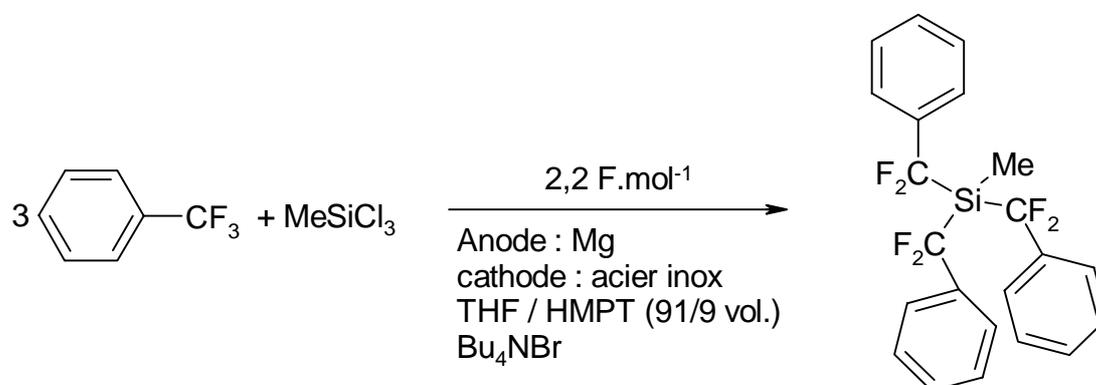


Schéma 25 : Essai de couplage du trifluorométhylbenzène avec MeSiCl₃.

Dans ces conditions le produit attendu n'a pas pu être obtenu, il faudrait essayer de réaliser la même expérience avec une anode en aluminium plus traditionnellement utilisée et envisager une catalyse si l'on n'observe pas de réaction.

5.1.2. Silylation électrochimique de la méta-trifluorométhylaniline (m-NH₂(C₆H₄)CF₃)

Après l'électrosilylation du trifluorométhylbenzène, P. Clavel au cours de sa thèse⁶⁰ a étendu cette méthode à divers composés trifluorométhylés aromatiques portant un substituant en méta tels que l'aniline méta-trifluorométhylée⁶². Dans le cas de molécules de ce type comportant des atomes d'hydrogène labiles, la première réaction est une N-silylation qui engendre une quantité stoechiométrique de chlorure d'hydrogène. Ce dernier est immédiatement électroréduit avec libération de dihydrogène. Expérimentalement, on observe un fort dégagement gazeux pendant une durée correspondant exactement à 1 F.mol⁻¹, puis on assiste à l'électroréduction du substrat (Schéma 26).

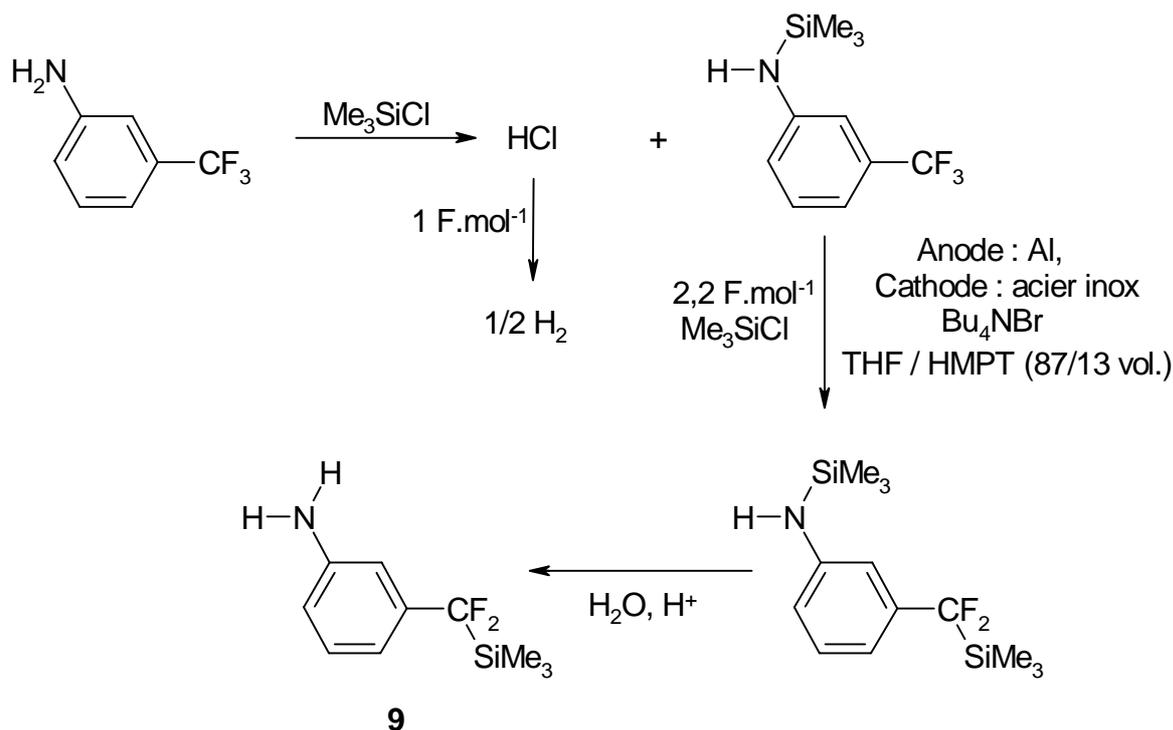


Schéma 26 : Couplage de la méta-trifluorométhylaniline avec Me₃SiCl.

Une hydrolyse acide (HCl, 0,1M) permet de déprotéger la fonction amine ; cette dernière est ensuite extraite à l'éther après neutralisation par une solution aqueuse de NaHCO₃ saturée. On réalise cette manipulation et on obtient la méta-difluorométhyl-triméthylsilylaniline avec un rendement isolé de 60 %. Cependant, pour des activités potentielles en ONL, nous avons besoin d'une conjugaison étendue sur l'ensemble de la molécule et pour cela il nous a semblé plus intéressant d'essayer d'adapter ces résultats à la para-trifluorométhylaniline.

5.1.3. Silylation électrochimique de la para-trifluorométhylaniline (p-NH₂(C₆H₄)CF₃)

A partir des résultats obtenus avec la méta-trifluorométhylaniline, on pouvait imaginer que la réactivité serait très proche avec la para-trifluorométhylaniline. On réalise donc une expérience similaire avec ce substrat :

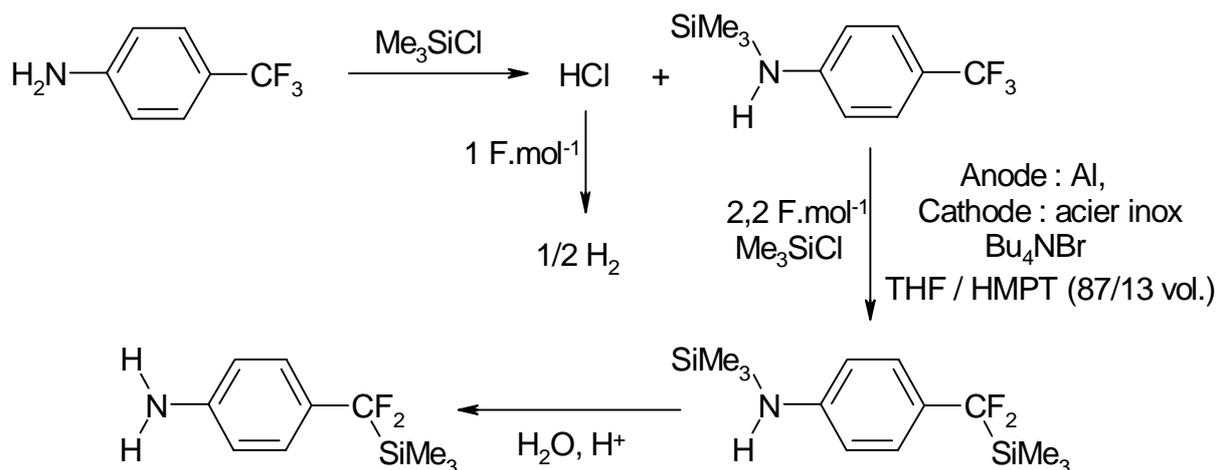


Schéma 27 : Essai de couplage de la para-trifluorométhylaniline avec Me₃SiCl.

Dans ces conditions, on n'obtient pas le produit attendu ; en effet, la réactivité des isomères de position n'est pas la même : la liaison C-F est plus facile à réduire dans le cas de la méta-trifluorométhylaniline (effet $-I$ activant) alors que l'effet $+M$ de la fonction amine en para enrichit la liaison C-F et la rend plus difficile à réduire.

6. Conclusion

Malgré les bons résultats obtenus auparavant au Laboratoire, la méthode à anode consommable, a montré ses limites dans notre cas et ne nous a pas permis d'atteindre les molécules visées sinon avec des rendements très faibles. Ne pouvant plus exploiter cet outil pour la suite de la synthèse, nous avons alors choisi de nous tourner vers des voies chimiques plus classiques.

Références bibliographiques

- 1) A. J. Fry et M. A. Mitnick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6207.
- 2 A. J. Fry et T. A. Powers, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 2498.
- 3 A. Savall, *L'actualité chimique*, Janvier-Février **1992**, 35
- 4 M.M. Baizer, H. Lund, *Organic electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., NY, **1982**.
- 5 A. Tallec, *Electrochimie organique, Synthèse et Mécanismes*, Masson, Paris, **1985**.
- 6 N° spécial : Electrochimie organique partie 1, *L'actualité chimique*, août-septembre **1998**.
- 7 N° spécial : Electrochimie organique partie 2, *L'actualité chimique*, octobre **1998**.
- 8 J. Simonet, *L'actualité chimique*, Novembre **1982**, 19.
- 9 I. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi et N. Kawabata, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, 284, C33.
- 10 J. I. Yoshida, K. Muraki, H. Funahashi et N. Kawabata, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3996.
- 11 T. Shono, Y. Matsumura, S. Katoh et N. Kise, *Chem. Lett.*, **1985**, 463
- 12 C. Jammegg, S. Graschy et E. Hengge, *Organometallics*, **1994**, 13, 2397.
- 13 S. Gambino, G. Silvestri et G. Filando, *J. Appl. Electrochem.*, **1982**, 12, 549.
- 14 S. Condon-Gueugnot, E. Leonel, J.-Y. Nédélec et J. Périchon, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60 (23), 7684.
- 15 F. Aymard, J.Y. Nédélec et J. Périchon, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35 (46), 862.
- 16 C. Gosmini, Y. Rollin, C. Gebehenne, E. Lojou, V. Ratovelomanana et J. Périchon, *Tetrahedron. Lett.*, **1994**, 35 (31), 5637.
- 17 J. Chaussard, J-C. Folest, J-Y. Nedelec, J. Perichon, S. Sibille, M. Troupel, *Synthesis*, **1990**, 369.
- 18 P. Pons, C. Biran, M. Bordeau, J. Dunoguès, S. Sibille et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 321, C27.
- 19 P. Pons, C. Biran, M. Bordeau et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 31.
- 20 D. Deffieux, M. Bordeau, C. Biran et J. Dunoguès, *Organometallics*, **1994**, 13, 2415.
- 21 C. Biran, M. Bordeau, P. Pons, M-P. Léger et J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 382, C17.
- 22 M Bordeau, C. Biran, M-P. Léger-Lambert et J. Dunoguès, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 1477.

-
- 23 M. Bordeau, C. Biran, M-P. Léger-Lambert, F. Spirau et D. Deffieux, « *Inorganic and Organometallic Polymers II* », P. Wisian-Neilson, H. R. Allcock et K. J. Wynne (Ed.), **1994**, p18.
- 24 P. Vogel, *Chimie Organique, Méthodes et Modèles*, De Boeck et Larcier s.a, Paris-Bruxelles, **1997**.
- 25 D. Deffieux, *Thèse Université Bordeaux I*, **1993**, n° 947.
- 26 D. Deffieux, D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunoguès, *Organometallics*, **1996**, 15, 2041.
- 27 C. Moreau, F. Serein-Spirau, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 213.
- 28 C. Moreau, F. Serein-Spirau, C. Biran, M. Bordeau, P. Gerval, *Organometallics*, **1998**, 17, 2797.
- 29 C. Moreau, F. Serein-Spirau, M. Bordeau, C. Biran, *Organometallics*, **2001**, 20, 1910.
- 30 H. Fröhlich, M. Kalt, *J Org. Chem.*, **1990**, 55, 2993.
- 31 P. Duchek, R. Ponec, V. Chvrabovsky, *J Organomet. Chem.*, **1984**, 271, 101.
- 32 M. Umezawa, M. Takeda, H. Ishikawa, T. Koizumi, T. Fuchigami et T. Nonaka, *Electrochim. Acta*, **1990**, 35, 1867.
- 33 A. Kunai, T. Ueda, E. Toyoda et M. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1994**, 67, 287.
- 34 T. Shono, H. Ohmizu, S. Kawakami et H. Sugiyama, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 5029.
- 35 T. Ishikawa, T. Nonaka et M. Umezawa, *Chem. Lett.*, **1994**, 1631.
- 36 C. Duprat, *Thèse Université Bordeaux I*, **1995**, n° 1334.
- 37 C. Biran, M. Bordeau, D. Bonafoux, D. Deffieux, C. Duprat, V. Jouikov, M-P. Lambert, C. Moreau, F. Serein-Spirau, *J.Chim.Phys.*, **1996**, 93, 591.
- 38 S. Derien, E. Dunach, et J. Périchon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 2447.
- 39 S. Derien, J-C. Clinet, E. Dunach, et J. Périchon, *Tetrahedron*, **1992**, 48 (25), 5235.
- 40) M. Troupel, Y. Rollin, S. Sibille, J-F. Fauvarque et J. Périchon, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 223, 435.
- 41 J-Y. Nedelec, J. Perichon, M. Troupel, *Topics Curr. Chem*, **1997**, 185, 141
- 42 S. Glenis, M. Benz, E. Le Groff, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf et M.G. Kanatzidis, *J.Am.Chem.Soc.*, **1993**, 115, 12519.
- 43 C. Moreau, *Thèse Université Bordeaux I*, **1996**, n° 1565.
- 44 C. Moreau, F. Serein-Spirau, M. Bordeau, C. Biran, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 570, 147.
- 45 M.A. Keegstra, A.J.A. Klomp et L. Brandsma, *Synth.Commun.*, **1990**, 20 (21), 3371.

-
- 46 E. M Breitung, C. F. Shu, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 1154-1160.
- 47 A. Dondoni, *Synthesis*, **1998**, 1681-1706.
- 48 C. Ji, D. G. Peters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**, 455, 147-152.
- 49 E. Laviron, *Bull. Soc. Chim. Fr*, **1961**, 2350.
- 50 P. E. Iversen, *Synthesis*, **1972**, 4, 484.
- 51 J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics*, Academic Press, **1994**, (chap 4), 129
- 52 J.P. Coleman, Naser-ud-din, H.G. Gilde, J.H.P. Utley, B.C.L. Weedon, L. Ebersson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1973**, 1903.
- 53 H. Lund, *Acta.. Chem. Scand.*, **1959**, 13, 192.
- 54 J. H. Stocker, R.M. Jenevein, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, **1968**, 934.
- 55 A. I. Cohen, B.T. Keeler, N.H. Coy, H.L. Yale, *Anal. Chem*, **1962**, 34, 216.
- 56 H. Lund, N.J. Jensen, *Acta. Chem. Scand.*, **1974**, B28, 263.
- 57 C. Saboureau, *Thèse Paris VI*, **1989**.
- 58 C. Saboureau, M. Troupel, S. Sibille, J. Perichon, *J. Chem.Soc, Chem. Commun.*, **1989**, 1138.
- 59) M-P. Léger-Lambert, *Thèse Université Bordeaux I*, **1991**, n° 646.
- 60 P. Clavel, *Thèse Université Bordeaux I*, **1999**, n° 2118.
- 61 P. Clavel, M-P. Leger-Lambert, C. Biran, F. Serein-Spirau, M. Bordeau, N. Roques, H. Marzouk, *Synthesis*, (1999), 829.
- 62 P. Clavel, G. Lessène, C. Biran, M. Bordeau, N. Roques, S. Trevin, D. de Montauzon, *J. Fluorine Chem.*, (**2001**), 107, 301.

Partie 3 : Modèles siliciés

thiophéniques à symétrie tri-

et tétragonale.

Synthèse Chimique

Partie 3 : Modèles siliciés thiophéniques à symétrie tri- et tétragonale.

Synthèse Chimique

Afin de synthétiser des modèles siliciés à symétrie tri- et tétragonale constitués d'un silicium central possédant trois ou quatre branches conjuguées et polarisées, deux voies de synthèse sont envisageables :

- la synthèse de précurseurs avec un seul élément conjugué par branche non encore polarisée, (ce qui a échoué par voie électrochimique), suivie de couplages de type aryle-aryle, par exemple, pour accroître la taille et la conjugaison des branches et envisager leur polarisation,

- la synthèse de modèles par greffage sur le silicium central de branches, soit déjà plus longues d'au moins deux éléments, soit déjà polarisées.

Dans cette partie, nous allons développer les deux approches qui ont été abordées dans notre travail.

1. Greffage de branches simples

Comme nous l'avons vu, l'électrosynthèse ne nous a pas permis de préparer nos modèles. Tout en gardant le principe de la génération d'un anion qui est piégé par un électrophile, chlorosilane ou silicate d'alkyle, nous avons décidé de faire appel à la chimie organométallique pour engendrer ces intermédiaires. Deux voies de synthèse ont été menées en parallèle :

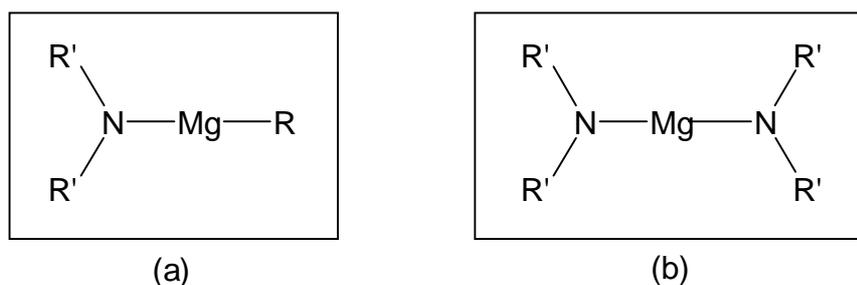
- pour les substrats thiophéniques halogénés, nous avons fait appel aux voies lithiennes classiques,

- pour les substrats thiophéniques non halogénés, l'activation de la liaison C-H a été menée avec des bases organométalliques lithiées ou bien, afin de donner une originalité à notre travail, avec un dérivé magnésié original : le diisopropylamidure de magnésium (MDA). Ce composé possède des propriétés basiques originales et modulables et a fait l'objet d'un certain nombre d'études au Laboratoire ¹⁻⁷ et, très récemment d'une mise au point de Henderson ⁸.

1.1 Préparation des modèles siliciés au moyen de diisopropylamidure de magnésium (MDA)

1.1.1 Rappels bibliographiques sur les amidures de magnésium

De par la charge double de l'ion magnésium, la terminologie générale « amidure de magnésium » revêt plusieurs aspects suivant la structure de ce composé (**Schéma 1**)⁹⁻¹¹.



R : (a) halogène : amidure d'halogénomagnésium (base de Hauser)
alkyle : amidure d'alkylmagnésium
hydrure : amidure d'hydrogénomagnésium
(b) amidure : diamidure de magnésium

Schéma 1

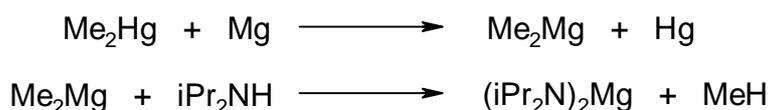
La réactivité de ces différents composés est donc sujette à une grande variabilité suivant la nature de R, mais notre travail ne concerne que les diamidures de magnésium symétriques (**Schéma 1b**). Nous ne rapporterons donc ici que quelques modes de synthèse et propriétés relatives à ces derniers.

Si les amidures de lithium ont été à l'origine de travaux abondants et fructueux¹²⁻¹⁵ la connaissance de leurs équivalents magnésiés est beaucoup plus récente⁸. Nous allons développer ici quelques voies d'accès à ces composés.

1.1.1.1 Quelques modes de synthèse des diamidures de magnésium symétriques

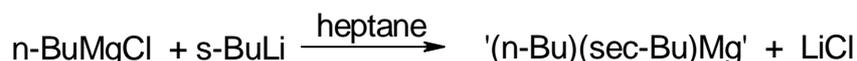
a) Diméthyl et diéthylmagnésium

Décrites par Ashby en 1978¹⁶⁻¹⁸, ces synthèses quoique efficaces souffrent de l'utilisation de diméthylmercure, produit très volatil et extrêmement toxique¹⁹. Ainsi, cette voie organomercurique demeure très délicate à utiliser pour une synthèse répétée et à grande échelle d'amidures de magnésium :



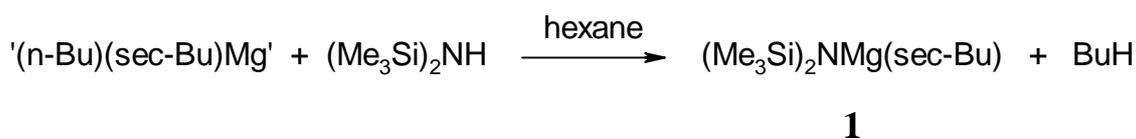
b) Dibutylmagnésium et isomères supérieurs

Les dialkylmagnésiens à chaîne carbonée plus longue présentent un intérêt supplémentaire lié à leur meilleure solubilité dans les solvants apolaires. On obtient des solutions stables de dialkylmagnésiens²⁰⁻²² (par exemple, par réaction d'un réactif de Grignard avec le *sec*-Buli en solvant apolaire. L'équilibre, grâce à la précipitation quantitative de LiX dans ce type de solvant est complètement déplacé²³) :

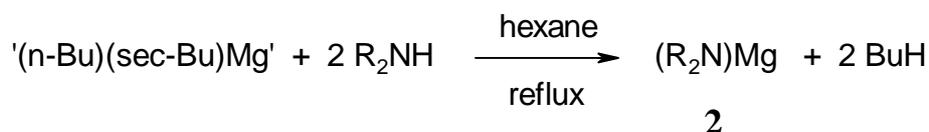


Le dibutylmagnésium que nous utilisons, commercialisé par la société Aldrich, a fait l'objet d'études à partir des travaux de Duff et coll.. Sa préparation est réalisée à partir de *sec*-BuLi et du réactif de Grignard, *n*-BuMgCl. Il comporte donc des groupements *sec*-butyl- et *n*-butyl-magnésium dans un rapport 1/1²⁴. La concentration du réactif est fixée à 1 mole par litre dans l'heptane.

Il faut souligner la différence de réactivité des deux groupements butyles. Le groupe *sec*-butyle, bien que thermodynamiquement plus basique, est moins réactif que le *n*-butyle. Cette particularité a été mise en évidence par Henderson²⁵ dans des études réalisées sur la structure des intermédiaires de réaction entre le dibutylmagnésium et l'hexaméthylidisilazane. Elles montrent la présence de structure de type **1** lorsque la réaction est conduite avec seulement 1 équivalent d'amine par rapport au dialkylmagnésium : l'organométallique conserve un groupe *sec*-butyle.



Une deuxième molécule d'amine n'intègre le composé **1** que si, non seulement le nombre d'équivalents d'amine est porté à 2 par rapport au dialkylmagnésium, mais surtout si le temps de réaction est suffisamment long à température ambiante (de 4 à 12 heures), ou, mieux, si le milieu est porté à reflux (de 1 à 4 heures).



Cette dernière remarque permet de souligner la grande stabilité thermique des amidures de magnésium par rapport aux amidures de lithium.

1.1.1.2. Structure des réactifs préparés

Les complexes organomagnésiens adoptent généralement une structure tétraédrique plus ou moins déformée suivant les ligands portés par le magnésium. D'autres états de coordination sont connus, magnésium tricoordiné¹¹ ou dicoordiné²⁶, mais sont beaucoup moins courants.

Si on considère l'ion magnésium, la valeur de son rayon ionique est faible de par le rapport charge/masse de cet ion. Il est même plus faible à degré de coordination égal que l'ion lithium²⁷.

	Mg²⁺	Li⁺
Rayon ionique (Å°) (coordination 4)	0,71	0,73

Cette donnée nous indique qu'à substituants amides identiques, les amidures de magnésium devraient être plus resserrés autour du cation métallique. Cependant ces simples considérations ne prennent pas en compte le degré de covalence qui existe dans les liaisons métal-ligand des organomagnésiens. Cette covalence est d'ailleurs plus marquée dans le cas

des organomagnésiens que dans le cas des organolithiens (40 % de caractère covalent pour C-Mg contre 35 % pour C-Li par exemple ²⁸). Lappert, pour estimer la longueur de la liaison M-N, considère les rayons de covalence ⁹ :

	R cov (Å°)	N-M estimée (Å°)	N-M mesurée (Å°)
Li	1,34	2,04	-
Mg	1,45	2,15	2,20

Cette nouvelle donnée ne permet pas non plus en elle-même de comparer les longueurs de liaison N-M entre les amidures de magnésium et de lithium, d'autant plus que les différents travaux portant sur les structures de ces organométalliques montrent que les longueurs de liaison sont variables d'un composé à l'autre.

Il faut préciser que les amidures de magnésium adoptent souvent une structure polymérique en solution, le groupement amino pouvant être, dans ce cas, terminal ou pontant.

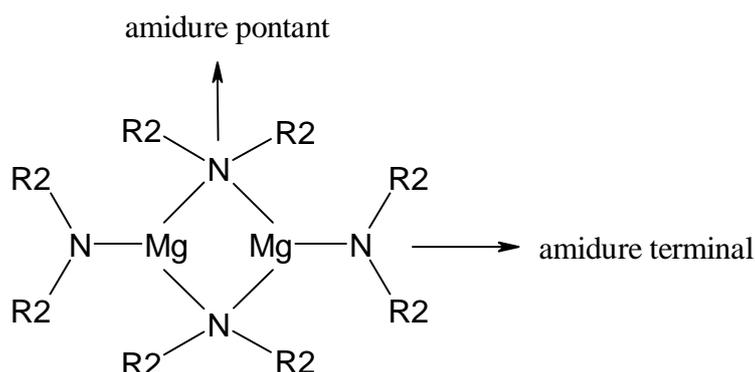


Schéma 2 : Structure des diamidures de magnésium en solvant apolaire.

Les travaux récents de Henderson et coll. ont parfaitement précisé les structures de ces réactifs ²⁹ en fonction de la nature du solvant ²⁶, de la température et de la durée de la réaction.

1.1.1.3. Utilisation de ces réactifs

Les amidures de magnésium, bien que beaucoup moins fréquemment utilisés que leurs analogues lithiés, ont fait l'objet d'un nombre relativement important d'applications du fait de leurs propriétés de base forte, thermiquement stable et peu nucléophile. Nous ne citerons ici que quelques exemples d'utilisation parmi les plus significatifs :

- l'orthoméallation de composés benzéniques et indoliques ^{30, 31}, grâce à la stabilité thermique des amidures de magnésium leur sélectivité est différente. De plus, l'encombrement stérique, plus important autour des deux atomes d'azote, les rend compatibles avec des groupes esters et amides sans attaque sur les groupements carbonyles ;

- la réduction des cétones en alcool ainsi que des sulfoxydes en solvant apolaire ^{32, 33} grâce à un transfert d'hydrure ;

- en ce qui concerne un amidure de magnésium symétrique particulier le diisopropylamidure de magnésium ou MDA- qui est celui que nous allons utiliser par la suite G. Lessène, au cours de sa thèse au Laboratoire ², a montré son efficacité en synthèse régio- et stéréo-sélective d'énoxysilanes, tout en effectuant ces préparations à température ambiante contrairement aux bases homologues lithiées. Il a ainsi pu montrer que le comportement du MDA est très sensible aux conditions de milieu (solvant, température, ordre d'addition des réactifs) ce qui lui confère un caractère très modulable en fonction de la sélectivité désirée. Il a, par exemple, établi qu'il est possible d'orienter la déprotonation d'une cétone en faveur du stéréoisomère E ou Z en modifiant le solvant ou le rapport solvant polaire de l'expérience/heptane du Bu₂Mg. Il a ensuite pu transposer ces études à la déprotonation énantiosélective de cétones pro-chirales à l'aide d'amidures de magnésium chiraux.

1.1.1.4. Conclusion

De ce petit aperçu, il ressort que les amidures de magnésium symétriques sont des réactifs peu étudiés et prometteurs. Plus difficiles à synthétiser avant l'arrivée sur le marché du dérivé Bu₂Mg, leur potentiel n'est pas encore entièrement découvert. Pour répondre à notre objectif, la réactivité de ce composé vis à vis de la déprotonation des dérivés aromatiques méritait d'être testée et c'est à ce titre que nous avons exploré ses potentialités.

1.1.2. Application du MDA à la synthèse des modèles siliciés recherchés

Nous avons utilisé le MDA pour déprotoner le thiophène en α de l'atome de soufre et coupler l'anion obtenu, dans un premier temps, avec le triméthylchlorosilane (Me₃SiCl) pour tester la déprotonation. Ensuite, nous avons couplé cet anion avec des silicates de méthyle et d'éthyle (Si(OMe)₄, Si(OEt)₄), ainsi qu'avec des trichlorosilanes comme MeSiCl₃ afin d'obtenir des silanes tridimensionnels.

1.1.2.1. Préparation chimique du réactif MDA et utilisation en déprotonation du thiophène et du 2-bromothiophène : mise au point des conditions standards

Le réactif basique est préparé selon le mode opératoire décrit par Eaton³⁰ tout en tenant compte des remarques de Henderson²⁵ sur les conditions de formation du diamidure de magnésium de l'HMDS. Comme le décrit le **Schéma 3**, le MDA est formé à partir de la solution commerciale de dibutylmagnésium dans l'heptane (1M), additionnée de THF (proportions THF/heptane 2 : 1, 67 % (vol) de THF dans l'heptane) et de iPr_2NH (2 équivalents par rapport au Bu_2Mg et distillée sur CaH_2 ou sur potasse avant chaque utilisation), l'ensemble étant porté au reflux pendant 1 heure.

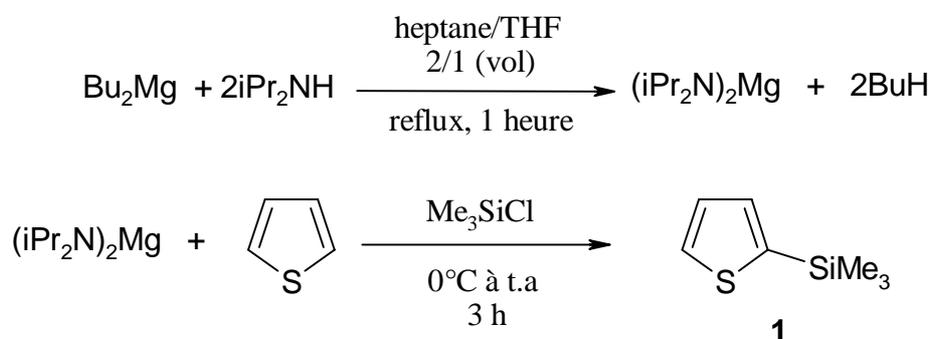


Schéma 3 : Préparation du MDA et utilisation pour la déprotonation du thiophène suivie du couplage avec Me_3SiCl

1.1.2.2. Réaction avec Me_3SiCl

Lorsque l'électrophile utilisé est le triméthylchlorosilane, la réaction se fait dans des conditions dites de « quench interne » selon Corey³⁴ : l'électrophile en excès et le MDA, peuvent cohabiter dans le milieu réactionnel sans risque de réactions parasites. En fait, cet électrophile est stable en présence d'une base forte encombrée à $0^\circ C$ et il n'y a pas de risque de polysubstitutions comme avec les électrophiles utilisés un peu plus tard : $MeSiCl_3$, $Si(OMe)_4$, $Si(OEt)_4$. Chaque molécule de substrat déprotonée se retrouve donc en présence d'un excès d'électrophile avec lequel elle peut théoriquement réagir en priorité.

Après refroidissement du milieu réactionnel à $0^\circ C$ et addition d'un excès plus ou moins grand du triméthylchlorosilane (de 1 à 10 équivalents), le substrat à déprotoner (le thiophène) est ajouté goutte à goutte (1 équivalent par rapport au MDA) et le milieu est laissé

sous agitation pendant quelques heures. Cependant, pour vérifier que les conditions de « quench interne » étaient les plus adaptées à ce genre d'expérience, certains essais ont été réalisés dans des conditions dites de « quench externe », c'est à dire que l'électrophile est ajouté une fois que le substrat est déprotoné (après un minimum de 3 heures). Le temps de réaction varie suivant les essais.

Pour le traitement, après évaporation de tous les volatils (THF, heptane, excès de Me_3SiCl) à l'aide de la pompe à palettes, le milieu est hydrolysé à l'aide d'une solution saturée et glacée de NaHCO_3 . Après extraction, neutralisation et évaporation nous obtenons le composé attendu ThSiMe_3 (**1**) avec un rendement brut faible : de 14 à 54 %. La purification par distillation ($E_{b760} = 150^\circ\text{C}$) nous amène finalement au ThSiMe_3 avec un rendement de 2 à 40%, inférieur à celui obtenu par la voie électrochimique (64 %).

Les essais les plus significatifs réalisés avec cet électrophile sont résumés dans le **Tableau 1** :

Tableau 1 : Essais avec Me_3SiCl comme électrophile

N°	Bu_2Mg	$(i\text{Pr})_2\text{NH}$	THF	Th-H	Me_3SiCl		Tps D	Tps R	ThSiMe_3 , Rdt	
					mmol	Mode de piégeage			h	h
1	7,5	14,3	20	7,5	8,3	I	-	10	30	20
2	7,5	14,3	20	7,5	9,5	E	12	1	15	7
3	15	28,6	40	15	15	I	-	40	34	25
4	7,5	14,3	20	7,5	7,5	I	-	15	54	40
5	15	28,6	40	15	15	I	-	6	14	2

Note : I = « quench interne », E = « quench externe », tps D = temps de déprotonation, si la réaction a lieu en condition de « quench externe », tps R = temps de réaction = temps total dans le cas du « quench interne » ou temps après l'ajout de Me_3SiCl dans le cas du « quench externe ».

A la lecture de ce tableau, nous pouvons noter que les conditions de « quench interne » donnent les meilleurs rendements (essais 1, 3, 4).

On peut également observer que les performances de la réaction sont meilleures quand on augmente le temps de celle-ci. En effet pour une quantité de Bu_2Mg égale à 7,5 mmol, on obtient 30% de rendement brut après 10h de réaction (essai 1) et 54% après 15h (essai 4). Si la quantité de Bu_2Mg double (15 mmol), on obtient 14% après 6h (essai 5) et 34% après 40h (essai 3). On en déduit que les meilleures conditions sont : 7,5 mmol de Bu_2Mg , méthode de « quench interne » et 15h de temps de réaction.

Ces résultats plutôt moyens nous permettent tout de même d'envisager la synthèse de Th_3SiMe (**7**) par cette méthode.

1.1.2.3. Réaction avec MeSiCl_3

Dans ce cas-là, l'électrophile est très réactif car il comporte 3 liaisons Si-Cl à substituer. Il est donc préférable de travailler dans des conditions de « quench externe » et d'ajouter l'électrophile à basse température (-78°C ou 0°C suivant les essais), après un temps de déprotonation du substrat qui varie également selon les cas.

a) Déprotonation du thiophène par le MDA et couplage avec MeSiCl_3

La réaction réalisée est représentée sur le schéma suivant (**Schéma 4**).

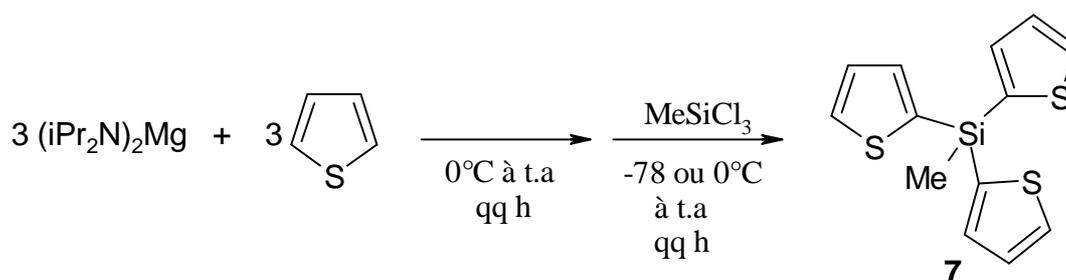


Schéma 4 : Déprotonation du thiophène par le MDA et couplage avec MeSiCl_3

Le traitement est identique à celui réalisé pour les manipulations avec Me_3SiCl , en revanche la purification est effectuée par chromatographie sur gel de silice, en raison du point d'ébullition plus élevé du composé attendu.

Les essais les plus significatifs sont récapitulés dans **Tableau 2** :

Tableau 2 : Essais significatifs réalisés avec MeSiCl₃ comme électrophile

N°	Bu ₂ Mg	iPr ₂ NH	THF	Th-H	MeSiCl ₃	Tps D	Tps R	Th ₃ SiMe, Rdt	
	mmol	mmol	mL	mmol	mmol	h	h	Brut ^d %	Isolé %
1	7,5	14,3	20	7,5	2,5	12	4	44	7
2	7,5	14,3	20	7,5	2,5	7	96	18	-
3	7,5	14,3	20	7,5	2,12	15	24	34	-
4	7,5	14,3	20	7,5	2,2	15	31	40	-
5	7,5	14,3	20	7,5	2,2	4	3	54	26 ^e
6	7,5	14,3	20	7,5	2,2	6	64	48	12
7	7,5	14,3	20	7,5	2,4	7	20	47	-
8	7,5	14,3	20	6,5	2,1	4	16	40	-
9 ^{a, c}	15	28	40	15	5	4	17	35	-
10 ^{b, c}	15	28	40	15	4,9	21	120 h TA 2 h reflux	33	-
11	7,5	14,3	20	7,5	2,1	3	32	59	29 ^f
12	15	28,5	40	15	5	2	3	22	-
13	15	28,5	40	15	5	5	2	24	8

Note : (a) : pas de reflux pour former la base, agitation 1 nuit à TA ; (b) : chauffage après l'ajout de MeSiCl₃ et le retour à température ambiante ; (c) : ajout de l'électrophile à 0°C au lieu de -78°C ; (d) : les rendements bruts sont calculés à partir de la masse du produit brut obtenu et compte tenu de la pureté de ce dernier déterminé par RMN ¹H ; (e) : échantillon isolé, Rdt = 39 %, pureté = 66% (RMN ¹H) ; (f) : échantillon isolé, Rdt = 41 %, pureté = 70 % (RMN ¹H)

La purification n'étant pas toujours aisée, lorsque le rendement brut est trop faible (inférieur à 40% environ), nous nous sommes contentés du résultat exprimé en rendement brut.

On peut noter que les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport substrat/électrophile supérieur à 3 (essai 5, 6, 11). On peut donc supposer que lorsque l'électrophile est en défaut, il se forme moins de silicones perturbant le cours de la réaction.

Lorsqu'on double les quantités (essais 9, 10, 12, 13), comme précédemment les rendements bruts obtenus sont moins bons et ne dépassent pas 30%.

Ces résultats déjà encourageant par rapport à la voie électrochimique, donnent un rendement en Th_3SiMe (7) légèrement supérieur à celui obtenu dans la littérature (9,6%)³⁵, mais plusieurs raisons s'opposent à la poursuite de cette voie :

- les spectres RMN ^1H des bruts de réaction, montrent des problèmes de sélectivité qu'on ne retrouvera pas par la suite par voie lithienne ; en fait, très souvent la réaction n'est pas totale malgré l'allongement des temps de réaction ou des chauffages au reflux qui semblent plutôt dégrader le produit ;

- ces rendements obtenus après une longue série d'expériences d'optimisation n'ont pu être améliorés : il semble donc difficile d'envisager la poursuite de l'extension des branches avec ce précurseur ;

- des expériences similaires réalisées par voie lithienne donnent de bien meilleurs résultats (Rdt = 31 à 98%) sans problèmes de traitement : ici l'élimination de l'amine, de l'heptane, du réactif Bu_2Mg et des sels de magnésium rend la purification difficile.

Nous avons tout de même effectué quelques essais, sur un substrat différent (le 2-bromothiophène) d'une part, avec le même électrophile, et d'autre part sur le même substrat avec des électrophiles différents des chlorosilanes que sont les silicates d'éthyle et de méthyle beaucoup moins corrosifs donc moins contraignants d'utilisation.

b) Déprotonation du 2-bromothiophène par le MDA et couplage avec MeSiCl_3

La réaction du MDA en présence de MeSiCl_3 a été envisagée sur le 2-bromothiophène dans les mêmes conditions que celles qui avaient été mises en place sur le thiophène. L'intérêt de la mise en œuvre de cette réaction est double :

- le MDA est recherché pour ses propriétés basiques et peu nucléophiles : à ce titre, la déprotonation en 5 du substrat sera favorisée par rapport à une éventuelle nucléophilie et la liaison $\text{C}_2\text{-Br}$ doit rester intacte. Par cette réaction, l'évaluation basicité/ nucléophilie du MDA sera faite.

- en conséquence, cette sélectivité dans la réactivité du MDA nous permettrait d'accéder à un composé silicié trigonal tribromé utile pour envisager de polariser les branches et d'étendre ainsi la conjugaison des enchaînements autour du silicium par des couplages croisés aryle-aryle, par exemple.

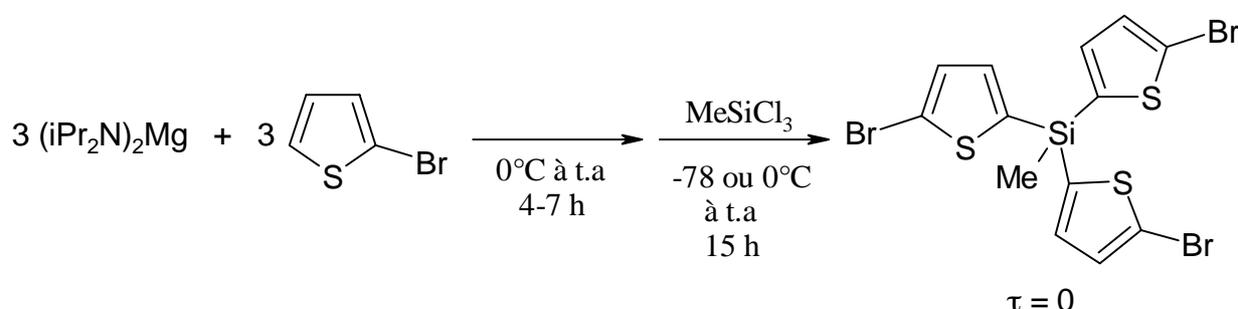


Schéma 5 : Déprotonation du 2-bromothiophène par le MDA et couplage avec MeSiCl₃.

Les essais ont été faits sur 15 mmol de substrat en engageant dans 40 mL de solvant (THF), 28 mmol de iPr_2NH et 5 mmol de $MeSiCl_3$. L'analyse a été faite après 15 heures de réaction. Les essais ont été réalisés en faisant varier le temps de déprotonation. Lorsque ce temps de déprotonation a été de 4 heures, les produits de réaction ont été du 2-bromothiophène et un produit non identifié ; lorsque le temps de déprotonation était de 7 heures, aucune réaction n'a été enregistrée.

1.1.2.4. Réaction avec Si(OMe)₄ et Si(OEt)₄

Ces deux électrophiles ont été utilisés dans le but de réaliser des silanes tridimensionnels comportant une fonction Si-OMe ou Si-OEt, mais également pour synthétiser des silanes tétradimensionnels et s'affranchir ainsi de l'utilisation de $SiCl_4$, composé très corrosif et pas toujours facile à manipuler et à purifier.

a) Déprotonation du thiophène par le MDA et couplage avec Si(OEt)₄

Des deux silicates cités plus haut, celui-ci a été testé en premier, bien que la liaison O-Me soit plus fragile que la liaison O-Et, car nous espérons avoir une meilleure sélectivité et ne substituer effectivement que 3 fonctions éthoxy sur les 4 possibles. De plus, c'est le moins toxique des deux.

Bien que nous ne soyions plus en présence de 3 liaisons Si-Cl, ce composé présente 4 fonctions substituables et, même si nous ne voulons en substituer que 3 dans un premier temps, nous choisissons de continuer avec des conditions de « quench externe » comme pour MeSiCl₃. La réaction est représentée sur le **Schéma 6** :

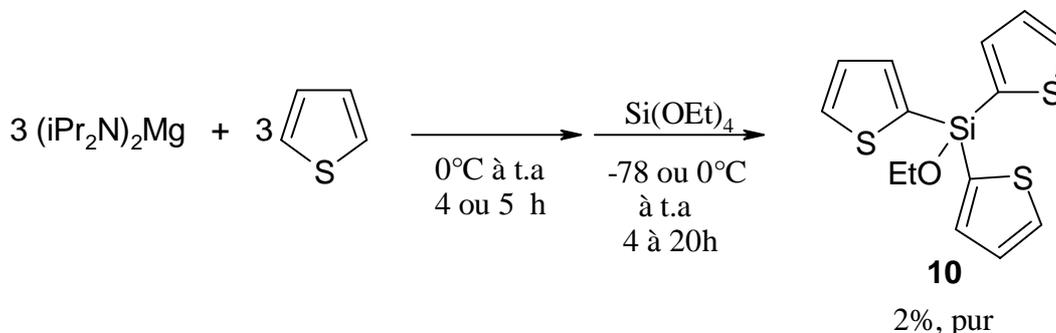


Schéma 6 : Déprotonation du thiophène par le MDA et couplage avec Si(OEt)₄.

Le traitement est le même que précédemment et le produit attendu Th₃SiOEt est solide, la purification est réalisée par chromatographie sur gel de silice.

Les essais les plus significatifs sont récapitulés dans le **Tableau 3** :

Tableau 3 : Essais significatifs réalisés avec Si(OEt)₄ comme électrophile

N°	Bu ₂ Mg	iPr ₂ NH	THF	Th-H	Si(OEt) ₄	Tps D	Tps R	Th ₃ SiOEt, Rdt %	
	Mmol	mmol	mL	mmol	mmol	h	h	Brut	Pur
1	7,5	14,3	20	6,25	2,24	5	20	38	-
2	7,5	14,3	20	6,25	2,24	4	4	10	2
3^a	30	57,2	80	30	8,96	4	4	53	1

Note: Tps D = temps de déprotonation, Tps R = temps de réaction (a) : Si(OEt)₄ est ajouté à 0°C au lieu de -78°C.

Ce tableau montre que même si les rendements bruts peuvent être considérés comme acceptables, le produit final est, lui, obtenu, après purification, avec des rendements extrêmement faibles qui ne permettent, en aucun cas, de l'utiliser pour poursuivre les étapes de synthèse. Nous avons alors essayé de jouer sur les quantités (essai 3), en les multipliant par 4, dans l'espoir de rendre la séparation plus aisée. Dans ces conditions, même si le rendement brut augmente assez nettement, nous ne récupérons qu'une quantité infime de produit. Cet essai a également été réalisé en ajoutant l'électrophile à 0°C pour voir s'il n'y avait pas un

problème de réactivité, mais vu le rendement brut, le problème semblerait plutôt provenir de la purification. En fait, les rendements bruts sont trompeurs, ils représentent des mélanges de produits où une, deux ou trois fonctions O-Et sont substituées. Or, les signaux thiophéniques en RMN ^1H de ces différents produits sont superposés ou, en tous cas, très proches. Cela explique qu'avec un rendement brut important nous arrivons à un rendement en produit purifié très faible, car tous ces produits ont des R_f également très proches et sont donc très difficiles à séparer.

b) Déprotonation du thiophène par le MDA et couplage avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$

Les conditions dites de « quench externe » sont maintenues et la réaction est représentée sur le **Schéma 7** :

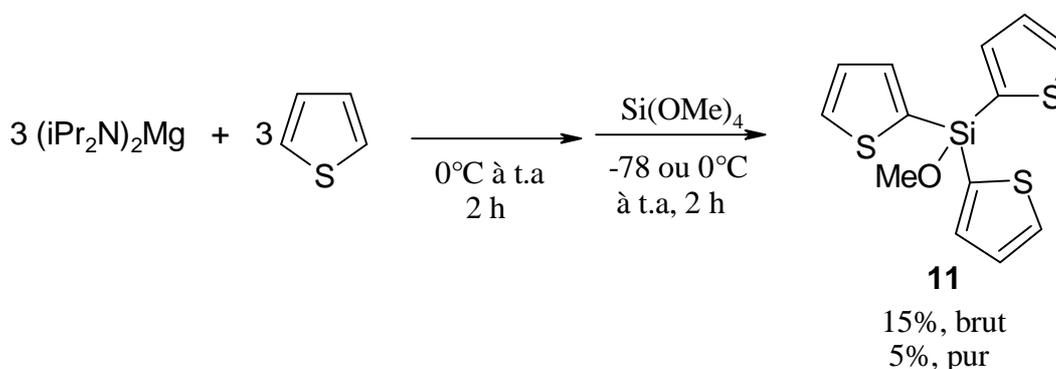


Schéma 7 : Déprotonation du thiophène par le MDA et couplage avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

Le traitement est le même que précédemment et le produit attendu Th_3SiOMe (**11**) est un solide, la purification est également réalisée par chromatographie sur gel de silice.

Les essais ont été réalisés dans 20 mL de THF en engageant 7,5 mmol de Bu_2Mg , 14,3 mmol de iPr_2NH et 2,5 mmol de $\text{Si}(\text{OMe})_4$. Les temps de déprotonation et de réaction sont de 2 heures. Le rendement brut est de 13 à 15% et le rendement en produit purifié de 4 à 5%.

Ces résultats montrent que les rendements bruts sont faibles, et que le produit final est, obtenu, après purification, avec un rendement très faible. Comme avec $\text{Si}(\text{OEt})_4$, on a un mélange de produits de mono-, di- et trisubstitution lorsqu'on utilise $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile. Compte tenu des rendements obtenus, cette voie de synthèse des modèles désirés n'est pas suffisamment performante pour être retenue.

1.1.2.5. Conclusion

D'après l'ensemble de ces réactions, il ressort que le MDA est une base assez forte, capable de déprotoner le thiophène. Cependant, les conditions expérimentales ne sont peut-être pas encore bien maîtrisées pour utiliser ce composé à grande échelle et, surtout, pour synthétiser les précurseurs que nous envisagions. En effet, nous n'obtenons que de très faibles rendements, quand les électrophiles sont des silicates, et des faibles rendements, à peine meilleurs, lorsque les chlorosilanes sont utilisés comme électrophile.

Notons cependant que le Th_3SiMe est obtenu par cette méthode avec un rendement trois fois supérieur à celui mentionné dans la littérature (9,6%) par Lukevits et coll.³⁵.

1.2. Synthèse lithienne

1.2.1. Introduction

Les organolithiens sont synthétisés par réaction de composés organiques halogénés avec le lithium métallique, par réaction d'échange lithium halogène, ou par arrachement de proton à partir de *n*-butyllithium³⁶.

Les exemples de lithiation du thiophène sont très nombreux dans la littérature. Les conditions opératoires les plus efficaces sont soit BuLi/solvant polaire ou BuLi/solvant apolaire/TMEDA,³⁷. On peut toutefois remarquer que les réactions sont très souvent orientées par d'autres substituants portés par le thiophène^{38,39} -notamment en position 2 pour lithier en 5 et en position 3 et 4 pour lithier en α de l'atome de soufre-. Citons par exemple la lithiation suivie d'une carboxylation⁴⁰.

1.2.2. Avec BuLi comme nucléophile et MeSiCl₃ comme électrophile

Les essais de lithiation ont été tentés sur le thiophène et le 2- bromothiophène, les positions en α du soufre étant particulièrement réactives. Le butyllithium utilisé est dosé à 2,5 mol par litre dans l'hexane. Il est ajouté goutte à goutte sur une solution contenant le substrat à déprotoner (le thiophène ou le 2-bromothiophène) dans le THF à -78°C . Ensuite, on laisse la température remonter lentement à environ -50°C pendant 10 minutes pour parfaire la déprotonation, puis la solution est ramenée à -78°C pour ajouter l'électrophile, chlorosilane ou silicate.

La réaction réalisée est représentée sur le **Schéma 8** :

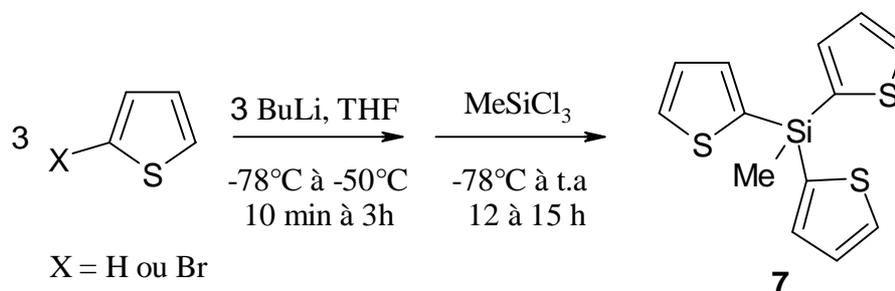


Schéma 8 : Déprotonation du thiophène ou du 2-bromothiophène par le BuLi et couplage avec MeSiCl₃.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 4** :

Tableau 4 : Récapitulatif des essais réalisés avec MeSiCl₃ comme électrophile

N°	BuLi	Th-X	MeSiCl ₃	Tps D -78°C à -50°C	Tps R	Th ₃ SiMe, Rdt %		
						mmol	mmol	mmol
1 X = H	30	20	6,45	10	12	90	45	-
2 X = H	20	20	6,45	10	12	78	66	-
3 ^a X = Br	9,45	6,3	2,09	180	15	90	90	35

Note : THF = 20 mL ; tps D = temps de déprotonation, tps R = temps de réaction, (a) : déprotonation entre -78°C et 0°C ; (b) : Rdt en masse de produit brut ; (c) : Rdt réel en produit brut corrigé par dosage RMN ¹H.

Les résultats obtenus sont prometteurs, et dans l'ensemble supérieurs à ceux obtenus avec le MDA. Les composés n'ont pas tous été purifiés puisque les spectres obtenus à partir des bruts de manipulation permettaient de les caractériser.

Par rapport au MDA, nous gagnons une étape de réaction puisqu'il n'est pas nécessaire de former la base à reflux, ce qui n'est pas négligeable pour poursuivre la synthèse à partir de ces précurseurs. Nul besoin non plus de distiller la diisopropylamine avant chaque manipulation. En ce qui concerne le traitement, les sels de lithium s'éliminent plus facilement que leurs homologues magnésiés car ils sont très solubles dans l'eau ; ainsi on évite l'évaporation longue et fastidieuse de l'heptane, puisque le butyllithium est en solution dans l'hexane, qui est plus volatil, et qui est présent en moins grande quantité car le butyllithium est dosé à 1,6 ou 2,5 M au lieu de 1 M pour le Bu₂Mg.

Il nous restait encore un certain nombre de problèmes à résoudre et notamment de sélectivité pour obtenir des rendements assez importants pour pouvoir continuer la synthèse. Comme on pouvait s'y attendre, le **Tableau 4** montre qu'à partir du thiophène, le couplage n'est pas aussi sélectif qu'à partir du 2-bromothiophène. A la fois pour des problèmes de coûts, d'efficacité et de commodité, nous avons choisi d'utiliser du thiényllithium, un composé commercialisé par Aldrich en solution (1M) dans le THF.

L'utilisation de ce composé est reportée dans bon nombre de travaux, Nakayama et coll.⁴¹, Widdowson et coll.⁴² ainsi que He et coll.⁴³. Malgré un coût légèrement supérieur à celui du butyllithium, il permet d'obtenir de très bons résultats et une excellente sélectivité. De plus, son utilisation en solution dans le THF dans nos milieux réactionnels nous permet d'éviter l'utilisation de solvants apolaires dans lesquels nos composés sont peu solubles. Il permet en une seule étape d'obtenir les composés tri et tétra-dimensionnels avec d'excellents rendements bruts et de bons rendements en produit purifié.

Pour toutes ces raisons, le thiényllithium a vraiment été un réactif de choix pour la suite de nos synthèses.

1.2.3. Avec du ThLi

Le thiényllithium s'utilise très facilement, il suffit de lui ajouter un électrophile à -78°C : on supprime ainsi une étape de réaction.

1.2.3.1. Avec MeSiCl₃ comme électrophile

La réaction réalisée est représentée sur le **Schéma 9** et les résultats obtenus sont rassemblés dans le **Tableau 5** :

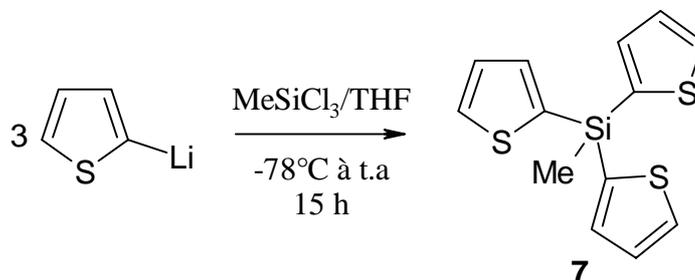


Schéma 9 : Couplage du ThLi avec MeSiCl₃.

Tableau 5 : Essais de couplage du thiényllithium avec MeSiCl₃

N°	ThLi	MeSiCl ₃ , -78°C	Th ₃ SiMe, Rdt %	
	mmol	mmol	brut	pur
1	20	6,5	78 à 98	43 à 46
2	30	10	86 à 98	86 à 98
3	50	17	92 à 98	41 à 98

Les proportions relatives de ThLi/MeSiCl₃ varient autour de la stœchiométrie sans qu'on puisse relier significativement ces variations aux résultats qui sont bien meilleurs que tous ceux obtenus par les autres méthodes. De plus, on peut raisonner sur des rendements bruts car la pureté des produits bruts est étonnante et souvent aucune purification n'est nécessaire. Les rendements isolés se trouvent anormalement amputés à cause des difficultés de purification.

Nous avons donc continué sur cette voie pour la synthèse de nos précurseurs en utilisant d'autres électrophiles.

1.2.3.2. Avec ViSiCl₃ comme électrophile

L'introduction d'une fonction vinyle sur nos modèles était intéressante pour augmenter la conjugaison sur le précurseur et parce qu'elle pouvait permettre par la suite d'effectuer des couplages de type Heck pour allonger cette branche.

La réaction réalisée est représentée sur le **Schéma 10**.

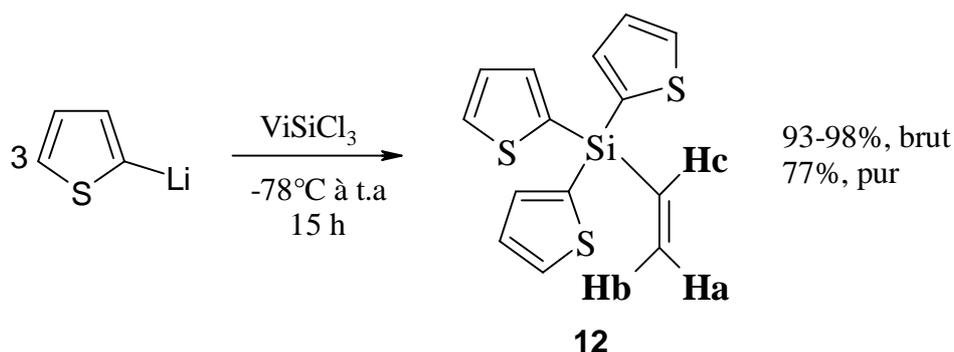


Schéma 10 : Couplage du ThLi avec ViSiCl₃

Quand on réalise cette réaction, pendant 15 h en engageant de 20 à 30 mmoles de ThLi et de 6,5 à 10 mmoles de ViSiCl₃, les rendements bruts obtenus varient de 93 à 98% et les rendements isolés atteignent 77%.

Avec cet électrophile, les rendements obtenus sont bons : au moment de la purification de ce produit, il faut veiller à ce que la chromatographie sur silice soit la plus rapide possible pour ne pas perdre trop de produit sur la colonne : pour cela on relie la colonne de silice à une trompe à eau pour faire une chromatographie flash sous vide. Cette technique s'est avérée applicable et efficace car le brut réactionnel à purifier était relativement propre.

1.2.3.3. Avec PhSiCl₃ comme électrophile

L'introduction d'une fonction phényle sur nos modèles était encore plus intéressante que la fonction vinyle pour augmenter la conjugaison sur le précurseur.

La réaction réalisée est représentée sur le **Schéma 11** :

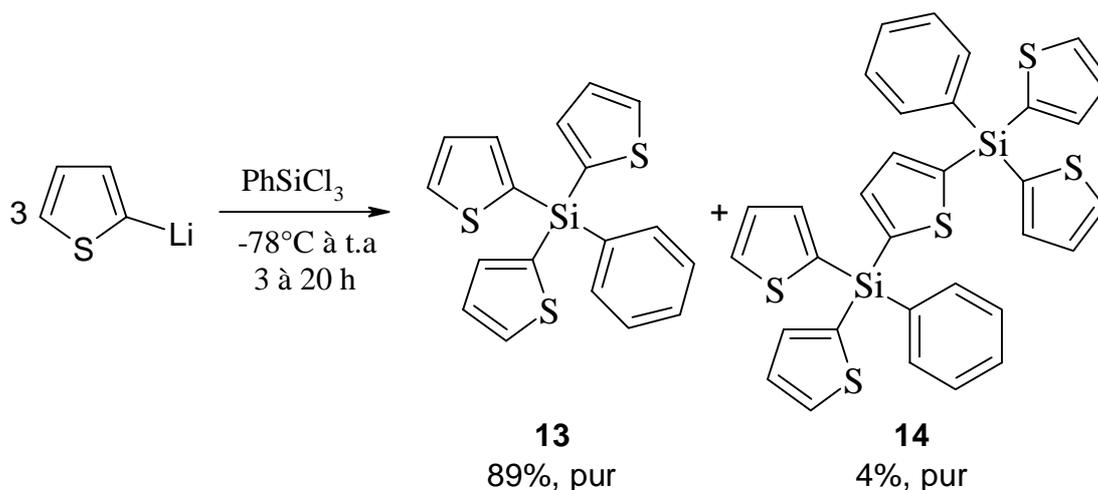


Schéma 11 : Couplage du ThLi avec PhSiCl₃.

On obtient bien le composé **13** attendu, mais il est en mélange avec le composé **14** ; **13** et **14** sont séparés lors de la purification par chromatographie sur colonne. Les proportions

relatives en produit **13** et **14** sont données dans le **Tableau 6**. Le composé **14** a été facilement identifié car Nakayama et coll. ⁴¹ ont isolé un composé voisin lors du couplage du thiényllithium avec Si(OMe)₄, problème que nous rencontrerons un peu plus loin lors de la même réaction. Ces composés viennent probablement d'échanges d'atomes de lithium dans le milieu, ou de la déprotonation de ThPhSiCl₂ formé dans la première étape.

Tableau 6 : Couplage du ThLi avec PhSiCl₃

N°	ThLi	PhSiCl ₃ -78°C	Tps de R	Th ₃ SiPh + (Th ₂ PhSi) ₂ T		Th ₃ SiPh 13	(Th ₂ PhSi) ₂ T 14
	mmol	mmol	h	τ (%)	Rdt Brut % Th ₃ SiPh*	Rdt pur %	Rdt pur %
1	20	6,5	15	100	66	37	15
2	20	6,5	15	100	97	89	4
3	25	8	20	100	85	38	1
4	37,4	12,4	3	100	89	70	3

Note : Tps R = temps de réaction, (*)Rendement évalué par RMN ¹H.

Sauf dans le premier essai, l'obtention du composé **14** est minoritaire et est difficile à relier avec les temps de réaction. De plus, les rendements en produit **13** sont bons ou très bons et, suivant les essais, vont jusqu'à 89%.

1.2.3.4. Avec des silicates

Comme précédemment, Si(OEt)₄ et Si(OMe)₄ sont utilisés pour synthétiser des composés trigonaux, mais aussi tétraonaux, qui se rapprochent plus des modèles de type octupolaire intéressants pour l'ONL.

Dans ce cas, nous nous sommes également trouvés confrontés à un problème de sélectivité car la réaction va trop loin ; même avec exactement un équivalent d'électrophile Si(OR)₄ pour 3 équivalents de thiényllithium, on obtient le produit attendu et une quantité non négligeable de Th₄Si. Le schéma réactionnel est représenté ci-dessous : (**Schéma 12**)

Tableau 7 : Essais de couplage entre 3ThLi et Si(OEt)₄ ou Si(OMe)₄

N°	Si(OR) ₄ -78°C	Tps R	Rdt brut %		Rendement en Th ₃ SiOR pur
			mmol	h	Th ₃ SiOR
1	Si(OMe) ₄ , 6,5	15	25	75	-
2	Si(OEt) ₄ , 6,5	24	-	-	15
3^b	Si(OMe) ₄ , 6,7	15	52	48	8
4^b	Si(OMe) ₄ , 6,67	3	80	20	40
5^b	Si(OEt) ₄ , 6,5	3	90	10	53

Note : ThLi : 20 mL = 20 mmol, (a) : les proportions pour le rendement brut sont calculées d'après le spectre RMN ¹H ; (b) : addition inverse, la température d'une solution contenant l'électrophile et un minimum de THF est abaissée à -78°C et le ThLi est ensuite ajouté goutte à goutte.

Pour obtenir directement le Th₄Si (**15**), nous avons réalisé la même expérience que précédemment mais en utilisant 4 équivalents de ThLi pour des quantités d'électrophile allant de 1 à 0,9 équivalent. Le problème rencontré dans cette réaction est identique à celui rencontré lors de la synthèse de Th₃SiPh (**13**) : comme Nakayama et coll.⁴¹ nous avons obtenu outre le Th₄Si (**15**) recherché un autre composé **16**, parfaitement identifié. Les proportions relatives en produits **15** et **16** sont données dans le tableau récapitulatif (**Tableau 8**). Le schéma réactionnel est le suivant (**Schéma 13**) :

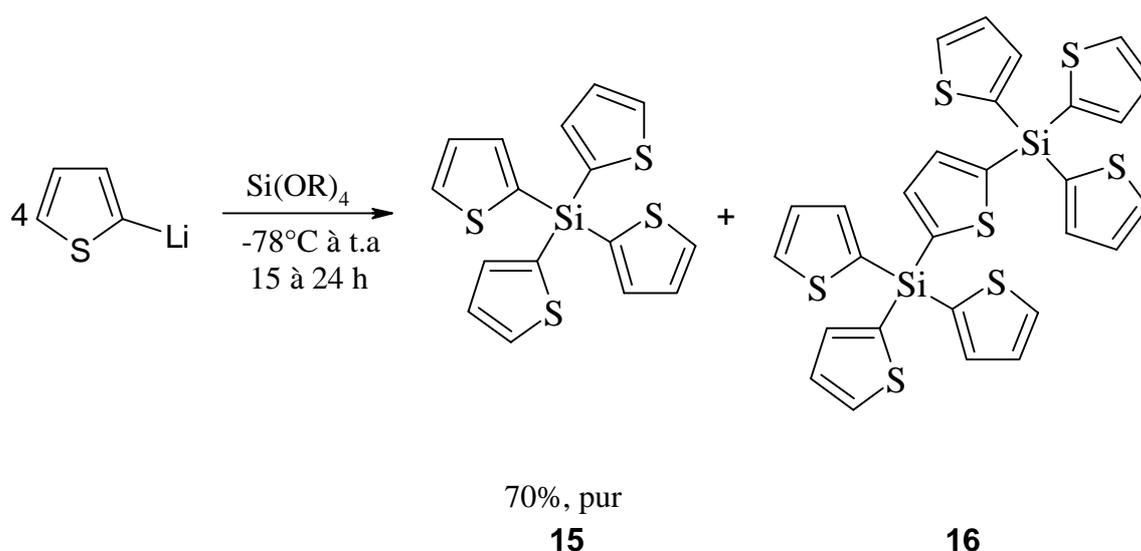


Schéma 13 : Couplage de 4 ThLi avec Si(OMe)₄.

Tableau 8 : Essais de couplage entre 4 équivalents de ThLi et Si(OMe)₄

N°	ThLi	Si(OMe) ₄ , -78°C	Tps R	τ	Th ₄ Si 15	(Th ₃ Si) ₂ T 16
	mmol	mmol	h	%	Rdt pur %	Rdt pur %
1	17	3,83	15	78	45	20
2	20	5	15	45	-	-
3	20	5	15	46	30	3
4	20	4,5	15	100	53	33
5	15	3,38	24	73	70	Non chiffré
6	20	4,5	15	50	18	Non chiffré
7	27	6,72	15	82	45	Non chiffré

En produit **15**, les rendements bruts vont de 45 à 82% tandis que les rendements purs sont eux compris entre 18 et 70%. La proportion en produit **16** varie sans qu'on puisse la relier clairement aux conditions expérimentales. De plus, **16** est récupéré en fin de colonne chromatographique, son rendement isolé n'a pas toujours été chiffré car « a priori », il ne nous intéressait pas.

1.2.4. Avec du LDA

Pour étendre la conjugaison des substituants autour du silicium sur des modèles tels que Th₃SiMe, l'accès à (BrT)₃SiMe, possédant une position réactive bromée est intéressant pour envisager ensuite des couplages aryle-aryle.

Les expériences qui avaient échoué sur le 2-bromothiophène avec le MDA ont été reprises avec du LDA en suivant le mode opératoire préconisé par Tour et coll.⁴⁴. Dans un premier temps, la synthèse du (2-triméthylsilyl)-5-bromothiophène (BrTSiMe₃ **3**) a été reproduite.

1.2.4.1. Réaction du LDA sur le 2-bromothiophène en présence de Me₃SiCl

On synthétise tout d'abord le LDA en faisant réagir une solution de BuLi ajoutée goutte à goutte sur de la diisopropylamine fraîchement distillée à -78°C. La température est remontée à 0°C pendant 5 minutes afin de parfaire la réaction.

Ensuite, elle est ramenée à -78°C pour ajouter le substrat (2-bromothiophène). On laisse la température remonter à 0°C pendant 5 minutes, puis on refroidit le milieu réactionnel de nouveau à -78°C ; l'électrophile choisi (ici Me_3SiCl) est ajouté à son tour avant qu'on laisse remonter la température à l'ambiante pendant 30 minutes.

La réaction est représentée sur le **Schéma 14**.

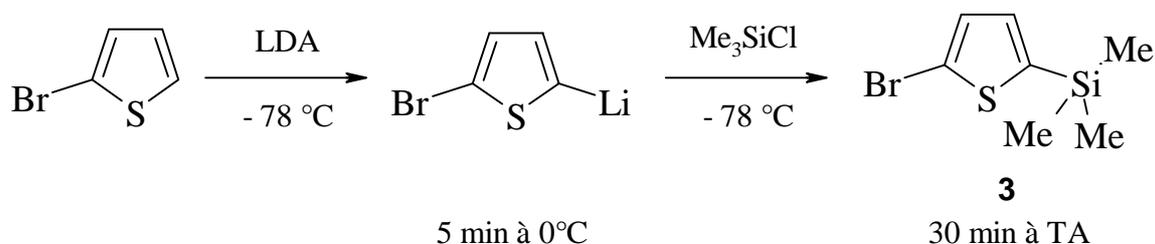


Schéma 14 : Action du LDA sur le 2-bromothiophène en présence de Me_3SiCl

On obtient le composé attendu avec un rendement de 70% après purification par chromatographie sur colonne de silice.

Nous envisageons d'adapter cette méthode à la préparation de $(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ (**17**), molécule que nous n'avons pas pu synthétiser avec le MDA.

1.2.4.2. Réaction du LDA sur le 2-bromothiophène en présence de MeSiCl_3 et d'autres électrophiles

La même méthode a été appliquée et le schéma réactionnel est le suivant : (**Schéma 15**).

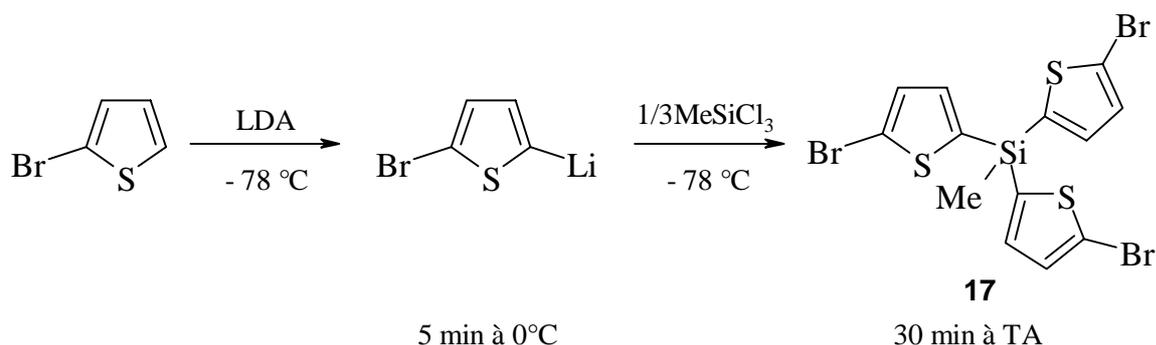


Schéma 15 : Action du LDA sur le 2-bromothiophène en présence de MeSiCl_3 .

On obtient le tris(5-bromo-2-thiényl)méthylsilane [$(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ **17**] avec un rendement de 22 % après purification alors qu'il était de 95% sur le brut réactionnel.

Toutes les analyses effectuées sur ce produit sont correctes mais étonnamment cette expérience n'a jamais pu être reproduite, ni avec MeSiCl_3 , ni avec aucun autre trichlorosilane (ViSiCl_3) ou silicate d'alkyle ($\text{Si}(\text{OMe})_4$).

Puisque cette voie de synthèse n'a pas permis d'accéder aux composés siliciés tridimensionnels bromés de façon satisfaisante, nous envisagerons de fonctionnaliser nos composés par halogénéation ou métallation directes, afin d'étendre ensuite la conjugaison des substituants autour de l'atome central de silicium.

2. Extension des branches à partir des précurseurs déjà obtenus

En vue d'allonger les substituants autour de l'atome de silicium au moyen de couplages de type aryle-aryle, nous avons besoin d'un halogène en position 5 sur les thiophènes terminaux. Comme nous n'avons pas réussi (ou peu) à synthétiser le précurseur déjà bromé, nous avons décidé dans un premier temps d'halogéner -bromer ou ioder- directement les précurseurs.

2.1. Halogénéation

2.1.1. Rappels bibliographiques sur les couplages aryle-aryle catalysés au palladium

2.1.1.1. Généralités sur la catalyse au palladium

La formation de la liaison carbone-carbone à partir de réactifs organométalliques et de substrats électrophiles (souvent iodés ou bromés) occupe une place privilégiée en chimie organique. Ces réactions ont connu un essor considérable depuis l'introduction de la catalyse par les métaux de transition (**Schéma 16**)⁴⁵.

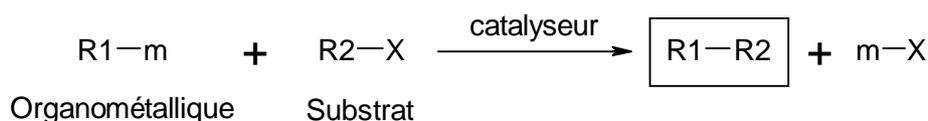


Schéma 16 : Formation de la liaison carbone-carbone.

Aujourd'hui cette méthodologie touche des domaines de la synthèse tels que les polymères, la chimie supramoléculaire ou les molécules bioactives. Citons pour exemple la très belle synthèse de la rapamycine, qui a des propriétés antibiotiques réalisée en 1993 par Nicolaou et son équipe⁴⁶ dont l'étape clé est une macrocyclisation catalysée par le palladium (Schéma 17).

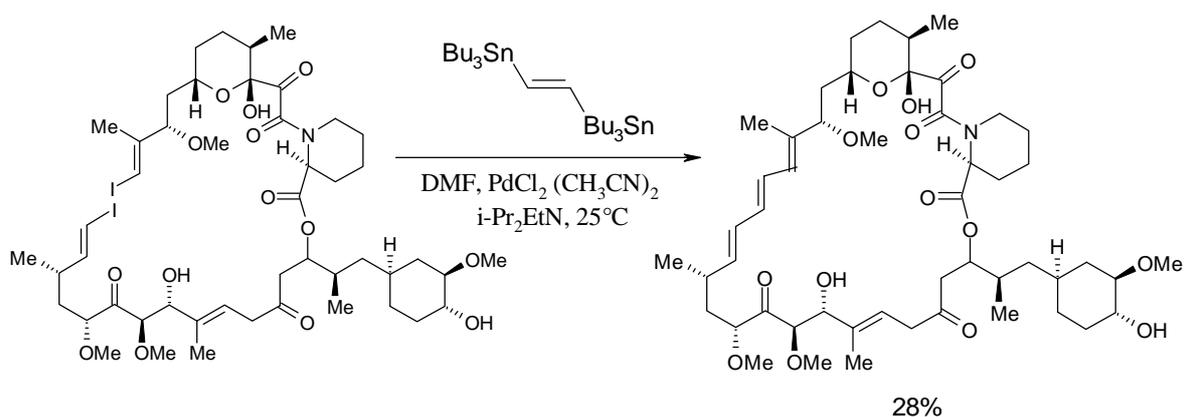


Schéma 17 : Synthèse de la rapamycine.

Avant de passer en revue, les principaux types d'organométalliques utilisés dans les réactions de couplage, nous allons définir les principales étapes du cycle catalytique.

a) Cycle catalytique

Le **Schéma 18** représente le mécanisme catalytique généralement accepté⁴⁷. Ce cycle consiste en

(α) une addition oxydante du substrat électrophile R_2-X sur un complexe au palladium⁽⁰⁾ insaturé à 14 électrons de valence

(β) une transmétallation entre le composé organométallique R_1-m et le complexe au palladium^(II) formé,

(γ) une isomérisation trans-cis du diorganopalladium^(II),

(δ) une élimination réductrice du *cis*-diorganopalladium^(II) donnant le produit de couplage désiré tout en régénérant l'espèce catalytique active.

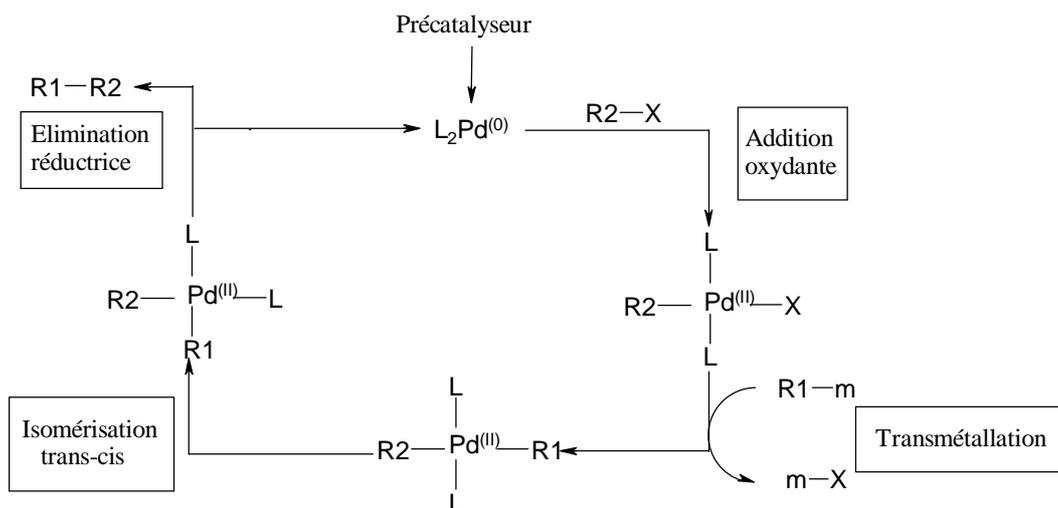


Schéma 18 : Cycle catalytique du palladium.

α) Addition oxydante

L'espèce palladiée active du cycle catalytique est un palladium de degré d'oxydation zéro. Ce palladium⁽⁰⁾ peut être obtenu à partir d'un pré-catalyseur de degré d'oxydation (0) par perte de ligands L⁴⁸ (ligands formant des liaisons datives avec le palladium) ou par un pré-catalyseur de degré d'oxydation (II) réduit in-situ par l'organométallique, via un échange de ligands X (ligands formant des liaisons covalentes avec le palladium) suivi d'une élimination réductrice⁴⁹ (**Schéma 19**).

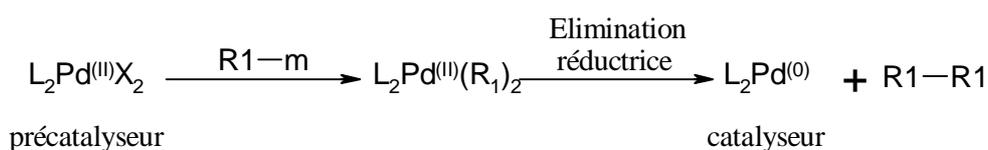


Schéma 19 : Synthèse du catalyseur.

La première étape du cycle catalytique est l'addition oxydante du substrat électrophile R₂-X sur le palladium (0), qui passe alors au degré d'oxydation (II). Cette étape sera donc favorisée par des ligands fortement σ-donneurs (ligands L forts) compensant le déficit électronique du palladium⁵⁰.

β) Transmétallation

L'étape limitante de transmétallation est l'étape la moins bien comprise du cycle catalytique. Cette réaction équilibrée procéderait selon un mécanisme S_E2 , la force motrice étant la plus grande électropositivité du métal au sein de l'organométallique R_1-m par rapport au palladium au sein du complexe palladié R_2PdL_2X . Ce mécanisme serait ouvert, avec inversion de la stéréochimie du groupe R^1 , lorsque la réaction est conduite dans un solvant polaire stabilisant les charges partielles ^{51, 52}, ou bien cyclique avec conservation de la stéréochimie de R_1 dans un solvant apolaire ou peu polaire (**Schéma 20**) ⁵³.

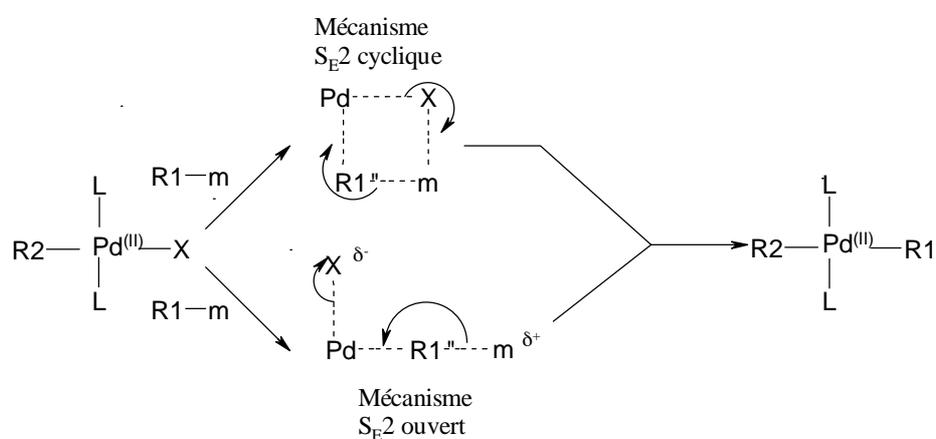


Schéma 20 : Etape de transmétallation.

Lors de cette transmétallation, les stéréochimies du groupe R_2 et du complexe palladié restent inchangées.

γ) Isomérisation / Elimination Réductrice

L'étape d'élimination réductrice est la dernière étape du cycle catalytique qui fait apparaître la liaison σ carbone-carbone. L'élimination s'opère selon un mécanisme supposé à trois centres, les deux groupes étant en position cis sur le palladium.

Cette position peut être occupée « de facto » par R_1 et R_2 après la transmétallation, lorsqu'un ligand bidentate chélatant, le palladium en cis est utilisé ⁵⁴. Mais en l'absence de tels ligands, les deux groupes R_1 et R_2 se retrouvent en trans sur le palladium après la transmétallation. Une isomérisation trans-cis est alors nécessaire. Trois mécanismes sont proposés pour expliquer cette isomérisation :

- l'élimination réductrice dissociative :

Stang et Kowalski⁵⁵ ont montré qu'un complexe de platine(II) plan carré résultant de la transmétallation serait susceptible de perdre un ligand L pour donner un complexe T ou Y responsable de l'isomérisation (**Schéma 21**). Cette étude peut être étendue au palladium, un tel complexe Y du palladium ayant été caractérisé par Sterzo et son équipe⁵⁶.

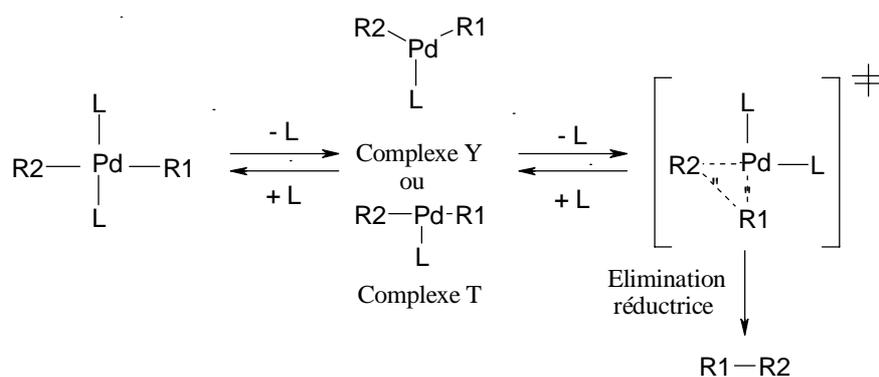


Schéma 21 : Elimination réductrice dissociative.

Ce mécanisme peut expliquer pourquoi un excès de ligands L dans le milieu réactionnel peut partiellement inhiber la réaction de couplage, la dissociation étant alors défavorisée.

- l'élimination réductrice non dissociative

Ce mécanisme ne fait pas apparaître de dissociation ligand-palladium mais des échanges de groupes organiques entre le palladium et l'organométallique⁵⁷ (**Schéma 22**). Le trans-diorganopalladium^(II) $\text{R}_1\text{-Pd-R}_2$ (obtenu après l'étape d'addition oxydante), s'isomériserait en sa forme cis par un processus intermoléculaire impliquant un second échange de groupe organique avec l'organométallique $\text{R}_1\text{-m}$. Le cis-diorganopalladium^(II) $\text{R}_1\text{-Pd-R}_1$ ainsi formé pourrait alors donner le produit d'homocouplage en fin de réaction $\text{R}^1\text{-R}^1$, ou après nouvel échange palladium^(II)-organométallique, le produit de couplage croisé attendu.

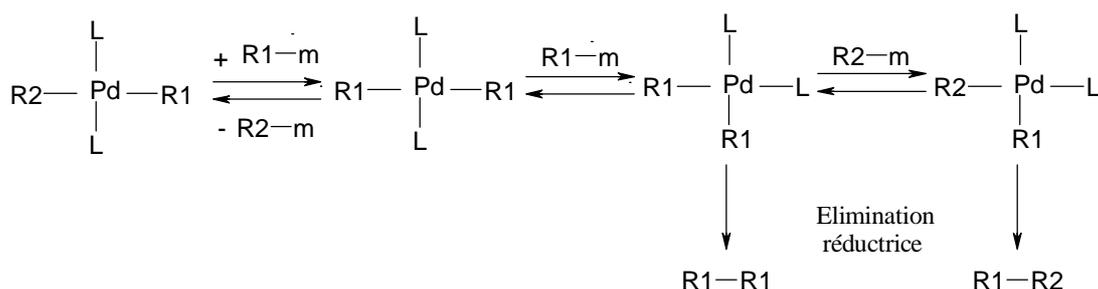


Schéma 22 : Elimination réductrice non dissociative.

- l'élimination réductrice associative

Cette élimination repose sur la formation d'un palladium^(IV) résultant d'une seconde addition oxydante du substrat électrophile sur le complexe palladié obtenu après transmétalement⁵⁸. Ce palladium peut, en éliminant deux groupes organiques cis, donner le produit de couplage dissymétrique R₁-R₂ ou les produits d'homocouplages⁵⁹ R₁-R₁ et R₂-R₂ (Schéma 23).

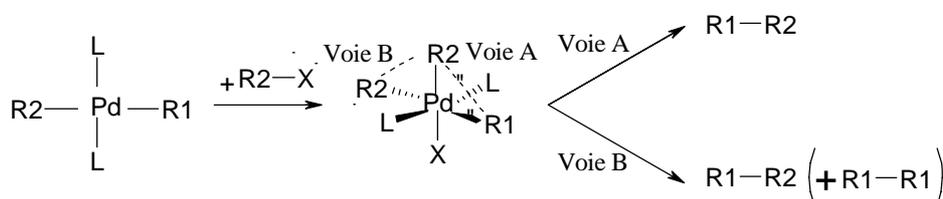


Schéma 23 : Elimination réductrice associative.

Cette élimination réductrice, qui se fait avec conservation des stéréochimies de R¹ et R², voit le palladium passer d'un degré d'oxydation (II) à un degré d'oxydation (0). Cette étape sera donc favorisée par des ligands faiblement σ -donneurs (ligands L faibles) ou π -attracteurs diminuant la densité électronique du palladium⁵⁰.

δ) β -élimination et insertion^{60,61}

La transmétalement étant considérée comme l'étape limitante du cycle catalytique, le monoorganopalladium(II) résultant de l'addition oxydante peut se réarranger, sous certaines conditions selon deux types principaux de réaction :

- la réaction de β -élimination :

Il s'agit d'une syn-élimination d'hydrure qui conduit à la formation d'alcènes, à partir d'alkylpalladiums possédant au moins un hydrogène en β du palladium (**Schéma 24**). Cette réaction impose généralement des substrats électrophiles R_2-X dépourvus d'hydrogène (porté par un carbone sp^3) en β de X.

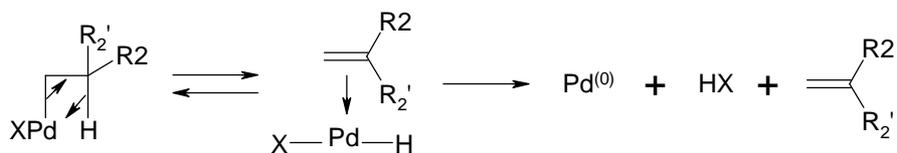


Schéma 24 : Réaction de β -élimination.

- les réactions tandems d'insertion :

Ces réactions tandem peuvent être des syn-carbopalladiations α,β d'alcènes ou d'alcynes. Le ligand insaturé vient dans un premier temps se coordiner au palladium, l'attaque du groupe R_2 se faisant alors du côté le moins encombré, lorsque la réaction est intermoléculaire. Ces réactions élégantes permettent, en une étape, de créer deux liaisons carbone-carbone. Malheureusement, ce couplage avec insertion peut conduire à bon nombre de produits secondaires indésirables comme le produit de couplage sans insertion ou des oligomères (**Schéma 25**).

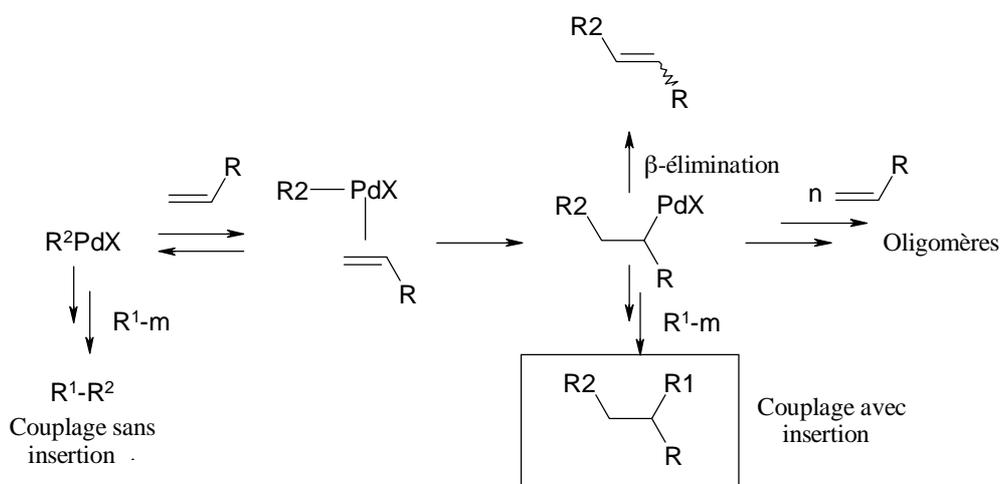


Schéma 25 : Réactions tandems d'insertion.

L'insertion α,α du monoxyde de carbone est par contre couramment utilisée. En effet, l'insertion de CO dans la liaison R_2-Pd forme un complexe acylpalladium, qui par couplage avec l'organométallique donne des cétones fonctionnelles dissymétriques. Cependant ces réactions nécessitent une pression de CO souvent élevée.

2.1.1.2. Les organomagnésiens

Les réactifs de Grignard sont principalement obtenus par insertion de magnésium métallique dans la liaison carbone-halogène, par réaction d'échange magnésium-halogène⁶²⁻⁶⁶. Ces organométalliques ont montré leur capacité à transférer les groupes alkyles, aryles⁶⁷, alcényles, alcynyles⁶⁸, sur des substrats halogénés aromatiques ou vinyliques.

Il est à noter que ces organométalliques sont avec les organozinciques, les seuls à pouvoir transférer par catalyse au palladium des groupements alkyles secondaires⁶⁹ et même tertiaires⁷⁰.

La contribution des organomagnésiens à la chimie des aromatiques est très vaste et on peut notamment citer dans les travaux récents, ceux de Böhm et coll. qui ont synthétisé par cette voie des biaryles, terphényles et des oligoaryles⁷¹. Si on s'intéresse plus particulièrement à la chimie des thiophènes, on peut trouver de nombreux exemples de transfert de groupes aryles, vinyles⁶⁶ ou silyles^{72,73} mais la contribution la plus importante se trouve dans la chimie des polymères thiénylés : Herrema et coll.⁷⁴ décrivent l'obtention de sexithiophènes tandis que Kunai et coll.⁷⁵ préparent des poly[(tétraéthylsilanylène)oligo(2,5-thiénylènes)] avec une catalyse au Nickel (**Schéma 26**).

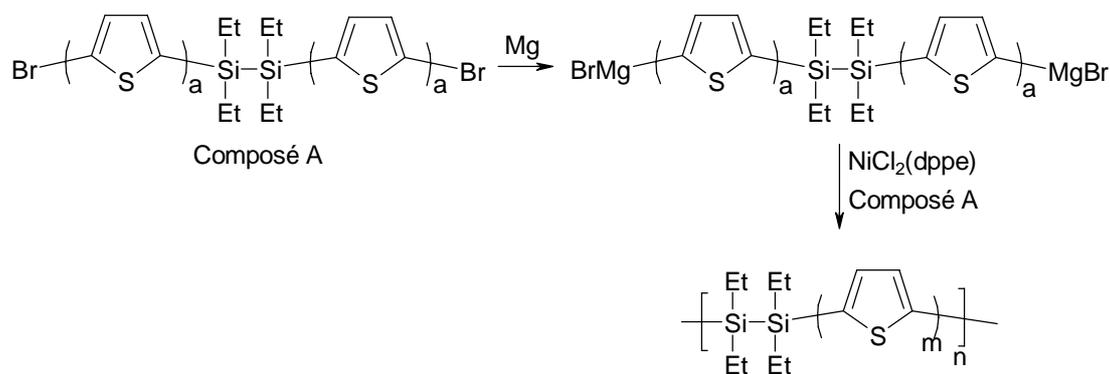


Schéma 26 : Synthèse de polymères thiénylés.

Cependant, tout comme leurs homologues lithiés, ces réactifs de Grignard ne sont pas compatibles avec une fonctionnalisation trop importante de leur structure organique, ni des substrats, cela réduisant considérablement leur utilité synthétique. Ces organométalliques sont en fait essentiellement employés pour la préparation d'autres organométalliques (Zn, B⁶⁷, Sn) qui autorisent un degré de fonctionnalité plus important du substrat.

2.1.1.3. Les organoboranes

Au début des années 80, les réactifs organoborés sont apparus comme étant des organométalliques de choix dans les réactions catalysées au palladium. La contribution la plus importante à ces travaux ayant été apportée par Miyaura et Suzuki^{76, 77}, le couplage porte aujourd'hui leur nom.

Il existe actuellement trois méthodes de synthèse pour obtenir ces organométalliques^{76, 77} :

- la syn-hydroboration d'alcènes terminaux, à partir de dialkylboranes, qui conduit à des trialkylboranes,
- la syn-hydroboration d'alcynes, à partir de dihalogénoboranes, qui conduit après hydrolyse ou alcoololyse aux acides ou esters boroniques vinyliques,
- la transmétallation entre des organomagnésiens ou lithiens aromatiques, et des esters trialkylboroniques, qui conduit à des esters boroniques aromatiques ou, après hydrolyse acide, aux acides boroniques correspondants.

Le caractère faiblement nucléophile du carbone lié au bore ne permet pas une transmétallation efficace avec le palladium. Cependant, il est possible d'augmenter la réactivité de ces organométalliques en augmentant la valence du bore, en préparant par exemple des fluoroborates au moyen de fluorure de césium⁷⁸.

De façon générale, il a été montré que ces organométalliques pouvaient se coupler avec des substrats électrophiles en présence d'une base⁷⁹⁻⁸² (soude, potasse, méthanolate de sodium...). On a longtemps cru que ces bases servaient à engendrer des organoborés tétravalents, mais de récents travaux montrent qu'elles permettraient d'obtenir in-situ de l'oxypalladium^(II) **A**, espèce catalytique active^{79, 80}. Le mécanisme général de la réaction resterait inchangé (**Schéma 27**), l'addition oxydante étant simplement suivie d'un déplacement de ligand halogéné par la base. Miyaura et Suzuki⁸³, en accord avec les travaux de Siegman sur les oxyplatines, avancent l'hypothèse que le bore oxophile viendrait se

coordonner avec l'oxygène de l'oxypalladium^(II) **A**, augmentant ainsi le caractère nucléophile du groupe organique R₁.

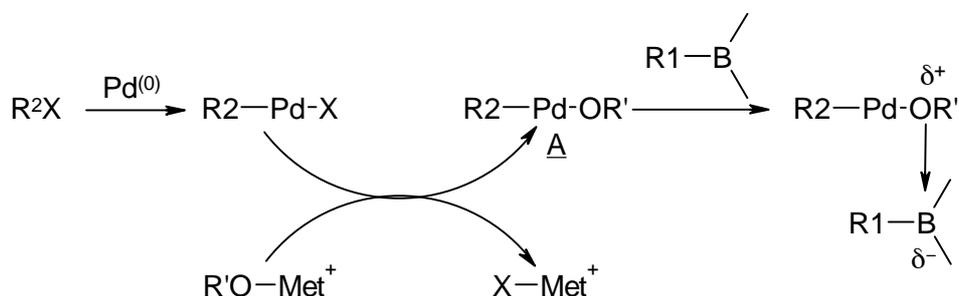


Schéma 27 : Synthèse de l'oxypalladium^(II) **A, puis coordination du bore.**

A partir de ces organométalliques, on peut transférer des groupes vinyles⁸⁴, alkyles primaires (plus difficilement alkyles secondaires) ou aryles⁸⁵ essentiellement utilisés pour la synthèse de biphényles asymétriques. Les études ont montré que l'organométallique aussi bien que le substrat aromatique pouvaient être porteurs de groupes attracteurs ou donneurs d'électrons⁸⁵⁻⁸⁸. Comme exemple de cette propriété, on peut citer la synthèse de la diospyrine, agent contre la Leishmaniase (**Schéma 28**)⁸⁹.

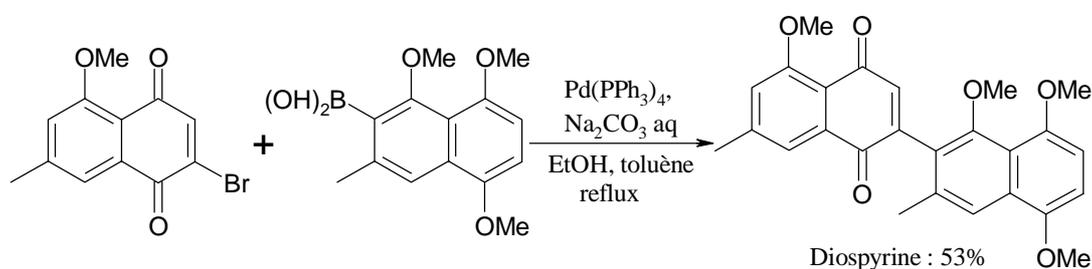


Schéma 28 : Synthèse de la diospyrine.

De plus, les couplages sont peu sensibles à l'encombrement stérique en ortho du substrat aromatique, mais par contre, l'encombrement en ortho de l'organométallique peut provoquer la protodéboronation partielle de ce dernier⁹⁰. Enfin ce couplage a été étendu avec succès aux hétéroaromatiques en tant que substrat et /ou en tant que borate⁹¹.

Ainsi l'étape clé dans la synthèse du Losartane, régulateur de pression sanguine⁹², a pu être réalisée avec plus de 93% de rendement (**Schéma 29**).

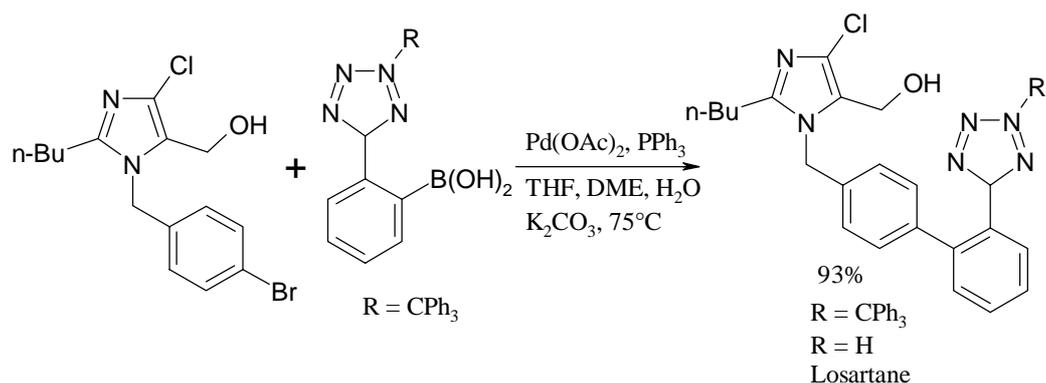


Schéma 29 : Synthèse de la losartane.

On peut encore citer comme exemple de couplage mettant en jeu des hétérocycles :

- la réactions d'halogéno-purines avec des acides boroniques qui donnent des aryl-purines avec 70% de rendement (**Schéma 30**)⁹³.

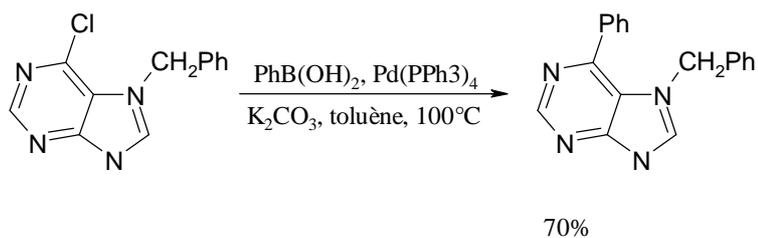


Schéma 30 : Synthèse de 6-arylpurine.

- le couplage entre des chloropyridines et des acides arylboroniques⁹⁴

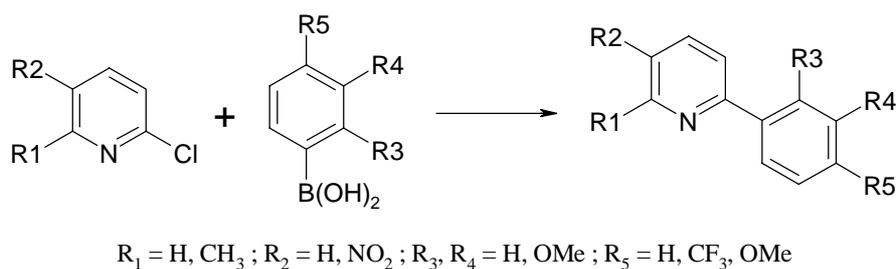


Schéma 31 : Couplage de 2-chloropyridines avec des acides arylboroniques

- la synthèse de 2-(o-hydroxyaryl)-4-arylthiazoles par Bach et coll.⁹⁵.

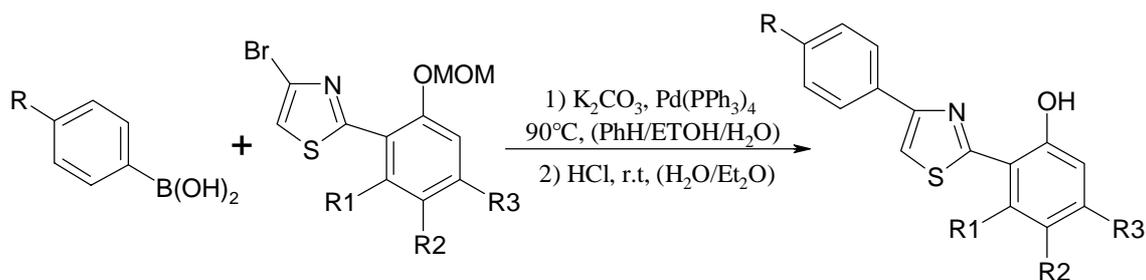


Schéma 32 : Synthèse de 2-(o-hydroxyaryl)-4-arylthiazoles.

L'intérêt porté par la communauté chimique à ce couplage est tout à fait justifié tant par sa compatibilité avec de nombreuses fonctions (aldéhydes, cétones, esters, nitriles, dérivés nitrés, alcools, amines, amides) que par des facilités de mise en œuvre évidentes. De plus, d'autres substrats que les dérivés halogénés peuvent être utilisés comme les acétates ⁹⁶, les trifluorométhylsulfonates ⁹⁷ ou les triflates ^{88, 98}. Pourtant les conditions basiques nécessaires à la réaction peuvent entraîner une décomposition de l'organométallique comme par exemple la protodéboronation des alcynes ⁷⁷, ou du substrat électrophile, cela réduisant quelque peu l'application de ce couplage.

2.1.1.4. Les organostanniques

Les organostanniques sont, sans conteste, les organométalliques les plus utilisés dans les réactions couplées au palladium. En effet, de nombreux groupes organiques (aryles, alcényles, alcynyles, allyles, benzyles) peuvent être transférés de l'étain sur le carbone. Ces réactions sont regroupées sous le nom générique de couplage de Stille, ce dernier ayant contribué, dès le début des années 80, à développer ce couplage ⁹⁹. Cependant, il faut rendre hommage à Migita et Kosugi qui sont les réels instigateurs de ces travaux ¹⁰⁰.

Les très nombreuses publications parues depuis 1985, date de la première revue générale ⁹⁹, montrent que ce couplage est compatible avec une fonctionnalisation variée (aldéhydes, cétones, esters, acides, nitriles, dérivés nitrés, alcools, amines, amides...), aussi bien sur l'organométallique que sur le substrat électrophile ¹⁰¹, évitant ainsi les réactions de protection-déprotection fastidieuses. Mais pour être exact, il faudrait parler des réactions de couplage de Stille, tant la variété de catalyseurs palladiés ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{Pd}_2\text{dba}_3, \dots$), la variété de ligands (triphénylphosphine, triphénylarsine, ...) ainsi que la diversité des conditions opératoires (solvant, cocatalyse, sels...) sont importantes.

Il existe actuellement cinq grandes méthodes ¹⁰²⁻¹⁰⁴ pour synthétiser ces organostanniques qui sont :

- la réaction de métallation entre un électrophile halogéné ou tosylé et un trialkylétain anionique ;
- la transmétallation entre un organomagnésien ou un organolithien et un trialkylétain halogéné ;
- l'hydrostannation radicalaire d'alcènes ou d'alcyne ;
- la stannylation d'alcyne à partir du réactif de Lipshutz qui conduit après hydrolyse à des alcénylétains ;
- la réaction catalysée au palladium entre un hexaalkyldistannane et un composé organique halogéné.

Les organométalliques ainsi synthétisés sont des organotrialkylétains avec comme groupe alkyle le méthyle ou le butyle.

Le couplage peut s'effectuer avec une grande quantité d'électrophiles halogénés ou triflates, mais dans le cas des dérivés halogénés, l'utilisation des chlorures est restée assez marginale. Récemment Littke et coll. ont publié une méthode générale pour utiliser des aromatiques chlorés, moins onéreux, dans le couplage de Stille (**Schéma 33**) ¹⁰⁵.

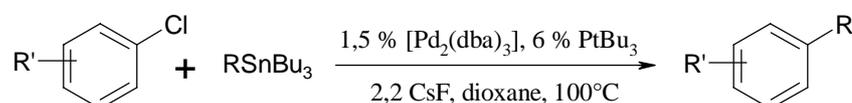


Schéma 33 : Utilisation des aromatiques chlorés dans le couplage de Stille.

La contribution des organostanniques à la chimie des thiophènes est relativement importante. Les mêmes thèmes que ceux abordés précédemment y sont repris et parmi les publications récentes, on peut citer :

- la catalyse uniquement par du cuivre (I) (CuCl) et les changements de solvants et de co-solvants (THF, Et₃N, NMP, HMPT) détaillés par Nudelman et coll. pour transférer des groupements allyles (**Schéma 34**) ¹⁰⁶.

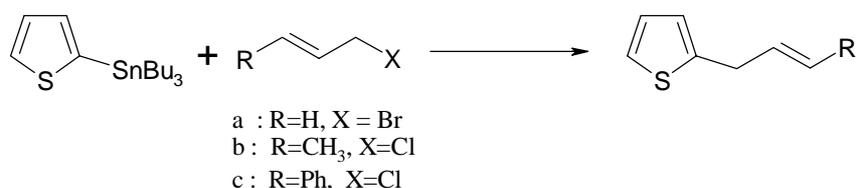


Schéma 34 : Transfert de groupes allyliques sur le thiophène.

- l'utilisation du thiophène comme hétéroaryle portant le substituant Bu_3Sn et agissant sur des électrophiles tosylés pour synthétiser des arylcoumarines ¹⁰⁷,

- le transfert d'amines allyliques sur le thiophène réalisé par Corriu et coll. ¹⁰⁸.

Pour le substrat thiophénique, le couplage de Stille amène sa plus grande contribution à la synthèse de polythiophènes dont on peut citer ici deux exemples très récents : (**Schéma 35 et 36**) ^{109, 110}.

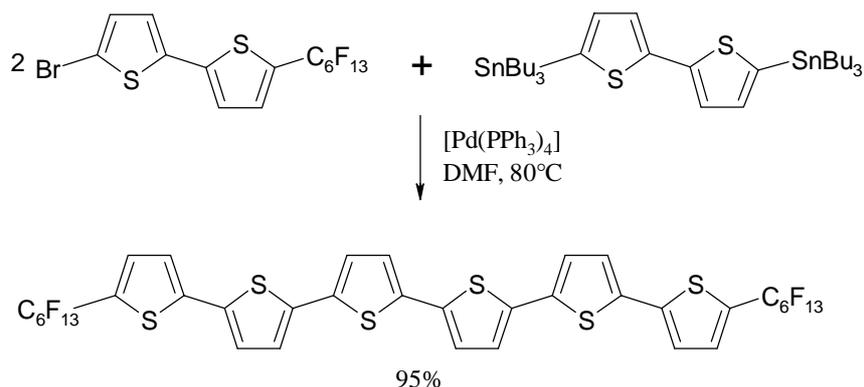


Schéma 35 : Obtention de α,ω -Diperfluorohexylsexithiophène.

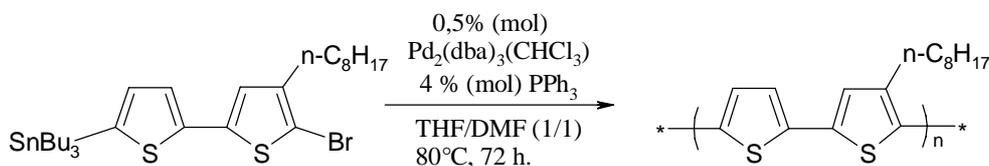


Schéma 36 : Obtention de α,ω -Diperfluorohexylsexithiophène.

Le couplage de Stille présente, à la vue de ces quelques résultats, un intérêt synthétique considérable. Il permet en effet, une fonctionnalisation importante et variée des substrats organiques comme des intermédiaires stanniques. Pourtant, contrairement à son concurrent le couplage de Miyaura-Suzuki, son développement ne semble être jamais passé au stade industriel. Cela peut s'expliquer par la toxicité d'une part des tétraorganostanniques, mais aussi des sous-produits stanniques de la réaction, à savoir les triorganostanniques. De plus, ces sous-produits sont difficilement séparables des produits de couplage, entraînant une pollution à l'étain. Pour pallier à ces inconvénients, au Laboratoire, a été développée une chimie où des organostanniques faciles d'accès pourraient être éliminés du milieu réactionnel par simple hydrolyse, pour donner des dérivés stanniques inorganiques insolubles et non toxiques.

Dans cette optique, il a fallu synthétiser des monorganoétains (les moins toxiques) à partir d'espèces basse valence de l'étain ne comportant pas de liaison étain-carbone, trois conditions ont guidé le choix du réactif stanneux :

- le réactif stanneux doit présenter un compromis satisfaisant entre stabilité et réactivité,
- la liaison étain-hétéroatome doit pouvoir s'hydrolyser lors du traitement final du milieu réactionnel, les sous-produits stanniques inorganiques devant alors être facilement séparés des produits de réaction,
- la préparation du monorganoétain doit être quantitative compte tenu des difficultés de purification de tels composés.

Le choix s'est porté sur le bis-[N,N-bis(triméthylsilyl)amino]stannylène A. En effet, le groupe aminobis(triméthylsilyle) est suffisamment encombrant pour conduire à une bonne stabilité de l'ensemble. Des études physicochimiques ont d'ailleurs montré qu'à l'état liquide ou en solution, A se présente sous forme monomérique stable ¹¹¹. Par ailleurs les liaisons étain-azote sont connues pour être sensibles à l'hydrolyse.

Ce composé a été synthétisé pour la première fois et simultanément par Lappert ¹¹² et Zuckerman ¹¹³ qui ont fait réagir l'anion de l'hexaméthylidisilazane sur le chlorure stanneux (**Schéma 37**).

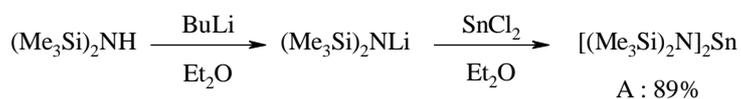


Schéma 37 : Synthèse du stannylène de Lappert.

Les travaux de Lappert ¹¹⁴ ont montré que ce réactif stanneux pouvait s'insérer quantitativement dans une liaison carbone-halogène (X = brome, iode) pour donner des monoorganostanniques tétravalents. Cette addition oxydante est facile à mettre en œuvre. Il suffit de mélanger, sous atmosphère inerte, les deux réactifs en quantité équimolaire dans des solvants aussi différents que les hydrocarbures ou les solvants oxygénés. La réaction se fait généralement en quelques minutes à température ambiante. Des études complémentaires ¹¹⁵ montrent que cette addition oxydante peut être étendue aux acétates et aux xanthates dans le cas des dérivés allyliques, et que le mécanisme d'insertion du stannylène le plus probable est de type S_N2. L'efficacité de ce réactif a, depuis, fait l'objet d'un certain nombre de publications ¹¹⁶⁻¹¹⁸.

2.1.1.5. Conclusion

Il ressort de cet aperçu bibliographique que pour mettre en œuvre l'une ou l'autre de ces méthodes de couplages, nous devons nécessairement avoir une position réactive en α du soufre (position 5) sur les précurseurs déjà synthétisés ; cette position devant être occupée par un halogène ou un triflate. Nous avons alors décidé d'halogéner ces molécules.

2.1.2. Essais d'halogénéation du Th₃SiMe

Toutes les expériences de bromation ou d'iodation ont été réalisées sur le même substrat, le Th₃SiMe qui est le plus facile à synthétiser dans la série des trithiénylsilanes que nous avons obtenue. Il ne comporte pas de fonction réactive et nous espérons qu'il était suffisamment encombré pour réduire la part possible, de l'effet ipso du silicium pouvant conduire à la bromation des liaisons Si-C_{thiényle}.

2.1.2.1. Essais de bromation par le NBS

La plupart des réactions de bromation sur le thiophène se font avec du N-bromosuccinimide (NBS). Barbarella et coll.¹¹⁹ ainsi que Fachetti et coll.¹²⁰ l'utilisent par exemple dans le DMF pour bromer des bithiophènes substitués en 5' tandis que Roncali et coll.⁴⁰ le mettent en jeu dans un mélange CHCl₃/ Acide acétique (1/1) pour bromer en position 2 des thiophènes substitués en 3. On retrouve ce réactif également dans l'acide acétique glacial uniquement dans les travaux d'Hoffmann et coll.¹²¹ qui broment ainsi en position 2 des thiophènes substitués en position 3. Tour et coll.¹²² l'utilisent également dans le DMF pour bromer en position 2 un thiophène substitué en 3 et 4. Il existe de nombreux exemples dans la littérature sur des substrats thiophéniques ou aromatiques¹²³⁻¹²⁶.

Selon les publications, deux principaux mécanismes sont reportés pour cette réaction de bromation par le NBS : un mécanisme anionique ou radicalaire suivant les solvants utilisés et les additifs impliqués. Nous avons donc essayé de faire varier les conditions expérimentales lors de l'utilisation de ce réactif de bromation sur le Th₃SiMe (**Schéma 38**).

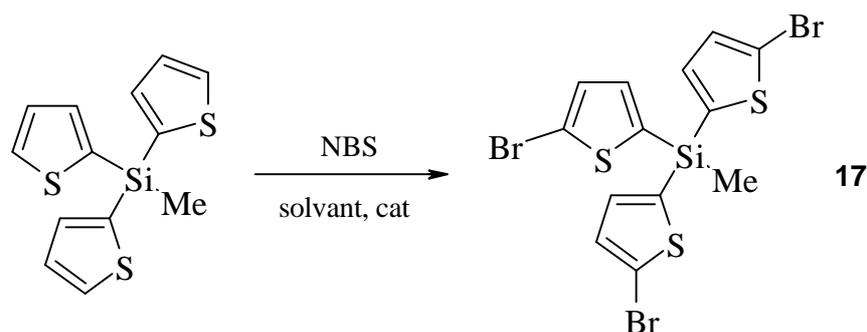


Schéma 38 : Essai de tribromation du Th_3SiMe au moyen du NBS

Tableau 9 : Récapitulatif des essais de bromation du Th_3SiMe par le NBS

N°	Solvant	Conditions		$(\text{BrT})_3\text{SiMe}$		
		Nature, (mL)	Eq (NBS)/V solvant (mL)	Durée, T°C	Rdt brut %	$\tau = \text{Rdt}$ brut %
1 ^a	CH_3CN , 40	3	48h, TA	27	$(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ 4,	Th_3SiMe 24, BrTBr 29, BrTh 42
2 ^b	DMF, 5	3 / 15 mL	48 à 196 h, TA	0	0	Th_3SiMe 60, BrTh 28, BrTBr 12
3 ^c	DMF, 2,5	1,1	12h, TA	0		Th_3SiMe 18, produit désymétrisé non bromé : 82
4 ^d	CHCl_3	3 / 25 mL	196h, TA, 48h reflux	0		Th_3SiMe 43, BrTBr 57
5 ^e	AcOH, 1	3	24h, TA	0		BrTBr (désilylation totale)
6 ^f	CCl_4 , 25	5	15h reflux	0		Th_3SiMe
7 ^g	AcOEt, 10	3	15h reflux	59	$(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ 17,	Th_3SiMe 43, BrTBr 27, BrTh 13

Note : (a) : réf ¹²⁷ ; (b) : réf ¹²² ; (c) : le produit attendu est toujours $(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ sauf pour l'essai 3 où c'est $(\text{BrT})\text{Th}_2\text{SiMe}$ qui est attendu ; (d) : réf ¹²³ ; (e) : réf ¹²¹ ; (f) : essai réalisé en ajoutant du peroxyde de benzoyle en quantité catalytique ¹²⁸ ; (g) : essai réalisé en ajoutant de l'AIBN en quantité catalytique.

Seuls les essais 1 et 7 ont conduit au produit attendu $(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ (**17**) mais en faible quantité (respectivement 4 et 17%) dans des mélanges bruts obtenus avec des rendements de 27% et 59% en masse.

Dans tous les cas, à côté d'une proportion importante de substrat restant, nous avons observé la formation de deux produits résultant de la coupure des liaisons Si-C_{Th} : le 2-bromothiophène (BrTh) –souvent majoritaire- résultant vraisemblablement de la bromation ipso des liaisons Si-C_{Th} et le 2,5-dibromothiophène (BrTBr) formé par la bromation du premier. Cependant, en référence aux travaux de Mayr³⁸ sur la substitution électrophile de silylthiophènes et furanes par un électrophile très encombré (l'ion dianisylcarbénium), on ne peut pas exclure une bromation initiale des groupes thiényles en 5- libérant de l' HBr , lequel pourrait ensuite protodésilyler les liaisons Si-C_{Th} pour conduire également au 2-bromothiophène (BrTh). Mais, lorsque l'on utilise Br_2 après métallation par du butyllithium des groupes thiényles en 5 (**Tableau 10**, essai 2), on implique la bromation initiale en 5 sans formation de HBr (21% de $(\text{BrT})_3\text{SiMe}$) et on observe malgré tout une forte proportion de coupure Si-C_{Th} (42% de 2,5- BrTBr formé) qui ne peut provenir que de la bromation ipso.

Th_3SiMe étant vraisemblablement plus réactif que $(\text{BrT})_3\text{SiMe}$ vis à vis de la bromation électrophile ipso, on peut penser que cette dernière est prépondérante vis à vis de la protodésilylation. Cependant, pour le vérifier, il faudrait refaire la réaction avec le NBS ou Br_2 en présence d'une « éponge à proton » du type 2,6-diterbutyl-pyridine.

2.1.2.2. Essais de bromation par le dibrome

Le dibrome est réputé être un agent de bromation plus efficace mais moins sélectif que le NBS. Il peut être utilisé soit directement comme par Tour et coll.¹²² qui broment ainsi le thiophène en positions 2 et 5 avec 69 % de rendement, soit après lithiation des composés à bromer comme Wipf et coll.⁶⁷. Nous avons testé ces deux modes de réaction qui sont représentés sur les schémas suivants (**Schéma 39**)

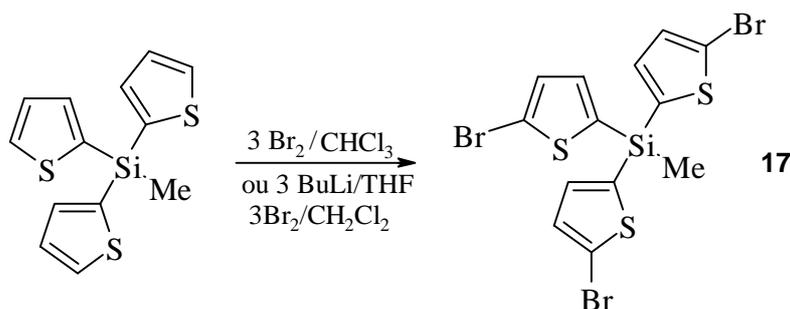


Schéma 39 : Essai de tribromation du Th_3SiMe au moyen du dibrome ou par BuLi/Br_2 .

Tableau 10 : Essais de tribromation du Th₃SiMe par Br₂ ou Li/Br₂

N°	Agent bromation			Solvant mL	Conditions T (°C), t (h)	Résultats	
	Nature	Eq.	mmol			τ %	Produits obtenus ^a
1	Br ₂	3	7,5	CHCl ₃ , 20	TA, 15	0	Désilylation : BrTBr + BrTh
2	BuLi	3,3	3,3	THF, 5	-78°C-TA,	(BrT)₃Si Me : 21,	Th ₃ SiMe 37, BrTBr 42
	Br ₂	3	3	CH ₂ Cl ₂ , 3	-78°C-TA, 24		

Note : (a) : les pourcentages de produits obtenus sont évalués par RMN ¹H.

L'essai 1 est le seul à avoir été réalisé en ajoutant uniquement du dibrome à température ambiante. On obtient uniquement les deux produits de bromation ipso des liaisons Si-C_{Th} : BrTh et BrTBr.

L'essai 2 a été réalisé par lithiation préalable à l'ajout de dibrome à -78°C. L'intérêt de cet essai a été décrit dans le paragraphe précédent. Il montre en effet que le mélange brut obtenu (Rdt en masse 58%) contient le produit attendu résultant de la bromation initiale en 5 ((BrT)₃SiMe **17**) (21%) et une forte proportion du produit de bromation ipso (2,5-BrTBr, 42%). On peut noter que si on opère dans des conditions plus diluées (augmentation de la quantité de CH₂Cl₂), on récupère encore plus de produit de désilylation.

2.1.2.3. Essais de bromation par le 1,2-dibromoéthane

Comme la lithiation du thiophène en α de l'atome de soufre est bien connue, nous avons essayé une autre méthode de bromation précédée d'une étape de lithiation en suivant le mode opératoire de Choplin et coll ¹²⁹ et en utilisant comme réactif de bromation le 1,2 dibromoéthane. Après action de 1 à 3 équivalents de BuLi sur le Th₃SiMe (selon le nombre de groupements thiényles qu'on veut substituer) dans le THF à -78°C pendant une dizaine de minutes, 1,2 à 3,6 équivalents de 1,2 dibromoéthane sont ajoutés goutte à goutte. La température remonte alors à l'ambiante pendant quelques heures et on hydrolyse avec une solution saturée de NH₄Cl. La réaction est représentée sur le **Schéma 40** :

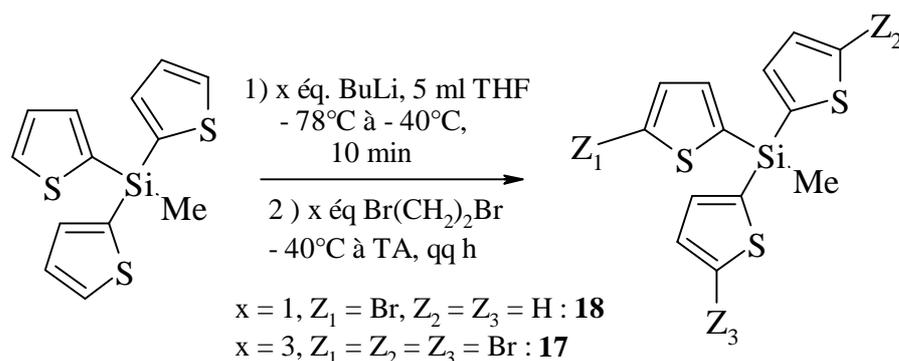


Schéma 40 : Essai de bromation du Th₃SiMe par le 1,2-dibromoéthane

Les essais réalisés sont résumés dans le **Tableau 11**. Seul l'essai 2 a permis d'atteindre le produit souhaité et encore avec un rendement, en produit purifié, très faible (7%). La première hypothèse pourrait être que l'étape de lithiation est difficile, mais des expériences de lithiation suivies de silylations réalisées et présentées plus loin, donnent les produits attendus avec des rendements corrects ; c'est donc l'étape de bromation qui pose problème.

Tableau 11 : Essais de bromation du Th₃SiMe par le 1,2-dibromoéthane

N°	BuLi (de -78°C à -40°C, 10 min)		1,2 Br(CH ₂) ₂ Br (de -40°C à TA)			(BrT) _x Th _{3-x} SiMe	
	Eq	mmol	Eq	mmol	T (h)	τ % = Rdt brut %	Rdt pur %
1	3,75	1,2	1,2	1,2	15	0 : Th ₃ SiMe + produit de désymétrisation partielle	0
2	1,5	1,2	1,4	1,2	3	(BrT)Th ₂ SiMe: 46	7
3	4,5	3,6	4,44	3,55	4	(BrT) ₃ SiMe 20	0

Note : les proportions en produits obtenus sont évaluées par RMN ¹H.

L'essai 1 conduit à un mélange de deux produits : le substrat Th₃SiMe (**7**) (majoritaire) et un produit partiellement désymétrisé non bromé car le signal RMN ¹H est trop déblindé (environ 7,4 contre 7,1 ppm pour un produit bromé).

L'essai 3 est réalisé dans les mêmes conditions que le 2, mais en utilisant 4,5 équivalents de BuLi et 3,6 équivalents d'agent de bromation afin d'introduire 3 atomes de

brome sur la molécule, le produit brut obtenu contient un mélange de 80% de substrat et de 20% de produit attendu (**17**) : nous n'avons donc pas purifié cet essai.

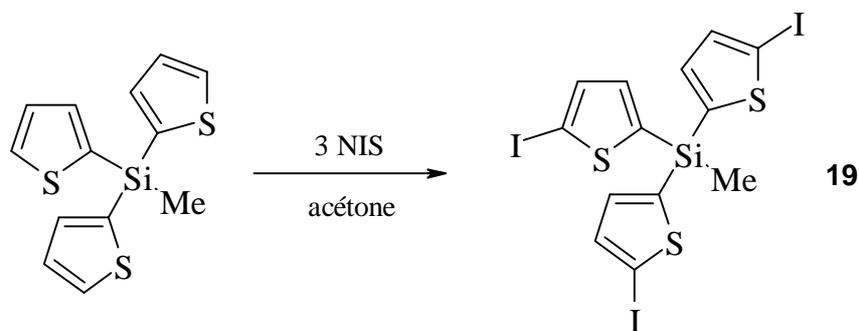
2.1.2.4. Conclusion des essais de bromation

Les essais de bromation ont donc été un échec dans la plupart des cas ; si l'on ne peut pas exclure une protodésilylation partielle par HBr libéré par une bromation en 5, il semble que le problème principal soit la bromation ipso de la liaison Si-C_{Th}.

La seule méthode préservant l'architecture tridimensionnelle autour du silicium est celle qui utilise le 1,2-dibromoéthane et c'est également la seule qui conduit au produit attendu avant et après purification même si c'est avec un faible rendement. Nous avons donc tenté des réactions d'iodation qui sont réputées plus difficiles mais moins agressives pour la géométrie de la molécule.

2.1.2.5. Essais d'iodation par le NIS

Le mode opératoire utilisé est le même que celui de Cherniwchon et coll. qui travaillent sur des dérivés de la catéchine¹³⁰ que l'on adapte à notre substrat thiophénique (**Schéma 41**). On fait agir 3 équivalents de N-iodosuccinimide dans l'acétone sur le substrat Th₃SiMe (**7**) à température ambiante.



Shéma 41 : Essai de tri-iodation du Th₃SiMe au moyen du NIS.

Au bout de quelques heures, on récupère le Th₃SiMe de départ dans les deux cas mais, dans le second cas, il y a également une faible quantité de produit attendu (IT)₃SiMe (environ 26%) alors que dans le premier cas, il ne s'est produit aucune réaction. Vu les faibles quantités obtenues de produit brut, ce second essai n'a pas été purifié.

Tableau 12 : Récapitulatif des essais de tri-iodation du Th₃SiMe par le NIS

N°	NIS		Solvant mL	Conditions Durée, T°C	Résultat ^a
	Eq	mmol			τ %
1	3	3	Substrat/acétone (10mL), NIS/acétone (18 mL)	3 h, TA	0%, Th ₃ SiMe totalement récupéré
2	3	3	Substrat/acétone (10mL), NIS/acétone (20 mL)	8 h, TA	26%(IT)₃SiMe (Th ₃ SiMe : 74%)

Note : le NIS en solution dans l'acétone est ajouté goutte à goutte en 30 min ; (a) les proportions en produits obtenus sont évaluées par RMN ¹H.

2.1.3. Conclusion sur les essais de tri-halogénéation du Th₃SiMe

Les essais d'halogénéation des modèles tridimensionnels possédant un silicium central engendrent des réactions parasites de désilylation qui détruisent l'architecture de la molécule initiale. Les seuls essais concluants sont la monobromation (7% de rendement pur en (BrT)Th₂SiMe **18**) et la triodation (26% de rendement brut en (IT)₃SiMe **19**) mais ces derniers sont trop peu performants pour que cette voie de recherche soit poursuivie. Pour les couplages ultérieurs, il nous a fallu envisager d'autres méthodes de couplage aryle-aryle qui ne nécessitent pas d'halogènes en position 5. Nous avons opté pour des couplages faisant intervenir des intermédiaires lithiés pour profiter de la réactivité de l'atome d'hydrogène situé en α de l'atome de soufre (H₅).

2.2. Lithiation

La lithiation du thiophène est bien connue et certains couplages de type aryle-aryle ont pour intermédiaires des anions lithiés qui peuvent être entre autres soit couplés directement avec des électrophiles en présence ou non de catalyseurs (cf paragraphe 2.2.2), soit mis en présence de dérivés zinciques pour effectuer des couplages de type Negishi en présence de catalyseurs au palladium (cf paragraphe 2.2.3), soit silylés pour procéder à des couplages de type Hiyama ou Denmark plus récemment (cf paragraphe 2.2.4).

Dans cette optique, il était important d'étudier la sélectivité de la lithiation de nos précurseurs c'est à dire de voir si la réaction se faisait par étapes successives afin, non

seulement, d'allonger les 3 ou 4 branches pour garder la symétrie « a priori » nécessaire pour les études d'ONL ou de n'en allonger sélectivement qu'une ou deux. En effet, dans notre perspective, il nous semblait intéressant de synthétiser, afin de comparer leur activité potentielle en ONL, deux types de molécules l'un totalement symétrique et l'autre dissymétrique, modèles qui sont représentés sur les **Schéma 42** (modèles symétriques) et **43** (modèles dissymétriques).

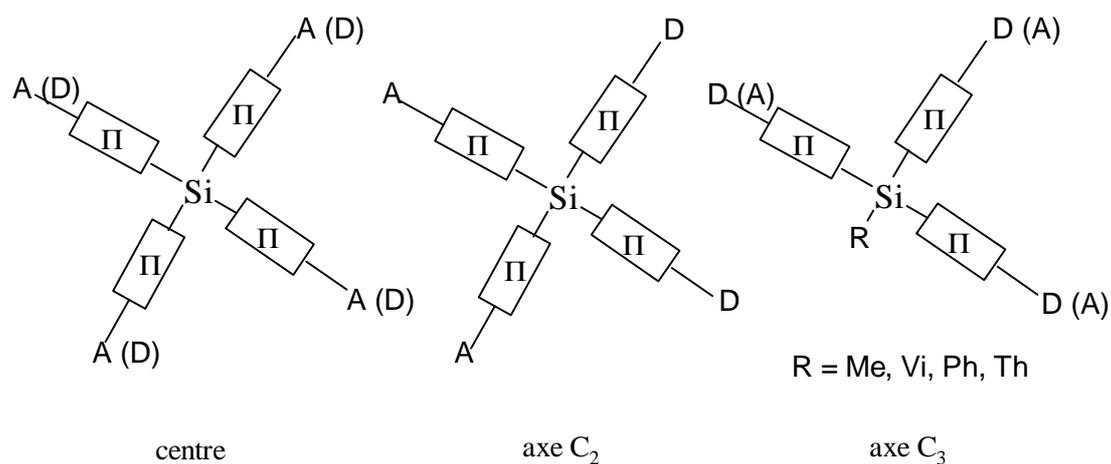


Schéma 42 : Exemples de modèles de molécules symétriques

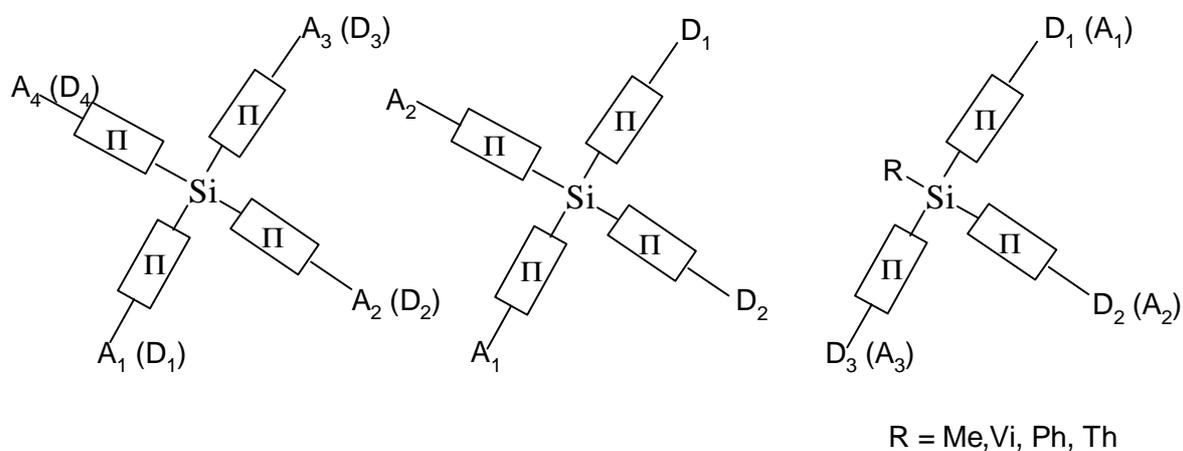


Schéma 43 : Exemples de modèles de molécules dissymétriques

2.2.1. Mono-, bis- et tris-triméthylsilylation

Dans un premier temps, nous avons testé la sélectivité de la lithiation de divers trithiénilsilanes avec Me_3SiCl comme électrophile modèle.

2.2.1.1. A partir de Th₃SiMe

La réaction est réalisée avec 1 à 3 équivalents de butyllithium à -78°C, la température remonte alors jusqu'à environ -50°C pendant 10 min, puis on refroidit à -78°C avant d'ajouter Me₃SiCl. La température remonte lentement à l'ambiante pour une nuit (environ 15 h). Suivant le nombre d'équivalents de BuLi, on obtient alors sélectivement des produits possédant de une à trois fonctions triméthylsilyles (**Schéma 44**).

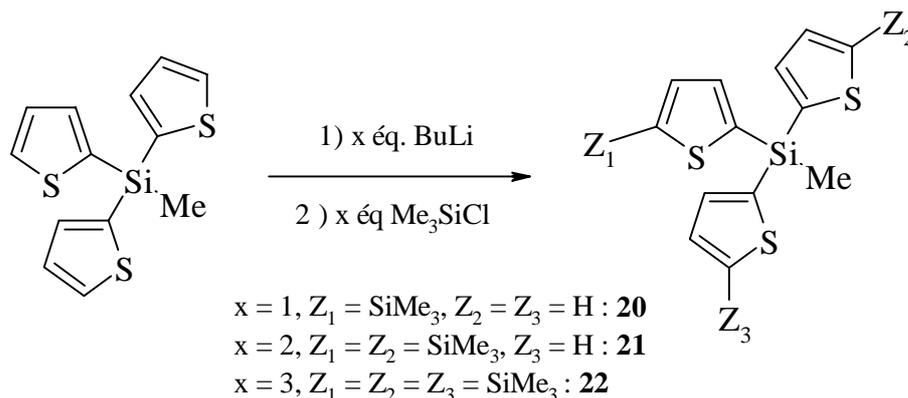


Schéma 44 : Mono- bis- et tris-triméthylsilylations sélectives de Th₃SiMe

Tableau 13 : Mono- bis- et tris-triméthylsilylations sélectives de Th₃SiMe

N°	BuLi	Me ₃ SiCl	τ ^a	Rdt brut	Rdt pur, %		
					Th ₂ MeSiTSiMe ₃	ThMeSi(TSiMe ₃) ₂	(Me ₃ SiT) ₃ SiMe
1	1,5	2	95	95	41		
2	1,05	2	70	70	41		
3	2,5	3	71	71		40	
4	2,1	3	95	95		42	
5	3	3	52	52			25
6	3	6,6	88	88			44
7	3,2	5	92	92			44

Note : (a) : le taux de conversion est évalué à partir du spectre brut RMN ¹H du proton.

Le tableau montre que les conversions des triméthylsilylations (mono-, bis- et tris-) ne sont pas quantitatives en raison de l'encombrement stérique du substrat, mais totalement sélectives.

La trisilylation s'effectue mieux (44% de $(\text{Me}_3\text{SiT})_3\text{SiMe}$ **22**) lorsque l'électrophile est en excès (5 à 6,6 équiv., essais 6 et 7), que BuLi soit ajouté en excès (3,2 équiv.) ou non.

Les essais 1, 2 d'une part et 3 et 4 d'autre part, montrent qu'une addition contrôlée de BuLi (respectivement 1,05 à 1,5 et 2,1 à 2,5 équiv.), permet de contrôler effectivement les étapes de lithiation et d'obtenir respectivement 41% de dérivé monosilylé $(\text{Me}_3\text{SiT})\text{Th}_2\text{SiMe}$ (**20**) et 40-42% de dérivé disilylé $(\text{Me}_3\text{SiT})_2\text{ThSiMe}$ (**21**).

Un article récemment publié dans la littérature^{38, 39} étaye notre observation concernant cette sélectivité observée et montre que l'anion en 5 du thiophène est rendu plus nucléophile par la présence d'un groupe trithiénylsilyle en position 2 sur le noyau aromatique. Cette meilleure nucléophilie facilite la réaction de couplage avec le chlorosilane et rend ces réactions préparatives.

Cette fonctionnalisation progressive et sélective de ces modèles sera exploitée plus tard avec d'autres chlorosilanes pour envisager d'allonger les segments autour de l'atome de silicium.

Nous avons examiné cette sélectivité de la mono- et de la tris-triméthylsilylation sur d'autres modèles que nous avons préparé : Th_3SiVi (**12**), Th_3SiPh (**13**).

2.2.1.2. A partir de Th_3SiVi et Th_3SiPh

La réaction est réalisée avec 1 ou 3 équivalents de butyllithium dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. On obtient alors sélectivement les produits correspondants (**Schéma 45**) : $(\text{Me}_3\text{SiT})\text{Th}_2\text{SiVi}$ (**23**) (54%), $(\text{Me}_3\text{SiT})_3\text{SiVi}$ (**24**) (62%), $(\text{Me}_3\text{SiT})\text{Th}_2\text{SiPh}$ (**25**) (46%), $(\text{Me}_3\text{SiT})_3\text{SiPh}$ (**26**) (74%).

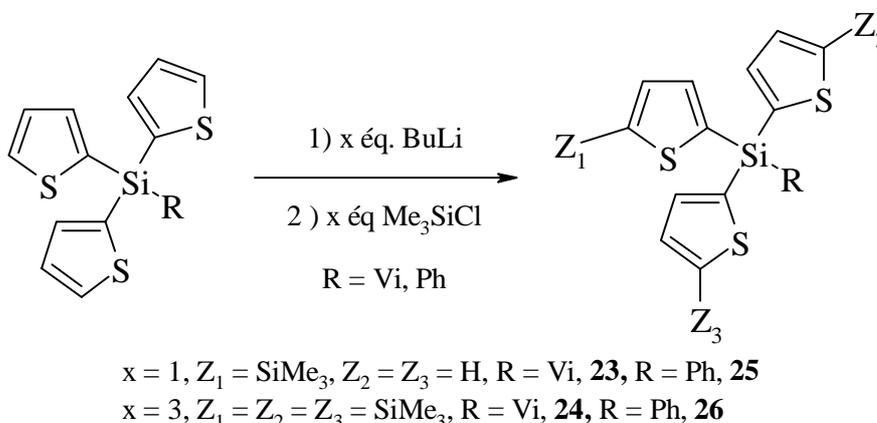


Schéma 45 : Mono- et tris-triméthylsilylations sélectives de Th_3SiVi et de Th_3SiPh .

Tableau 14 : Mono- et tris-triméthylsilylations sélectives de Th₃SiVi et de Th₃SiPh

N°	R	BuLi	Me ₃ SiCl	τ	Rdt brut	Produit d'arrivée, Rdt pur %	
						(Me ₃ SiT)Th ₂ SiR	(Me ₃ SiT) ₃ SiR
		éq.	éq.	%	%		
1	Vi	1,1	2	63	63	54	
2	Vi	3,3	3	91	91		62
3	Ph	1,1	2	52	52	46	
4	Ph	3,3	5,3	100	100		74

2.2.1.3. A partir de Th₄Si

La réaction est réalisée avec 3 ou 4 équivalents de butyllithium dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. On obtient alors sélectivement les deux produits correspondants (**Schéma 46**) : (Me₃SiT)₃SiTh (**27**) (52%), (Me₃SiT)₄Si (**28**) (63%).

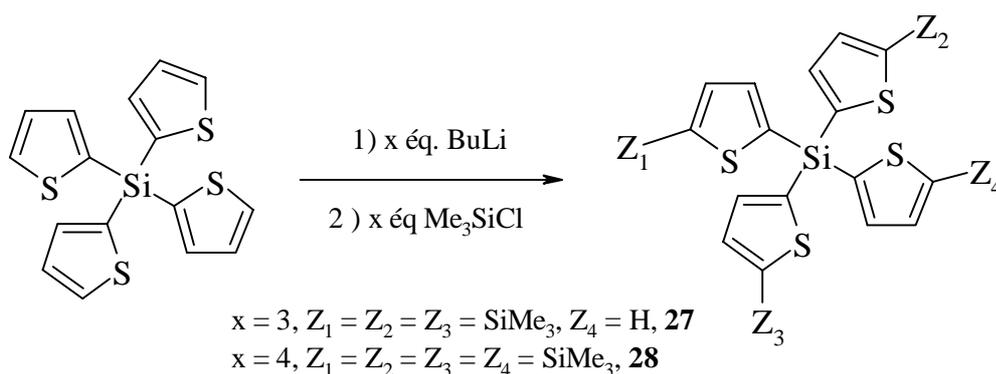


Schéma 46 : Tris- et tétrakis-triméthylsilylations sélectives de Th₄Si

Tableau 15 : Tris- et tétrakis-triméthylsilylations sélectives de Th₄Si

N°	BuLi	Me ₃ SiCl	τ	Rdt brut	Produit d'arrivée, Rdt pur%	
					(Me ₃ SiT) ₃ SiTh	(Me ₃ SiT) ₄ Si
	Eq.	Eq.	%	%	27	28
1	3,3	4,9	95	95	52	
2	4,4	5	80	80		63

2.2.1.4. Conclusion sur les essais de triméthylsilylations

Ces essais de lithiation sélective suivis de réactions de triméthylsilylation nous ont permis d'atteindre les produits visés avec une sélectivité totale et des rendements bruts allant de 55 à 100% et des rendements isolés plus modestes (25 à 74%) en raison des difficultés de purification.

2.2.2. Essais de couplages directs

2.2.2.1. Rappels bibliographiques sur les couplages organolithiens

Les différents types de synthèse des organolithiens sont reportés dans plusieurs ouvrages³⁶. Les travaux de Murahashi ont révélé que les alkyl- et aryllithiens pouvaient, par catalyse au palladium, se coupler avec des halogénures d'aryles. Les halogénures vinyliques peuvent être utilisés comme substrats électrophiles avec un parfait contrôle de la stéréochimie des doubles liaisons¹³¹. Cependant, leur forte basicité et leur caractère nucléophile marqué, en font des espèces organométalliques facilement protonables et réactives vis à vis de nombreux groupes fonctionnels (hydroxyles, carbonyles, nitriles, ...). Pour ces raisons, leur utilisation reste relativement limitée.

2.2.2.2. Couplage de Th₃SiMe avec le para-iodoanisole sans catalyseur

Comme on pouvait l'attendre, mais nous l'avons quand même testé, aucune réaction n'a été enregistrée à l'issue du couplage direct -non catalysé- du monolithien de Th₃SiMe avec le para-iodoanisole (**Schéma 47**).

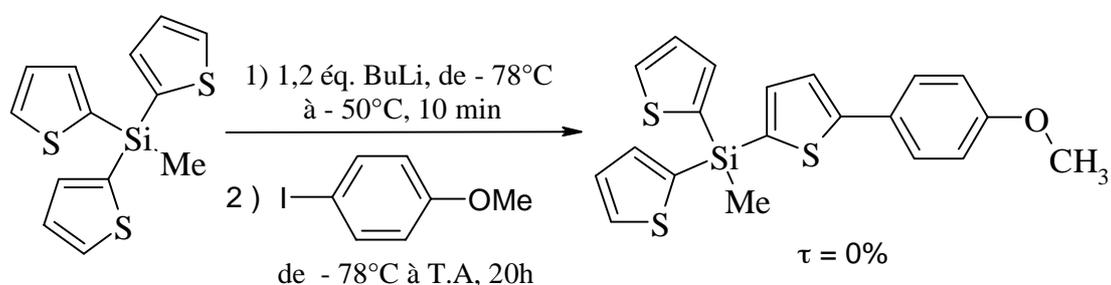


Schéma 47 : Essai de couplage direct entre le Th₃SiMe et le para-iodoanisole.

Un mélange correspondant aux deux réactifs de départ est obtenu après 20 heures d'agitation. Il ne semble pas y avoir eu de réaction, on procède donc à la même expérience en ajoutant un catalyseur au palladium : PdCl₂(PPh₃)₂.

2.2.2.3. Couplage de Th₃SiMe avec le para-halogénoanisole avec catalyseur

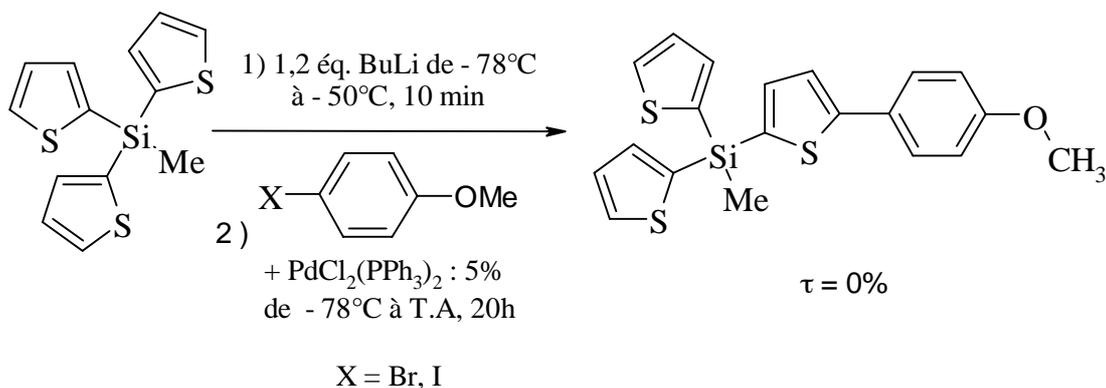


Schéma 48 : Essai de couplage direct entre le Th₃SiMe et le para-iodoanisole en présence de PdCl₂(PPh₃)₂.

Après plusieurs jours d'agitation à température ambiante, le couplage a été sans succès ; après chauffage au reflux pendant une nuit, une partie de l'halogénoanisole a réagi, mais le produit attendu n'a pas été identifié à partir du spectre RMN ¹H du brut réactionnel.

2.2.3. Essais de couplages par voie zincique, type Negishi

2.2.3.1. Rappels bibliographiques sur les couplages organozinciques

Le procédé Negishi de transmétallation entre des organométalliques (magnésiens, lithiens, aluminiques, cuprates) non fonctionnalisés, et ZnX₂ (X = Br, Cl), permet une synthèse in-situ d'organozinciques halogénés ou de diorganozinciques ^{132, 133} utilisés dans les réactions catalysées au palladium. Leur synthèse est aussi possible par insertion du zinc métallique dans la liaison carbone-iodo ^{134, 135}.

Les études réalisées depuis le milieu des années 70 montrent que l'on peut transférer une large variété de groupes organiques à partir de ces organozinciques ¹³⁶. Cependant, ces organométalliques sont essentiellement employés pour le transfert de groupes aryles ^{137, 138}, alcényles ^{139,142} ou alkyles ^{143, 144} sur des substrats vinyliques ou aromatiques. La faible réactivité des organozinciques par rapport aux cétones, aux esters, aux nitriles, aux dérivés

nitrés, et même aux acides ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ a permis une fonctionnalisation importante des substrats. Dès le début des années 80, il est apparu que les sulfonates ¹⁴⁸⁻¹⁵¹ (fluorosulfonates, trifluorométhylsulfonates, perfluoroalcanesulfonates), les acétates ¹⁵², ainsi que les chlorures d'acides ¹⁵³, pouvaient se substituer aux électrophiles halogénés.

Comme applications récentes des ces couplages, on peut citer ¹⁵⁴ :

- la récente synthèse de la Calyculine par Pihko et coll. ¹⁵⁵ ;
- la synthèse de composés à cristaux liquide contenant des bicyclo[1.1.1]pentanes par Messner et coll. ¹⁵⁶ catalysée par des complexes du Ni et du Pd ;
- l'accès à des pyridylpyrimidines fongicides par Haregreaves et coll. ¹⁵⁷ ;
- la synthèse d'allènes fonctionnalisés par Ogasawara et coll. ¹⁵⁸ ;

Malgré les nombreux avantages qu'offrent ces organozinciques, il faut cependant noter qu'ils sont susceptibles de donner des réactions d'homocouplage difficilement contrôlables.

Dans notre cas, les essais de couplage par voie zincique ont toujours été réalisés sur Th_3SiMe pour les raisons invoquées précédemment. Cependant, pour des raisons de coût, nous avons préféré travailler avec du para-bromoanisole, même s'il est réputé un peu moins réactif que son analogue iodé, de plus, dans la littérature, beaucoup de couplages par voie zincique se font avec des réactifs bromés et non iodés. Pour le catalyseur, après un essai avec $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ [Pd^{II}], nous avons préféré introduire directement $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, [$\text{Pd}^{(0)}$] étant l'espèce réactive.

Le couplage par voie zincique nécessite une étape supplémentaire par rapport au précédent qui est une transmétallation au moyen d'un sel de zinc après l'étape de lithiation. Le lithien est introduit à 0°C ou à température ambiante, sur la solution de sel de zinc ; nous avons choisi le chlorure de zinc, ZnCl_2 commercialisé par Aldrich en solution 1M dans l'éther. Ensuite au bout de quelques minutes à 1h30 d'agitation, l'organozincique est à son tour canulé à température ambiante sur un mélange contenant le para-bromoanisole et le catalyseur choisi, en solution dans le THF. Selon les cas, la solution est agitée de plusieurs heures à température ambiante jusqu'à 3 jours au reflux du THF.

2.2.3.2. Essais de couplage

Nous avons tout d'abord testé ce même mode opératoire et notre solution de zincique sur une réaction mettant en jeu du thiophène à la place du Th_3SiMe (**7**).

a) Essai de couplage du thiophène avec un équivalent de p-bromoanisole

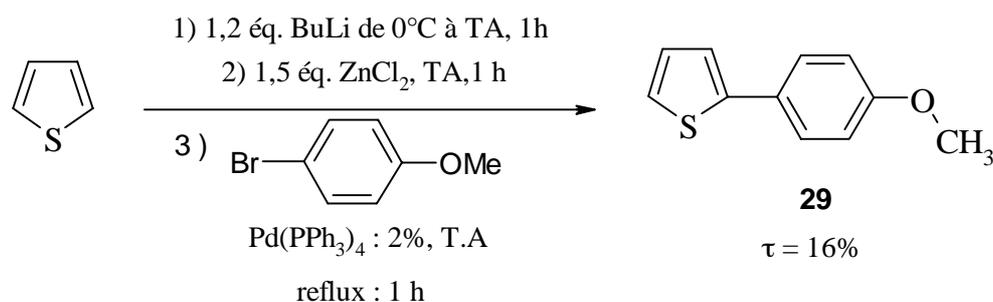


Schéma 49 : Couplage par voie zincique entre le thiophène et le p-bromoanisole en présence de Pd(PPh₃)₄.

A l'issue d'une heure au reflux du THF, on récupère un brut réactionnel qui ne contient plus de thiophène mais uniquement du para-bromoanisole et du produit attendu (**29**) dans des proportions molaires 84/16.

Nous avons donc pensé améliorer ce résultat, d'abord en prolongeant la manipulation plus longtemps sous agitation au reflux du THF et en supprimant une étape par l'utilisation directe du thiényllithium. De plus, nous avons légèrement augmenté la quantité de catalyseur.

b) Essai de couplage du thiényllithium avec 1 équivalent de p-bromoanisole

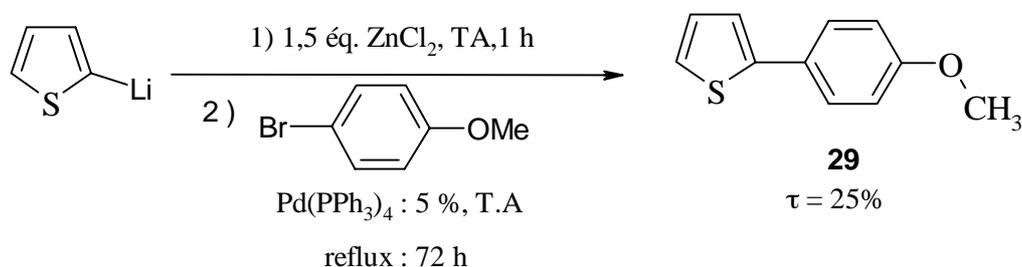


Schéma 50 : Couplage par voie zincique entre le thiényllithium et le p-bromoanisole en présence de Pd(PPh₃)₄.

A l'issue de 72 heures au reflux du THF, on récupère un brut réactionnel qui ne contient plus de thiophène mais uniquement du para-bromoanisole et du produit attendu (**29**) dans des proportions 75/25.

Ces deux derniers essais ont montré que le mode opératoire fonctionne avec le thiophène même si les résultats obtenus sont modestes. Toutefois, nous avons quand même testé ce couplage sur Th₃SiMe (**7**).

c) Essai de couplage de Th₃SiMe avec le p-bromoanisole en présence de Pd(PPh₃)₂Cl₂ [Pd^(II)]

Cet essai de couplage est réalisé selon un mode opératoire différent, décrit par Bach et coll. ⁹⁵(Schéma 51) :

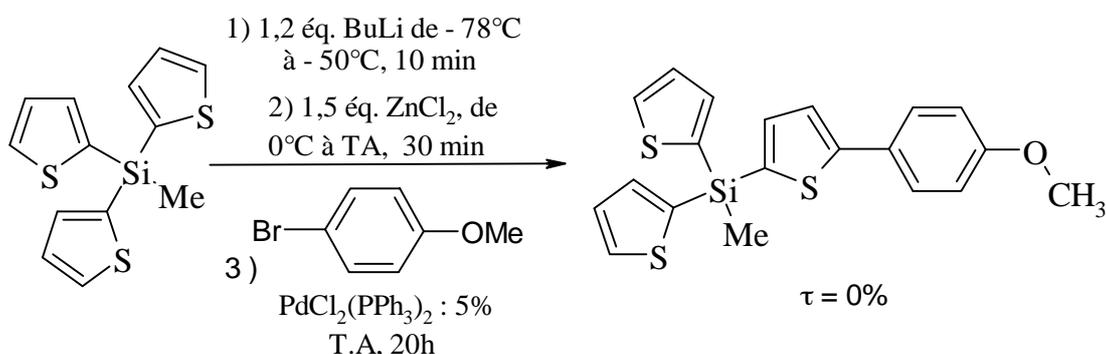


Schéma 51 : Essai de couplage par voie zincique entre le Th₃SiMe et le para-bromoanisole en présence de PdCl₂(PPh₃)₂.

Au bout de 20 heures d'agitation, on ne récupère que du substrat (Th₃SiMe). Nous avons donc changé de catalyseur en remplaçant Pd(PPh₃)₂Cl₂ [Pd^(II)] par Pd(PPh₃)₄ [Pd⁽⁰⁾].

d) Essai de couplage de Th₃SiMe avec le p-bromoanisole en présence de Pd(PPh₃)₄ [Pd⁽⁰⁾]

L'essai réalisé est proche du précédent : cependant, nous avons introduit directement le catalyseur sous forme de Pd⁽⁰⁾ et appliqué un temps d'agitation du zincique plus long (1h30 au lieu de 30 minutes). En effet, nous avons pensé que la cause de l'échec précédent était l'étape de transmétallation, sachant que nous avons montré précédemment que la lithiation se faisait bien (Schéma 52).

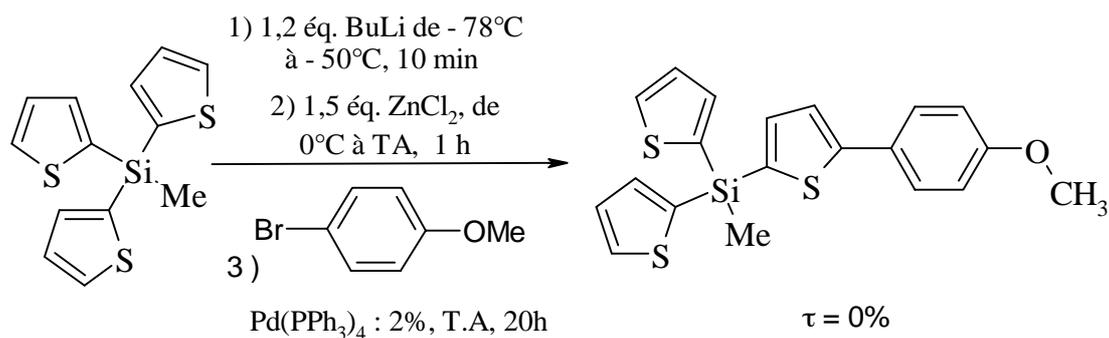


Schéma 52 : Essai de couplage par voie zincique entre le Th₃SiMe et le para-bromoanisole en présence de Pd(PPh₃)₄.

Après 20 heures d'agitation, il semble qu'aucune réaction ne se soit produite et on récupère un mélange très propre des 2 réactifs de départ.

Nous avons alors envisagé de ne pas compliquer la réaction par des dissymétrisations en utilisant directement 3 équivalents de chaque réactif afin de substituer (dans l'hypothèse d'un succès) les trois thiophènes.

e) Essai de couplage de Th₃SiMe avec 3 équivalents de p-bromoanisole

Avec 3 équivalents de BuLi, ZnCl₂ et de p-bromoanisole, nous avons fait plusieurs essais en modifiant la quantité de catalyseur, le temps d'agitation et la température une fois que le bromoanisole et le catalyseur ont été ajoutés (**Schéma 53**) :

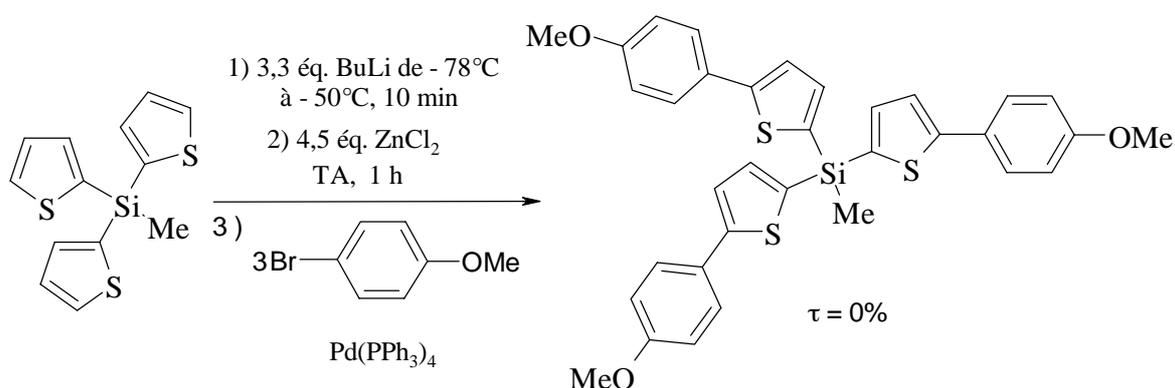


Schéma 53 : Essai de couplage par voie zincique entre le Th₃SiMe et 3 équivalents de para-bromoanisole en présence de Pd(PPh₃)₄.

Quatre essais ont été réalisés dans des conditions différentes (2 ou 10% de catalyseur, 20 heures à température ambiante ou 72 heures au reflux) mais ils n'ont pas conduit au produit attendu. On récupère seulement du Th_3SiMe ainsi que du bromoanisole.

Ces essais montrent que le mode opératoire fonctionne, tout au moins sur le thiophène, c'est donc le couplage avec Th_3SiMe qui est problématique.

A la suite de ces échecs, nous avons envisagé de nouveaux types de couplage par voie organosilicique. En effet, comme nous savions que la lithiation se faisait normalement, le problème venait donc « a priori » du zincique. En utilisant des couplages mettant en jeu des intermédiaires de type organosilylés, on pourrait isoler ces derniers et peut-être contrôler chaque étape du couplage.

2.2.4. Essais de couplage de type Hiyama-Denmark

Nous nous sommes donc orientés vers d'autres types de couplage utilisant des intermédiaires silylés que nous savions accessibles compte tenu de l'étude de lithiation sélective réalisée auparavant : les couplages de type Hiyama-Denmark.

2.2.4.1. Rappels bibliographiques sur les couplages de type Hiyama, mise au point de Denmark

Longtemps, la faible polarisation de la liaison carbone-silicium a laissé croire que la transmétallation sur le palladium serait impossible. Il existait bien quelques rares articles sur des réactions de couplage entre des alcényltriméthylsilanes et des substrats halogénés, mais ces réactions se faisaient dans des conditions relativement sévères (DMF, 120°C) avec de faibles rendements, et une absence totale de fonctionnalité¹⁵⁹.

Cependant en 1988, Hiyama et Hatanaka montrèrent qu'une activation par l'ion fluorure des organosilanes permettait cette transmétallation¹⁶⁰. En effet l'attaque nucléophile de l'ion fluorure sur le silicium forme, in-situ, un silicium pentacoordiné chargé négativement. Cette charge négative exacerbe le caractère anionique du groupe organique lié au silicium et favorise alors son transfert sur le palladium.

Il a été montré que ces silanes pentacoordinés pouvaient transférer des groupes aryles, alcényles, alcynyles, et même alkyles primaires sur des substrats vinyliques et aromatiques halogénés^{161, 162}, mais aussi des triflates¹⁶³ (**Schéma 54**). Ces réactions se font avec

conservation des stéréochimies des doubles liaisons et supportent une fonctionnalité importante (nitriles, dérivés nitrés, amines, esters, aldéhydes, cétones, alcools) ¹⁶⁴.

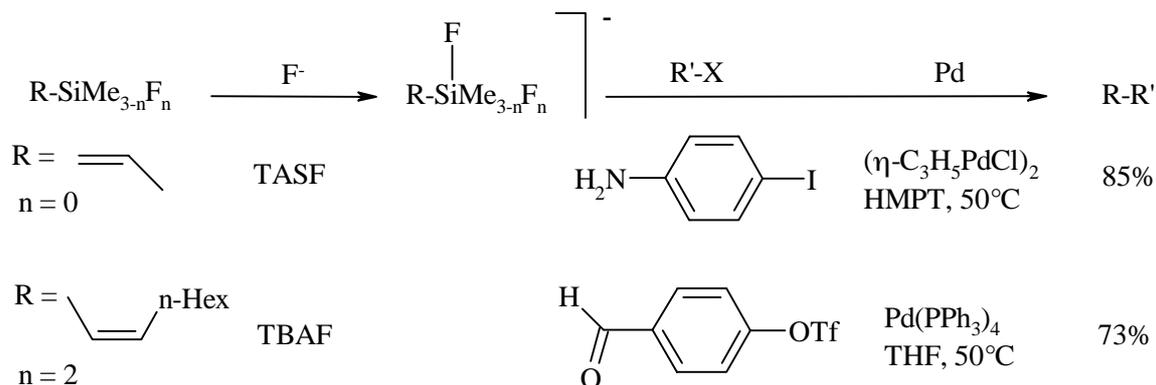


Schéma 54 : Exemples de couplage de type Hiyama.

Les réactions de couplage sont possibles avec des organotriméthylsilanes, mais aussi des organofluorométhylsilanes, la présence du fluor sur le silicium augmentant son caractère acide de Lewis, favorisant ainsi la pentacoordination des silanes. L'ion fluorure est apporté par l'ajout d'un équivalent de difluorotriméthylsilicate de tris(diéthylamino)sulfonium (TASF, (Et₂N)₃S⁺(Me₃SiF₂)⁻) ou de fluorure de tétrabutylammonium (TBAF, Bu₄N⁺F⁻).

Il est intéressant de noter la très bonne sélectivité dans le transfert des groupes organiques du silicium sur le palladium. En effet, un organodifluorodiméthylsilicate ne transfère que son groupe organique insaturé (aromatique, vinylique, alcynique) sans transférer de méthyle. Or, dans des conditions semblables de température et de temps de réaction, un méthyle du difluorotriméthylsilicate est transféré sur le palladium ¹⁶⁵ (**Schéma 55**). On peut donc penser que la transmétallation d'un groupe organique du silicium sur le palladium dépend étroitement des autres substituants organiques présents sur le silicium.

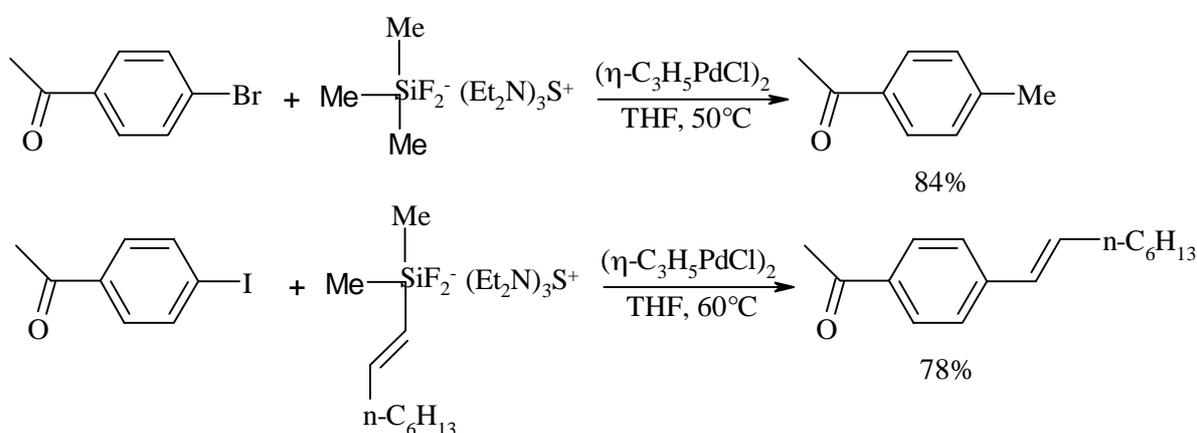


Schéma 55 : Exemples de couplage de type Hiyama.

Malheureusement, ces organosilanes ne sont pas faciles d'accès. Ils sont obtenus par hydrosilylation d'alcènes ou d'alcynes avec catalyse au platine, ou par silylation catalytique au palladium d'halogénures aromatiques ou vinyliques par des disilanes.

Cette voie de couplage nous semblait intéressante puisqu'on avait déjà pu greffer des groupements triméthylsilyles sur nos modèles. Cependant, il semblait moins évident d'introduire des atomes de fluor nécessaires pour aider à la pentacoordination survenant avec un autre atome de fluor. Mais en 1999, Denmark et coll. ont publié des synthèses mettant en jeu des réactions de couplage passant par des intermédiaires alkylsilacyclobutanes ¹⁶⁶ ou alcénysilacyclobutanes ¹⁶⁷ (**Schéma 56**). Par rapport aux organoboranes (sensibles à l'oxygène) ou aux organostanniques (de haut poids moléculaires et souvent toxiques), les organosilanes sont faciles à synthétiser, de bas poids moléculaire, stables et pouvant être purifiés par chromatographie et facilement activés par rapport aux halogénures organiques. De plus, ils sont compatibles avec bon nombre de fonctions, les réactions de couplage se font dans des conditions douces et les produits secondaires peuvent être facilement éliminés. Le principe de ces réactions est assez proche de celui de Hiyama, l'organosilane est activé par un agent fluoré et est mis en contact avec un halogénure organique en présence d'un catalyseur au palladium.

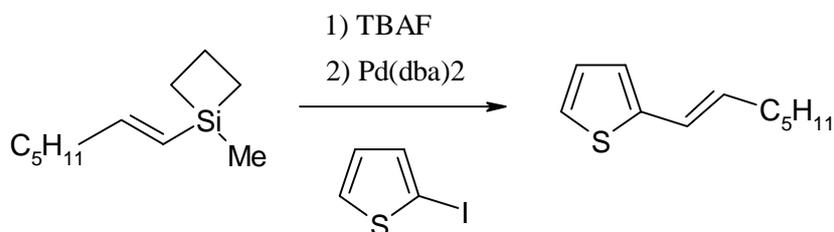


Schéma 56 : Couplage utilisant un alcénysilacyclobutane.

Cette même équipe a ensuite mis en évidence des alcénysilanols ¹⁶⁸, réagissant dans les mêmes conditions. Au cours de leurs études, ils ont démontré que l'activateur pouvait être autre que fluoré et que la réaction marchait avec de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH). En fait, il n'y a vraisemblablement pas de pentacoordination d'un atome de fluor car le produit intermédiaire ne comporte que 4 liaisons. La coordination aurait plutôt lieu sur la fonction O-H du silanol (**Schéma 57**).

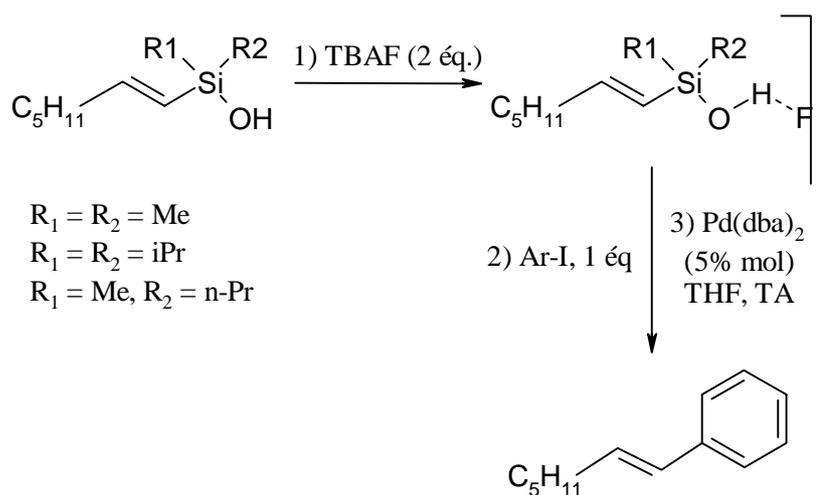


Schéma 57 : Couplage de Hiyama-Denmark utilisant un silanol.

Lorsque l'intermédiaire est un alcénylsilacyclobutane ou un hydrure d'(α -alcoxyvinyl)silyle ¹⁶⁹, la réaction a lieu car l'eau résiduelle contenue dans le TBAF et dans le TBAOH permet de former un silanol intermédiaire. Ensuite l'activation se fait comme précédemment soit par un fluorure quand on emploie du TBAF ou par un hydroxyde quand on utilise du TBAOH (**Schéma 58**).

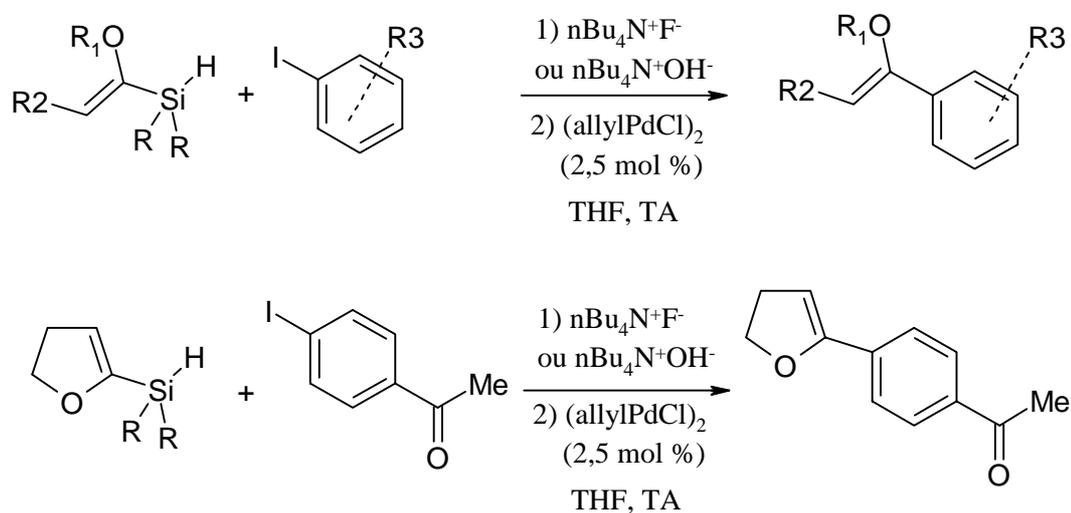


Schéma 58 : Couplage utilisant un hydrure d'(α -alcoxyvinyl)silyle.

Pour essayer d'être complet sur ces couplages mettant en jeu des composés organosilylés, on peut encore citer le travail de Nolan et coll. ¹⁷⁰ qui met en jeu des phényl- ou des vinyl-triméthoxysilanes associés à un catalyseur au palladium, un sel d'imidazolium, et un

fluorure (TBAF). Ce mélange réagit sur des aromatiques bromés ou iodés pour donner des réactions de couplage.

Nous avons choisi d'utiliser le mode opératoire décrit par Denmark¹⁶⁹ en synthétisant les précurseurs qui nous paraissent les plus accessibles c'est à dire ceux possédant une liaison Si-H que nous avons pu obtenir à partir de 3 de nos substrats Th₃SiMe, Th₃SiPh et Th₄Si et en utilisant 2 électrophiles: iPr₂SiHCl et Me₂SiHCl.

2.2.4.2. Synthèse des précurseurs silylés

a) A partir de Th₃SiMe

Sur ce précurseur, nous avons effectué plusieurs synthèses mettant en jeu un ou trois équivalents d'électrophile qui peut être soit iPr₂SiHCl, soit Me₂SiHCl. La réaction est représentée sur le **Schéma 59** et les résultats résumés dans le **Tableau 16**.

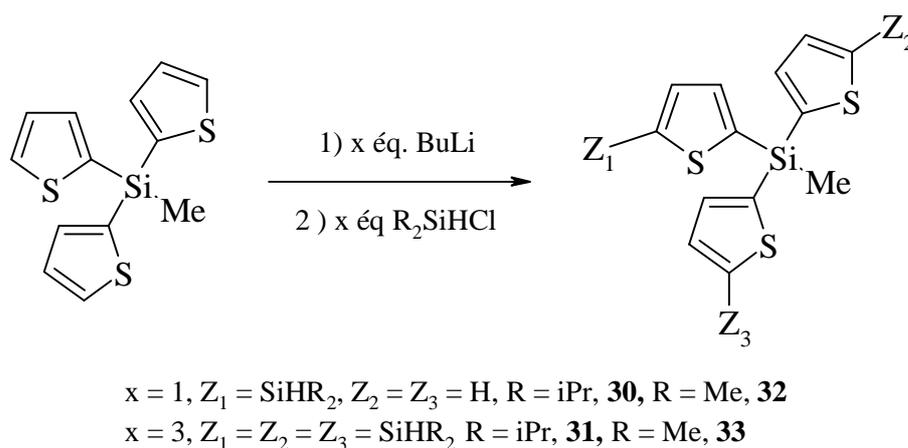


Schéma 59 : Mono- ou tris-silylation sélective de Th₃SiMe

Tableau 16 : Résumé des essais de couplage entre Th₃SiMe et Me₂SiHCl et iPr₂SiHCl

N°	BuLi	R ₂ SiHCl		τ	Rdt brut	Produit d'arrivée, Rdt pur %			
		Me	iPr			%	%	(Me ₂ SiHT) _x Th _{3-x} SiMe	
	Eq.	Eq.	Eq.			x = 1	x = 3	x = 1	x = 3
1	1,1		1,1		85			60	
2	1,2		1,2	95	96 ^d			60	
3 ^a	1,2		1,2	95	74 ^e			95	
4 ^b	1,1		1,2	86	88 ^f			86	
5	1,4	3,6		80	80	60			
6 ^c	1,1	1,1		87	95	61			
7	3,3		3,6	69	53				20
8	3,6		3,6	79	67				22
9 ^b	3,2		3	87	65				30
10 ^c	3,2	3,2		84	100		39		

Note : Les conditions opératoires sont : déprotonation de -78°C à -50°C pendant 10 min et ajout de l'électrophile à -78°C avec retour à température ambiante pendant 15 h, sauf (a) : déprotonation de -78°C à -20°C pendant 1 h et ajout de l'électrophile à -78°C avec retour à température ambiante pendant 15 h ; (b) : déprotonation de -78°C à -30°C pendant 30 min et ajout de l'électrophile à -78°C avec retour à température ambiante pendant 15 h ; (c) : déprotonation de -78°C à -30°C pendant 1h et ajout de l'électrophile à -78°C avec retour à température ambiante pendant 15 h ; (d) : dans ce cas, on observe 4% de produit de di-substitution (iPr₂SiHT)₂ThSiMe ; (e) : observation de 26% de produit de di-substitution (iPr₂SiHT)₂ThSiMe ; (f) : dans ce cas, on observe 12% de produit de di-substitution (iPr₂SiHT)₂ThSiMe.

On obtient de bons rendements en produits monosilylés qui sont même meilleurs que ceux obtenus par monotriméthylsilylation peut-être grâce à un plus faible encombrement stérique des groupes R₂SiH. Dans certains cas où iPr₂SiHCl est l'électrophile, (essais 2, 3 et 4), on observe un peu de produit de disilylation.

Par contre les rendements en produits tri-silylés sont plus faibles que ce qui pouvait être attendu quand on se réfère aux expériences de tris- triméthylsilylation.

b) A partir de Th₃SiPh

Le précurseur de départ étant plus encombré que le précédent, nous avons choisi d'employer comme électrophile uniquement Me₂SiHCl ayant noté précédemment une réactivité supérieure. De plus dans l'idée de synthétiser des molécules symétriques, nous n'avons fait qu'un essai avec 3 équivalents d'électrophile.

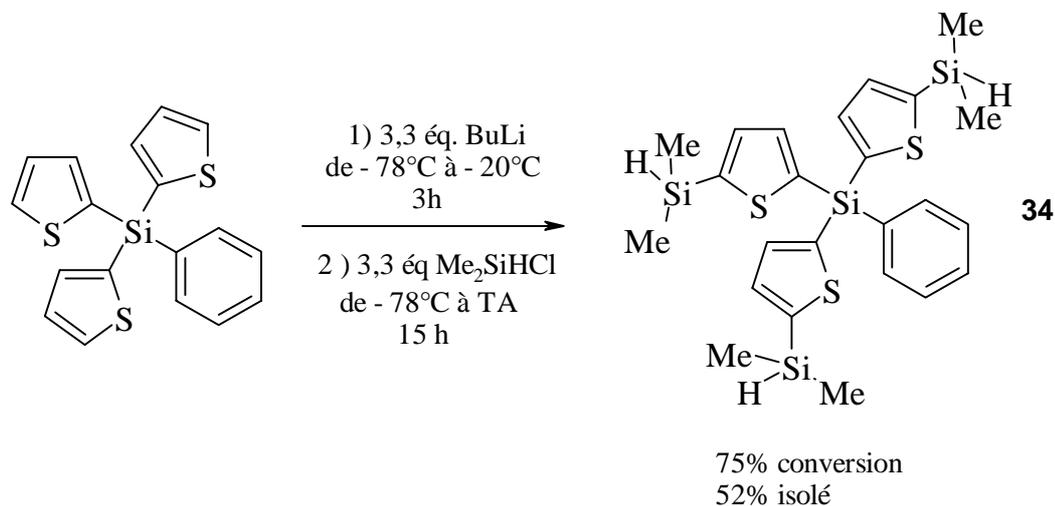


Schéma 60 : Tris-diméthylsilylation de Th₃SiPh

Le produit attendu (**34**) est isolé avec un rendement de 52%

c) A partir de Th₄Si

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous n'avons travaillé qu'avec le nombre maximum d'équivalents de Me₂SiHCl.

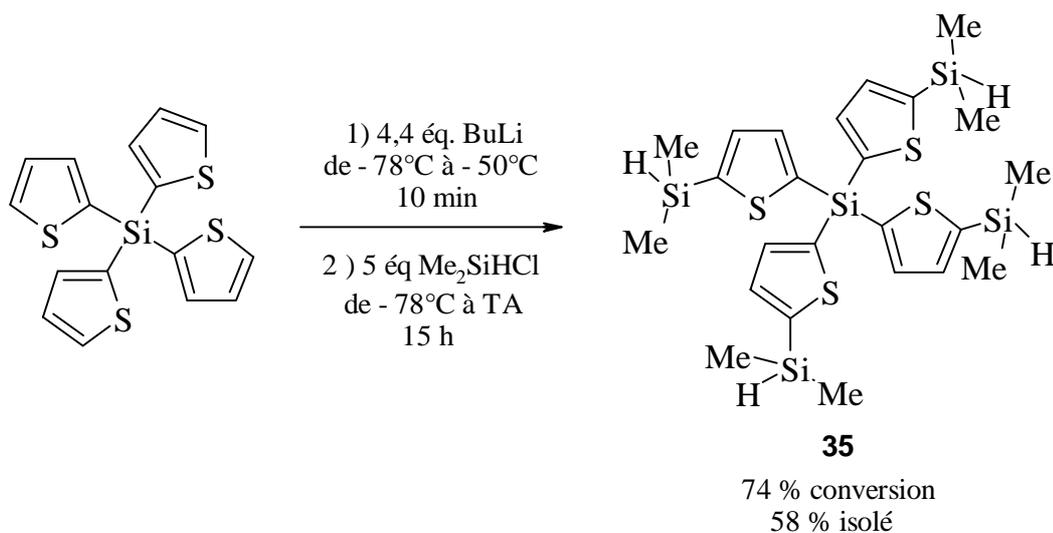


Schéma 61 : Tétra-diméthylsilylation de Th₄Si

Le produit attendu (**35**) est obtenu avec un rendement isolé de 58%.

Avec l'intention de tester les réactions de couplages sur le thiophène lui-même, nous avons également synthétisé les analogues de ces molécules en partant du thiényllithium. Les réactions ont lieu comme décrites au paragraphe 3 (**Schéma 62** et **63**).

d) A partir de ThLi

α) Silylation par Me_2SiHCl

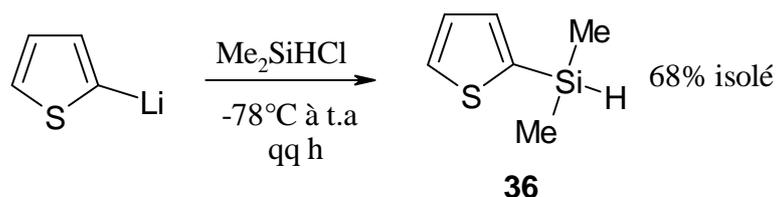


Schéma 62 : Diméthylsilylation du thiophène.

Le produit attendu (**36**) est isolé avec un rendement de 68%.

β) Silylation par iPr_2SiHCl

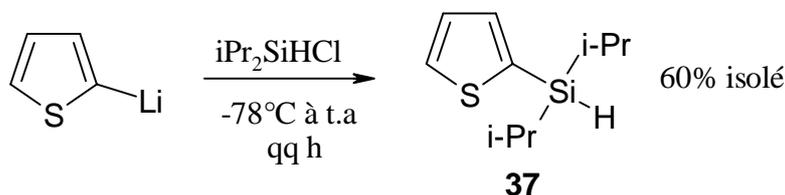


Schéma 63 : Di-iso-propylsilylation du thiophène.

Le produit attendu (**37**) est isolé avec un rendement de 60%.

Cette réaction a donc été généralisée à d'autres modèles siliciés et a montré qu'elle permettait d'accéder à des produits de couplage avec des rendements corrects en produits isolés. On peut en conclure que la réactivité de Me_2SiHCl est supérieure à celle de iPr_2SiHCl en particulier lorsque le substrat est stériquement encombré. C'est la raison pour laquelle seul Me_2SiHCl a été testé sur Th_3SiPh (**13**) et Th_4Si (**15**).

2.2.4.3. Essais de couplages de type Denmark des précurseurs silylés avec des halogénures aromatiques.

Les essais de réactions de couplage ont eu lieu selon conditions décrites le plus récemment par Denmark ¹⁶⁹. Afin de faciliter la réaction, nous avons dans un premier temps, travaillé sur un substrat ne comportant qu'un seul groupe silyle : Th₂MeSiT-Si(i-Pr)₂H (**30**).

a) Couplage à partir de Th₂MeSiT-Si(i-Pr)₂H (**30**)

Etant donné que les réactifs utilisés par cette équipe sont des iodures aromatiques, nous avons, dans un premier temps, commencé nos expériences avec le para-iodoanisole (**Schéma 64**) :

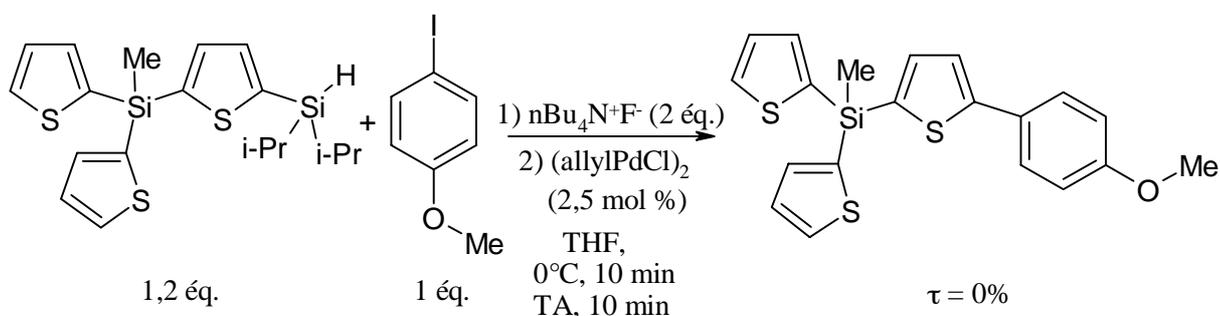


Schéma 64 : Essai de couplage entre Th₂MeSiT-Si(i-Pr)₂H et le para-iodoanisole.

Malheureusement, ces conditions ont entraîné une désilylation totale du substrat, causée vraisemblablement par les ions fluorures trop nucléophiles apportés par Bu₄NF. Seuls de l'iodoanisole et son produit de couplage avec un fragment (Th-C₆H₄-OMe **19**) ont été récupérés.

Nous avons alors mis en jeu le second activateur préconisé par Denmark et coll. ¹⁶⁹ : le TBAOH qui est réputé moins agressif. Dans ce cas, nous avons utilisé l'iodobenzène comme réactif, afin de supprimer les effets du substituant. Nous avons également augmenté la quantité de catalyseur en la multipliant par 10. La réaction est représentée sur le **Schéma 65**.

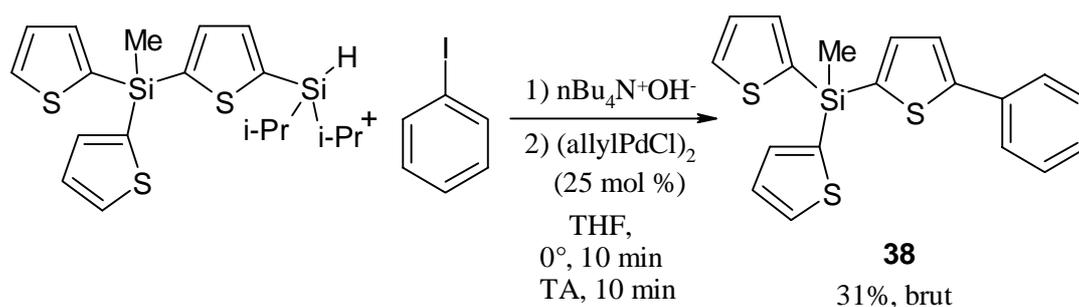


Schéma 65 : Essai de couplage entre $\text{Th}_2\text{MeSi-T-Si(i-Pr}_2\text{)H}$ et l'iodobenzène.

Après séparation sur colonne de silice, le produit attendu (est le produit majoritaire de la seconde fraction (Rdt brut = 31%). En outre, on récupère deux produits de couplage : celui de l'iodobenzène avec un fragment de désilylation du substrat : Th-Ph (**39**), et le produit de couplage de l'iodobenzène sur lui-même Ph-Ph.

Cependant les faibles quantités de réactifs mises en jeu impliquent des expériences complémentaires de vérification et de mise au point. Pour cela, nous avons testé ces réactions sur les thiophènes silylés modèles synthétisés au préalable.

b) Couplage à partir de $\text{Th-Si(i-Pr}_2\text{)H}$ (37**)**

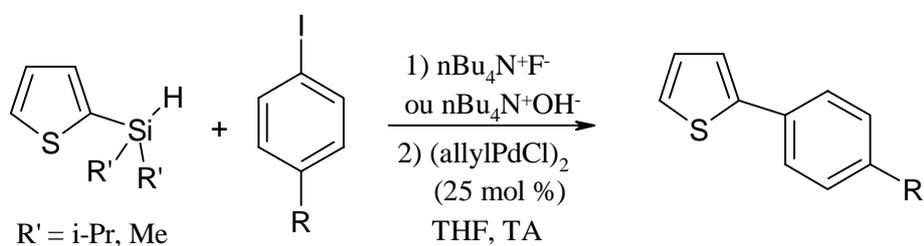


Schéma 66 : Essai de couplage entre $\text{ThSi(R}'_2\text{)H}$ et des iodures aromatiques.

Tableau 17 : Essais de couplage entre ThSi(R'₂)H et des iodures aromatiques

N°	Activateur		R'	R	Conditions	Th-C ₆ H ₄ -R	Résultats observés
	Nature	Eq					
					t, T°C	Rdt %	
1	TBAF	2	i-Pr	OMe	TA 10 min	0	Récupération du CH ₃ OC ₆ H ₄ -I
2	TBAF	2	i-Pr	H	TA, 10 min		Iodobenzène, Ph-Ph
3	TBAF	2	i-Pr	COCH ₃	TA, 10 min	0	Récupération du CH ₃ COC ₆ H ₄ -I
4	TBAF	2	Me	H	TA, 10 min	0	
5	TBAOH	3	i-Pr	H	TA, 15h	Th-Ph (39) : 8	92% Th-Si(R ₂)X
6	TBAOH	3	i-Pr	COCH ₃	TA, 10min	Th-C₆H₄-CO-CH₃ (40) : 15	85% Th-Si(R ₂)X
7	TBAOH	3	i-Pr	OMe	TA, 15h	0	iodoanisole + thiophène

Note : l'activateur est ajouté à 0°C, la solution est alors agitée à cette température pendant 10 minutes avant de revenir à température ambiante pendant 10 minutes de plus.

Seule l'utilisation de TBAOH a permis d'atteindre les produits de couplage attendus (**39** et **40**), mais avec de faibles rendements (essais 5 et 6). Il ne semble pas possible de relier ces résultats au type d'iodure aromatique utilisé.

Dans les essais 5 et 6, on obtient également et de façon majoritaire un produit dont les signaux RMN ¹H correspondent à un thiophène substitué. De plus les signaux isopropyliques sont toujours présents tandis que le proton relié au silicium a disparu, peut-être s'agit-il du silanol intermédiaire qui a été isolé.

L'augmentation de la quantité de catalyseur et de la durée de réaction n'a pas permis d'améliorer les résultats de façon significative.

c) Conclusion sur les essais de couplage

En conclusion, on peut dire que le TBAF n'est pas l'activateur adapté aux précurseurs possédant un silicium central car, trop nucléophile, il provoque des réactions de désilylation qui conduisent à des couplages thiophène-iodure aromatique. Le TBAOH en revanche, a permis d'atteindre le produit de couplage attendu Th₂MeSi-T-Ph (**38**) avec un rendement de 31%, mais on isole également le produit de couplage thiophène-iodobenzène et le produit d'homocouplage de l'iodobenzène.

Il en est de même lorsque le précurseur silylé ne possède pas de silicium central que le groupe silylé soit encombrant ou non ($\text{ThSi}(\text{i-Pr}_2)\text{H}$ (**37**) ou $\text{ThSi}(\text{Me}_2)\text{H}$ (**36**) : on observe de la désilylation avec le TBAF et un couplage peu performant avec le TBAOH (8 à 15%), ce dernier semblant favorisé par un substituant attracteur (CH_3CO) en para sur l'iodobenzène. La formation concurrente de ThSiR_2OH peut expliquer ce faible rendement.

Ces réactions de couplage n'ont donc pas permis d'augmenter de façon significative la longueur des substituants autour du silicium central des modèles obtenus précédemment et encore moins de les polariser.

Cependant, étant donné que nous avons synthétisé un certain nombre de précurseurs comportant des liaisons réactives Si-H, nous avons alors pensé à utiliser ces composés afin d'augmenter la conjugaison sur ces segments par des réactions d'hydrosilylation. Ces dernières sont des réactions d'insertion d'un acétylénique ou d'un éthylénique dans la liaison Si-H.

2.2.5. Hydrosilylation

2.2.5.1. Rappels bibliographiques sur les réactions d'hydrosilylation

L'addition d'un silane possédant une liaison Si-H sur une liaison double ou triple et catalysée par un métal de transition est une réaction d'hydrosilylation^{171, 172}. C'est une des voies les plus directes permettant d'obtenir des vinylsilanes à partir d'alcynes. Les silanes possédant une liaison Si-H peuvent également s'ajouter sur le groupement carbonyle d'aldéhydes ou de cétones saturés pour donner des alcoxysilanes. Par exemple, avec des conditions particulières, la 4-t-butylcyclohexanone peut être réduite avec une très bonne stéréosélectivité¹⁷³(Schéma 67).

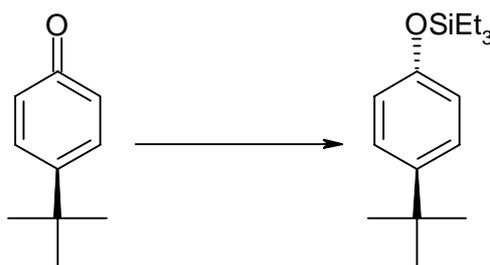


Schéma 67 : Réduction de la 4-t-butylcyclohexanone.

Les réactions d'hydrosilylations peuvent être catalysées par une grande variété de catalyseurs, le meilleur étant l'acide hexachloroplatinique ¹⁷⁴. Le mécanisme de cette catalyse a été postulé par Chalk et Harrod en 1965 ¹⁷⁵ (**Schéma 68**).

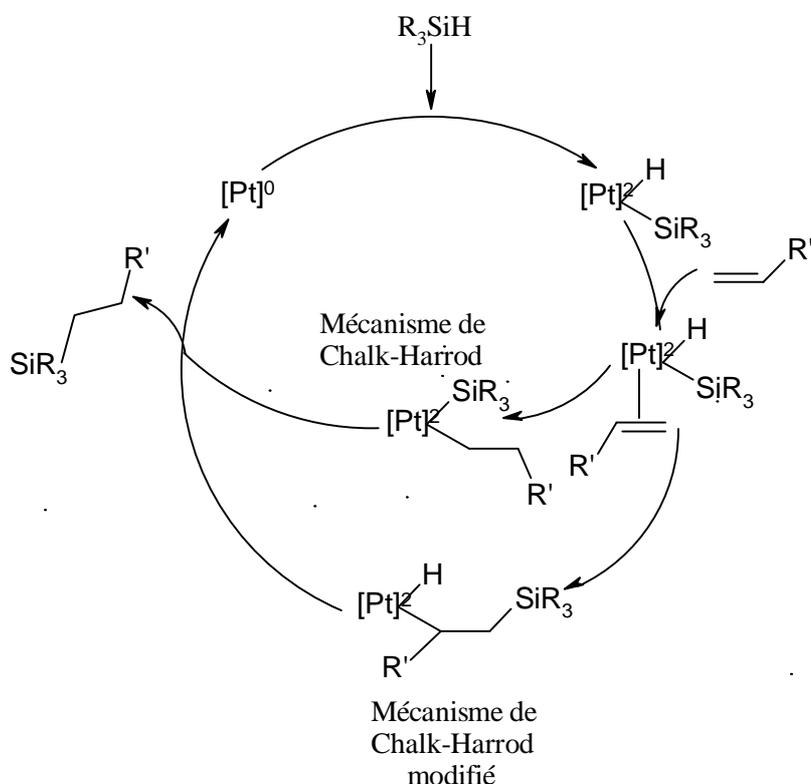


Schéma 68 : Mécanismes de la réaction d'hydrosilylation.

Cependant l'étape d'addition oxydante du silane tri-substitué HSiR_3 sur le complexe créé par le métal et l'alcène est suivie de la migration de l'alcène dans la liaison M-H. Le complexe résultant [métal(silyl)alkyl] subit une élimination réductrice par formation de la liaison Si-C et régénération du complexe métal-alcène avec un excès d'alcène. Comme l'élimination réductrice du silylalkyle à partir du complexe alkyl-[M]- SiR_3 n'était pas bien établie dans des conditions stœchiométriques, Schroeder et coll. ont proposé une modification ^{176 177} (**Schéma 68**) qui explique la formation d'un vinylsilane qui entraîne l'insertion de l'alcène dans la liaison métal-silicium suivie de l'élimination réductrice de C-H.

L'addition d'un silane sur la triple liaison d'un alcyne conduit souvent à une cis-addition avec une régiosélectivité terminale qui est normalement observée lorsque la réaction est réalisée à basse température (**Schéma 69**).

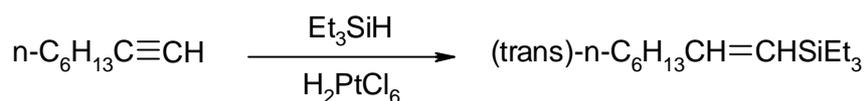


Schéma 69 : Synthèse du (trans)-1-Triméthylsilyloct-1-ène.

Comme applications à ces réactions d'hydrosilylation, on peut encore citer :

- la synthèse de copolymères séquencés comportant des chaînes de polydiméthylsiloxane (PDMS) associées à des chaînes possédant des transitions de phase élevées en passant par des additions de polystyrènes ω -vinylosilanes sur des α, ω -dihydrogéné-polydiméthylsiloxanes¹⁷⁸.
- l'hydrosilylation d'allyl aryl ethers¹⁷⁹.

2.2.5.2. Essais de réactions d'hydrosilylation

Dans un premier temps, nous avons tenté d'augmenter la conjugaison d'un seul substituant par hydrosilylation du phénylacétylène (**Schéma 70**).

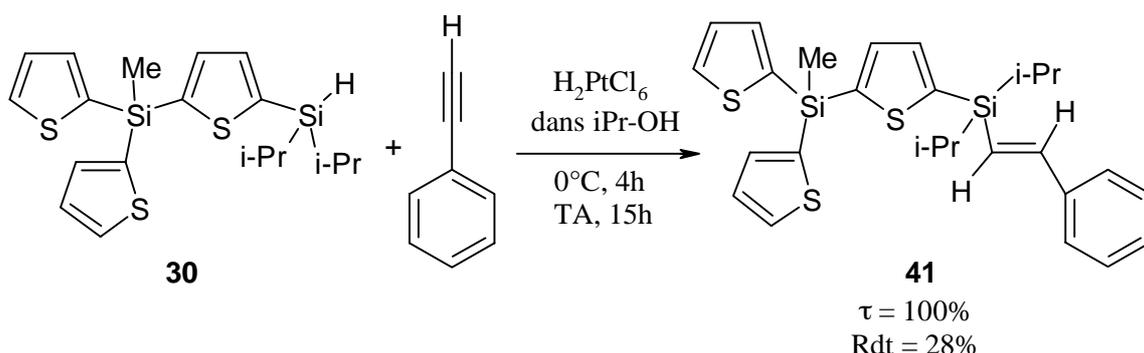


Schéma 70 : Réaction d'hydrosilylation entre $\text{Th}_2\text{MeSi-T-Si}(i\text{-Pr})_2\text{H}$ (30**) et le phénylacétylène.**

Le catalyseur est ajouté au milieu réactionnel en solution dans l'alcool isopropylique et à 0°C. On laisse ensuite la température remonter à l'ambiante pendant 4 heures. On récupère après purification sur colonne, 28% du produit attendu (**41**) (**Tableau 18**, essai 1).

Ce résultat étant encourageant, nous avons essayé de réaliser la même réaction sur les trois substituants autour du silicium simultanément mais les rendements en produit d'hydrosilylation ont été faibles (3 à 14%, essais 2-5). Une tentative pour polariser les trois branches en utilisant un dérivé du phénylacétylène substitué en para par un groupement donneur d'électrons ($\text{CH}_3\text{-O}$), s'est soldée par un échec (essai 6).

Tableau 18 : Essais de réactions d'hydrosilylation

N°	Substrat	Conditions (h)	Résultats
		Ph-C≡CH	Rdt pur (%)
1	Th ₂ MeSi-T-Si(iPr ₂)H	20	Th ₂ MeSi-T-(iPr ₂)Si-CH=CH-Ph : 28
2	MeSi-(T-Me ₂ Si-H) ₃	4	0
3	MeSi-(T-iPr ₂ Si-H) ₃	20	MeSi-(T-(iPr ₂)Si-CH=CH-Ph) ₃ (42) : 3
4	PhSi-(T-Me ₂ Si-H) ₃	4	PhSi-(T-(iPr ₂)Si-CH=CH-Ph) ₃ (43) : 14
5	Th ₂ MeSi-T-Si(iPr ₂)H	MeO-C ₆ H ₄ -C≡CH, 15	0

L'hydrosilylation, qui est généralement une méthode efficace, atteint ici une limite peut-être en raison de l'encombrement du silicium central dans ces molécules.

2.2.6. Allongement des substituants autour du silicium central et polarisation par formylation

2.2.6.1 Rappels bibliographiques sur le couplage de Mac Murry et sur les réactions de Wittig et Wittig Horner

Etant donné que la lithiation était bien maîtrisée sur les précurseurs silylés tri- ou tétragonaux préalablement préparés, on pouvait penser faire suivre cette étape par une formylation au DMF pour obtenir un groupement électro attracteur C=O à l'extrémité de nos substituants. Cette terminaison amènerait une certaine polarisation et permettrait d'allonger les molécules par couplage de Mac Murry ou de les rendre encore plus polarisées par réaction de Wittig ou de Wittig Horner.

a) Réactions de Wittig, Wittig-Horner et Horner-Wadsworth-Emmons

La réaction de Wittig consiste à coupler un composé carbonyle avec un ylure du phosphore, synthétisé au préalable par action d'une base sur un sel de phosphonium, pour former une oléfine. Le moteur de cette réaction serait la nature oxophile du phosphore qui permet de former au cours de la réaction une bétaine (cycle insaturé à 4 chaînons entre le groupement C=O et l'ylure) qui conduit ensuite après sa rupture à un composé phosphoré possédant une double liaison P=O.

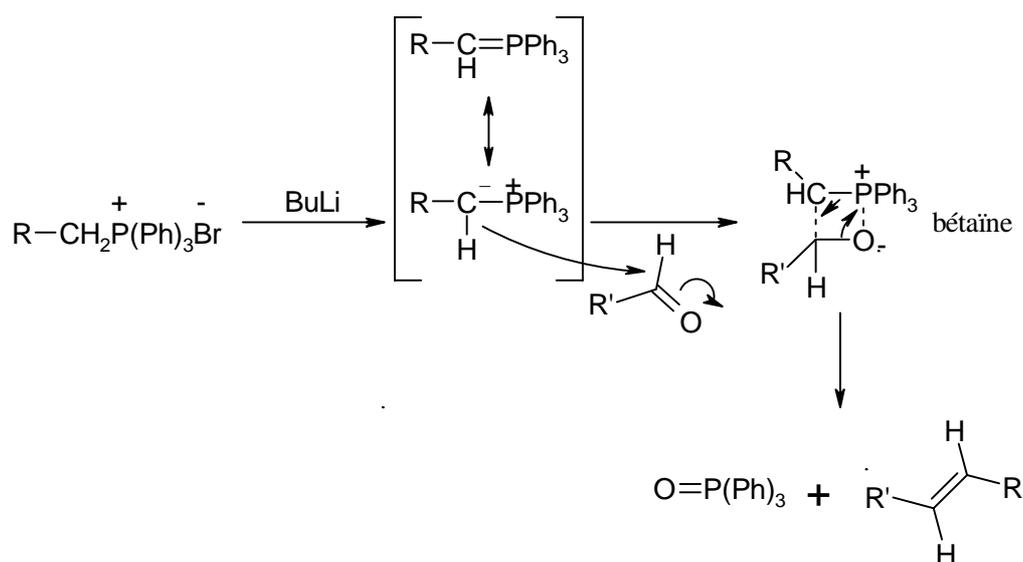


Schéma 71 : Réaction de Wittig.

Comme exemple de cette réaction, on peut citer la synthèse de A réalisée par Dubois et coll. (**Schéma 72**)¹⁸⁰.

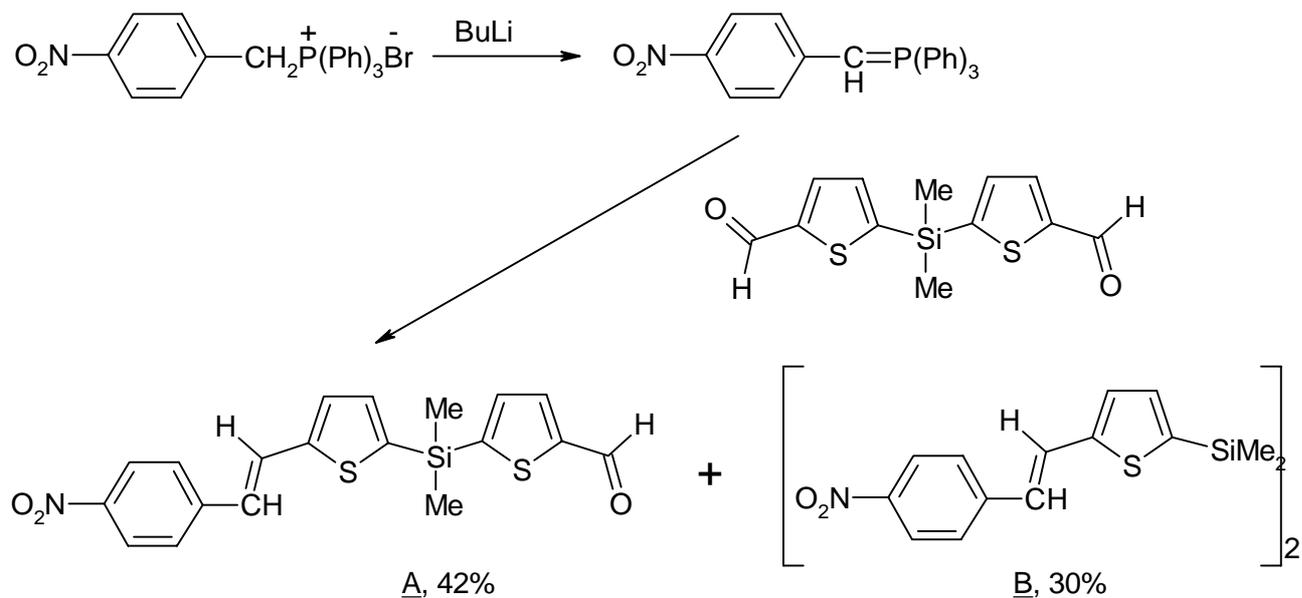


Schéma 72 : Exemple de réaction de Wittig.

L'inconvénient de cette réaction est la formation en quantité non négligeable (30%) de produit totalement symétrique B malgré la stœchiométrie utilisée qui est de 2 équivalents de substrat pour un équivalent d'ylure. Ce manque de sélectivité est dû à la trop grande stabilisation de l'ylure par conjugaison. Sur cet exemple, par une seconde réaction de Wittig, les auteurs ont pu atteindre le dérivé dissymétrique C (**Schéma 73**).

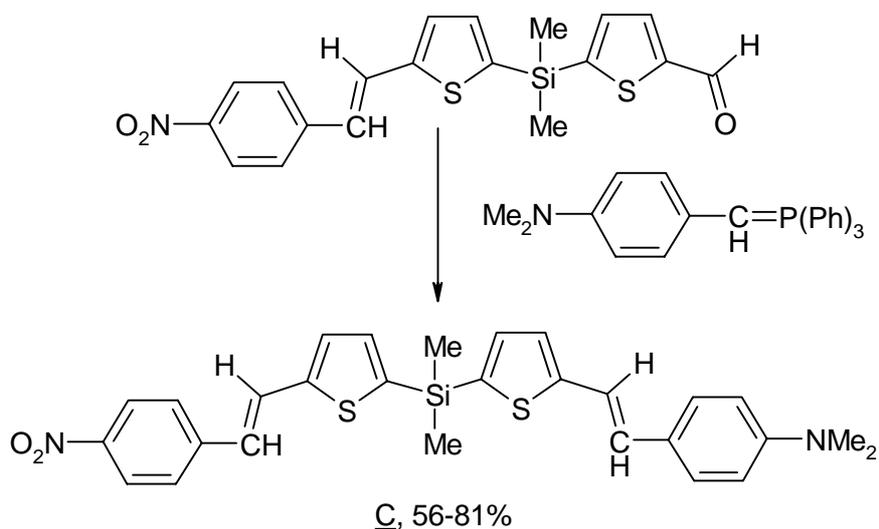


Schéma 73 : Exemple de réaction de Wittig.

La réaction de Wittig-Horner est un analogue de la réaction de Wittig réalisée avec un phosphonate à la place d'un sel de phosphonium. Ainsi, la molécule précédente C a également été synthétisée par Dubois et coll.¹⁸⁰ (**Schéma 74**).

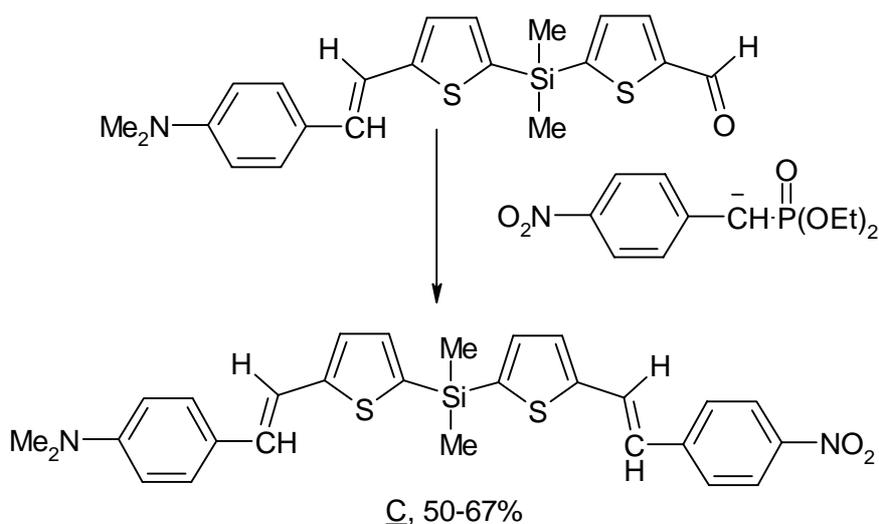


Schéma 52 : Exemple de réaction de Wittig-Horner.

Roncali et coll. utilisent également ce type de synthèse appliquée à la chimie du thiophène et obtiennent des molécules très conjuguées avec de très bons rendements (**Schéma 74**)⁴⁰.

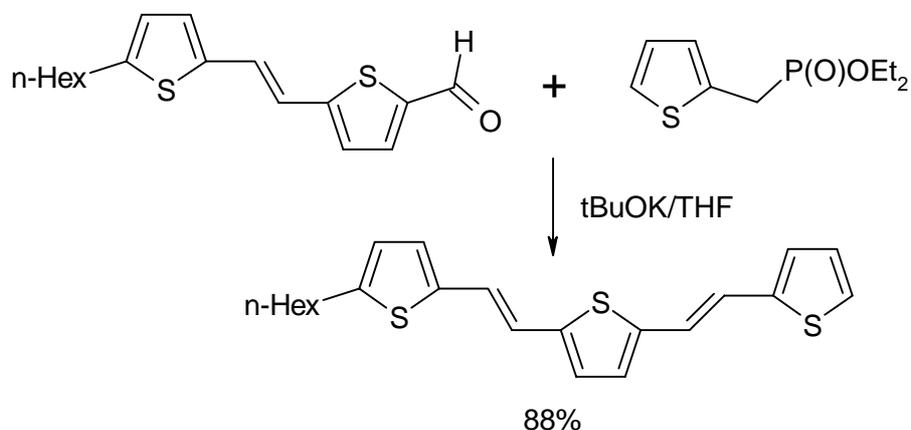


Schéma 74 : Exemple de réaction de Wittig-Horner.

La réaction de Horner-Wadsworth-Emmons est un analogue des deux précédentes, mais se produit sur deux groupements formyles simultanément. Turbiez et coll. l'utilisent pour synthétiser des oligomères du thiophène et du 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) (**Schéma 75**)¹⁸¹.

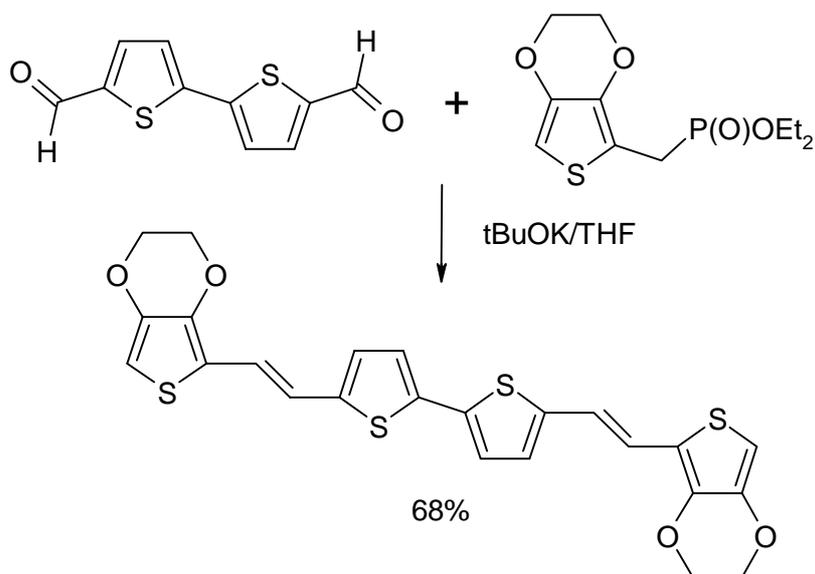


Schéma 75 : Exemple de réaction de Horner-Wadsworth-Emmons.

b) Réaction de Mac Murry

Cette réaction est une dimérisation de deux espèces formylées qui les relie par une double liaison carbone-carbone, en présence d'un catalyseur au titane provenant de TiCl_4 qui est réduit en espèce active par du zinc^{182, 183}. Elandaloussi et coll. utilisent cette réaction pour former des oligomères « thiénylènevinylène » possédant des propriétés optiques (Schéma 76)⁴⁰.

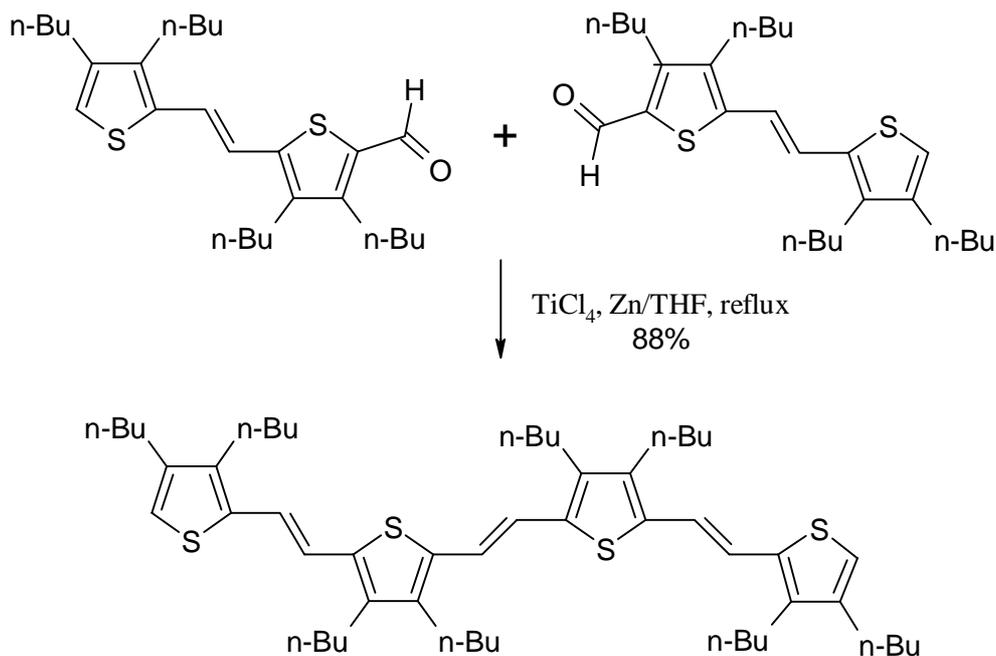


Schéma 76 : Exemple de réaction de Mac Murry.

Toutes ces réactions donnant de bons résultats sur des substrats thiophéniques, nous espérons allonger la conjugaison et augmenter la polarisation en mettant en jeu ces réactions après avoir formylé les précurseurs tri- et tétradimensionnels que nous avons préalablement synthétisés.

2.2.6.2. Essais de formylation

Ces synthèses ont été réalisées selon un des modes opératoires utilisés par Elandaloussi et coll.⁴⁰. Nous avons testé cette réaction sur deux de nos précurseurs les plus conjugués : le Th_3SiPh (**13**) et le Th_4Si (**15**). Elle met en jeu un nombre d'équivalents de BuLi égal au nombre de protons à arracher (3 ou 4 sur nos précurseurs), cette déprotonation étant suivie de l'ajout d'un excès de DMF.

a) Formylation de Th₃SiPh

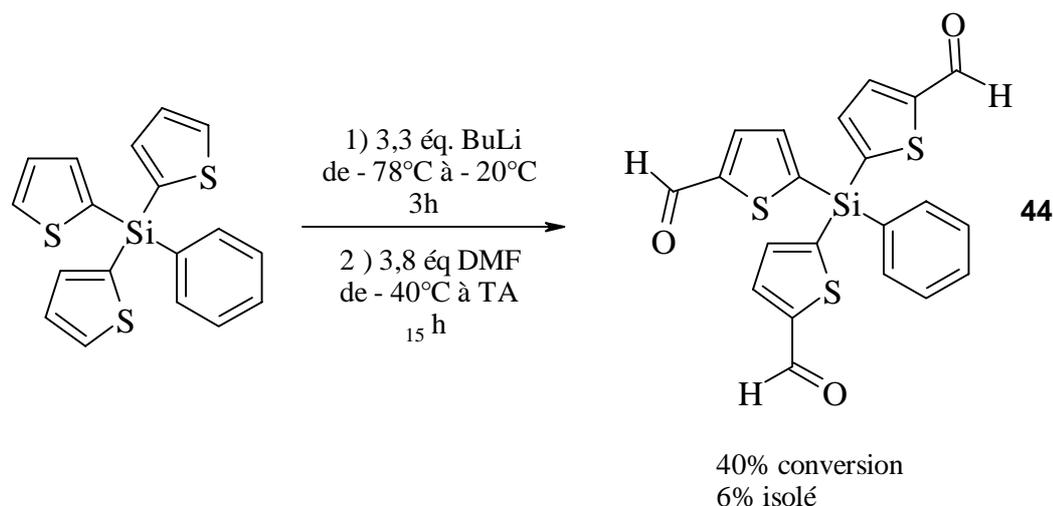


Schéma 77 : Tris-formylation de Th₃SiPh.

La réaction se fait avec un taux de conversion de 40%, mais après purification, on ne récupère que 6% de produit pur (**44**). Cela vient « a priori » de la fragilité des aldéhydes qui se dégraderaient sur la colonne.

b) Formylation de Th₄Si

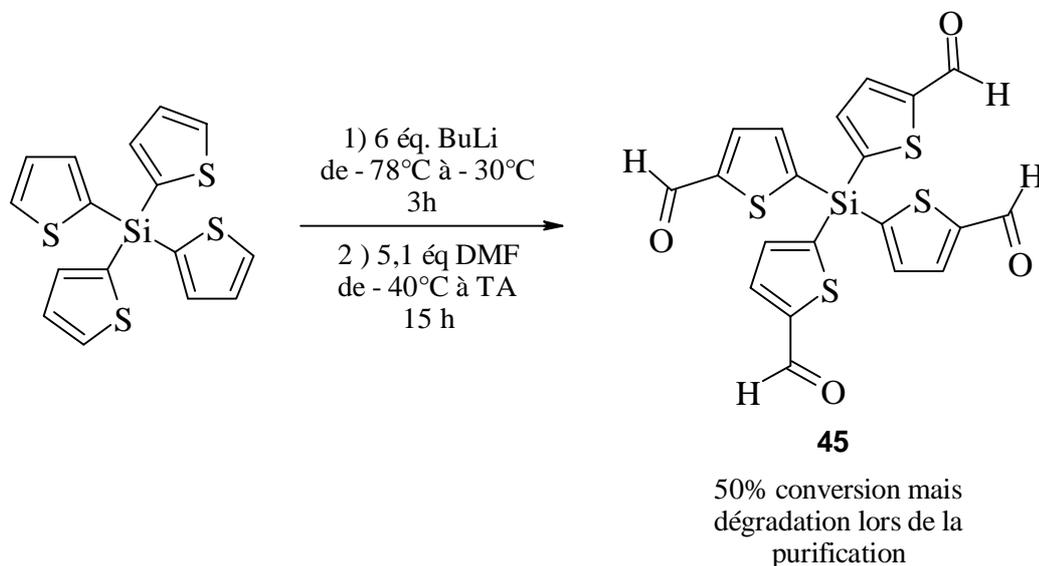


Schéma 78 : Tétrakis-formylation de Th₄Si.

La réaction se fait avec un taux de conversion de 50%, mais le produit n'est pas récupéré après purification. D'après ces 2 essais, on peut en déduire que la fragilité des aldéhydes provoque vraisemblablement leur dégradation sur la colonne de silice..

Pour obtenir ces aldéhydes, il faut dans un premier temps améliorer le taux de conversion et optimiser ensuite la purification pour éviter de dégrader le produit. Ces mêmes synthèses ont été reprises différemment avec succès et seront développées (paragraphe 3 (3-4)).

3. Synthèse directe de segments conjugués

Face aux difficultés rencontrés pour étendre la conjugaison des substituants du silicium central, nous avons dû envisager d'utiliser soit des segments plus conjugués tels que le bithiophène ou le phénylthiophène et de les greffer ensuite sur l'atome de silicium, soit de synthétiser ces mêmes segments par des méthodes classiques de couplage aryle-aryle.

Dans un premier temps, la priorité étant d'obtenir les molécules, nous avons choisi d'employer des segments conjugués commerciaux et, dans la continuité de notre synthèse, nous avons choisi le bithiophène.

3.1. Construction de modèles tridimensionnels à partir de bithiophène

Le bithiophène a une réactivité très proche de celle du thiophène et il est donc régulièrement utilisé en chimie organique dès lors qu'il s'agit de gagner en conjugaison par rapport au thiophène. Il est notamment mis en jeu par Cherioux et coll. pour synthétiser des molécules tridimensionnelles analogues à celles que nous voulons obtenir mais avec un carbone central au lieu du silicium^{184, 185}. On le retrouve également employé par Branger et coll.¹⁸⁶ d'une part et par Seed et coll.¹⁸⁷ d'autre part, comme pont conjugué dans des matériaux pour l'ONL.

Nous l'avons utilisé afin de synthétiser des analogues aux précurseurs déjà obtenus précédemment et de comparer ensuite leur activité en ONL.

3.1.1. Couplage du bithiophène avec MeSiCl₃ comme électrophile

La réaction est réalisée avec 1,1 équivalent de BuLi ajoutée à -78°C (Schéma 79).

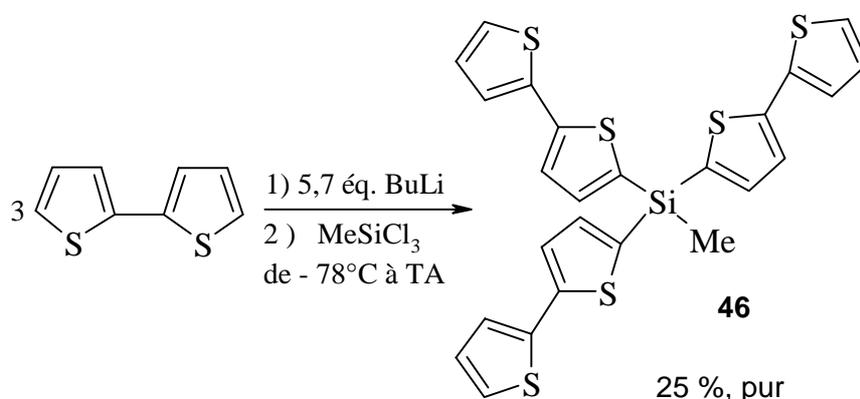


Schéma 79 : Couplage du bithiophène avec MeSiCl₃.

Du substrat bithiophène est récupéré après chaque essai, il provient sûrement d'une étape de lithiation incomplète. Pour le vérifier et tenter d'améliorer cette étape, nous avons fait varier, la température et la durée de la déprotonation, ainsi que le temps d'agitation total de l'expérience (Tableau 19).

Tableau 19 : Couplage du bithiophène avec MeSiCl₃

N°	BuLi		τ (%)	(Th-T) ₃ SiMe (46)	
	Eq.	T°C, t min		Rdt brut : (%)	Rdt pur (%)
1 ^a	1,1	-78°C à -30°C , 60	32	32	15
2	1,5	-78°C à -50°C , 10	35	35	21
3	1,9	-78°C à -50°C , 30	42	42	25

Note : l'électrophile MeSiCl₃ est ajouté à -78°C et la solution revient à TA pour 20 heures d'agitation sauf (a) pour 60 h.

A la lecture de ce tableau, on se rend compte qu'après chaque essai, il reste une quantité non négligeable de bithiophène. Le meilleur rendement en (Th-T)₃SiMe (**46**) est obtenu lorsque la déprotonation est réalisée à basse température (entre -78°C et -50°C) et dure 30 minutes. On peut donc penser que le lithien n'est stable qu'à basse température et se dégrade lorsque celle-ci remonte.

3.1.2. Couplage du bithiophène avec ViSiCl₃ comme électrophile

La réaction est la même que précédemment (Schéma 80).

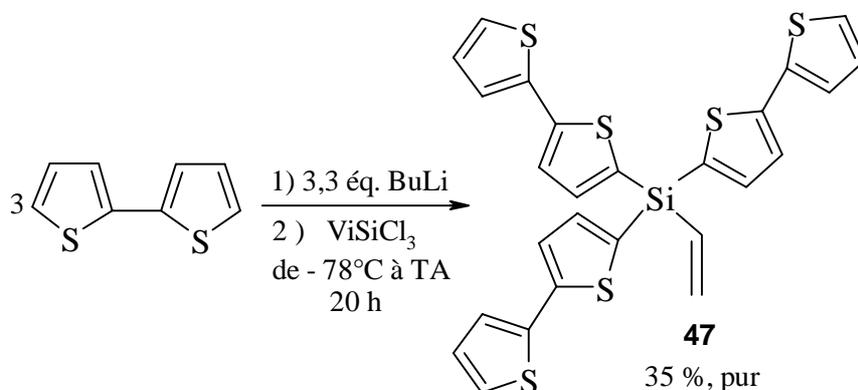


Schéma 80 : Couplage du bithiophène avec ViSiCl₃.

Comme précédemment, nous avons fait varier la température ainsi que la durée de la déprotonation (Tableau 20).

Tableau 20 : Couplage du bithiophène avec ViSiCl₃

N°	BuLi		τ (%)	(Th-T) ₃ SiVi (47)	
	Eq.	T°C, t min		Rdt brut : (%)	Rdt pur (%)
1	1,1	-78°C à -50°C, 10	60	60	35
2	1,1	-78°C à -30°C, 30	42	42	28

Nous avons réalisé des essais proches des précédents et les conclusions sont les mêmes, le rendement est meilleur (35%), lorsque la déprotonation est réalisée à basse température. Curieusement, le couplage avec ViSiCl₃ comme électrophile donne un rendement supérieur à celui que l'on obtient avec MeSiCl₃.

3.1.3. Couplage du bithiophène avec PhSiCl₃ comme électrophile

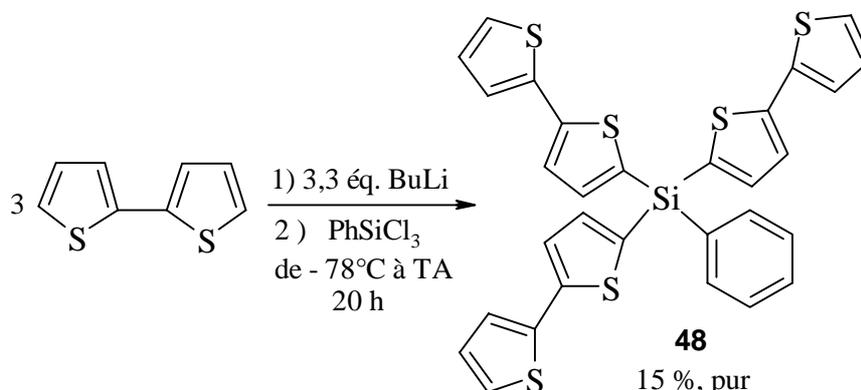


Schéma 81 : Couplage du bithiophène avec PhSiCl₃.

Comme avec les deux autres électrophiles, nous avons fait varier la température et la durée de la déprotonation (**Tableau 21**).

Tableau 21 : Couplage du bithiophène avec PhSiCl₃

N°	BuLi		τ (%)	(Th-T) ₃ SiPh (48)	
	Eq.	T°C, t min		Rdt brut : (%)	Rdt pur (%)
1	1,1	-78°C à -50°C 10	35	35	8
2	1,9	-78°C à -30°C 30	28	28	5
3	1,1	-78°C, 5	29	29	8
4	1,1	-78°C à -50°C, 240	54	54	15

Le rendement le moins bon est toujours obtenu lorsque la température de la déprotonation est trop élevée (-78°C à -30°C). En revanche, par rapport aux autres essais, on voit qu'on peut améliorer significativement le rendement lorsque la durée de la déprotonation augmente et passe de 10 minutes (essai 1) à 4 heures : le rendement peut ainsi être multiplié par 2 (essai 4).

A l'inverse, la température du lithien joue peu sur l'amélioration du rendement : les résultats sont équivalents lorsque le lithien est maintenu à -78°C pendant 5 minutes ou si on laisse remonter sa température jusqu'à -50°C pendant 10 minutes.

3.1.4. Couplage du bithiophène avec Si(OMe)₄ comme électrophile

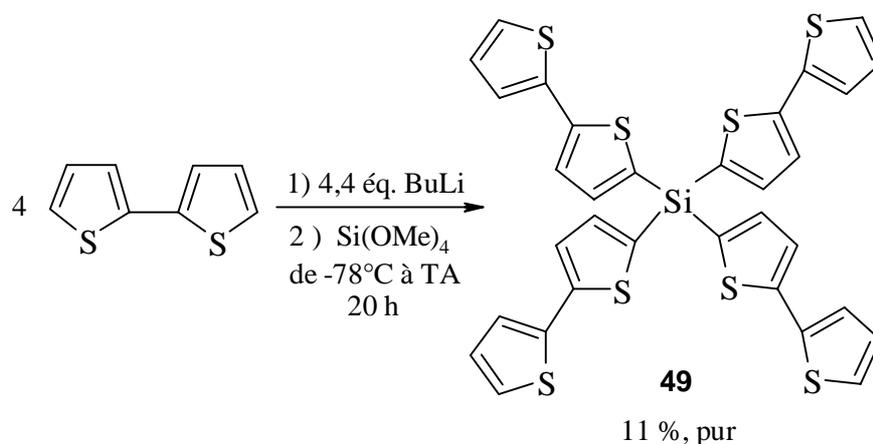


Schéma 82 : Couplage du bithiophène avec Si(OMe)₄.

Les variations de conditions opératoires ont été étudiées pour ce couplage et en particulier la température de l'organolithien et la durée de la déprotonation (**Tableau 29**).

Tableau 22 : Couplage du bithiophène avec Si(OMe)₄ et SiCl₄.

N°	BuLi		τ (%)	(Th-T) ₄ Si (49)	
	Eq.	T°C, t min		Rdt brut : (%)	Rdt pur (%)
1	1,1	-78°C à -50°C, 10	15	15	11
2	1,1	-78°C à -30°C, 240	5	5	3
3 ^{ab}	1,1	-78°C à -50°C, 30	2	2	0
4 ^c	1,2	-78°C à -50°C, 30	3	3	0

Note : (a) : tBuLi au lieu de BuLi, (b) : SiCl₄ au lieu de Si(OMe)₄ ; (c) : ajout de 1,6 équivalent de TMEDA au lithien.

Pour synthétiser cette molécule qui est potentiellement la plus intéressante de par sa symétrie tétraédrique et la conjugaison étendue des substituants, nous avons essayé plusieurs méthodes. Cependant, c'est la méthode classique qui donne les meilleurs résultats et ni l'action du t-BuLi qui est pourtant une base plus forte que le BuLi, ni le remplacement de

l'électrophile par SiCl_4 pourtant plus réactif que $\text{Si}(\text{OMe})_4$, ni l'ajout de TMEDA pour favoriser la lithiation n'ont permis d'améliorer le rendement initial de 11%.

Pour toutes ces molécules à symétrie C_3 ou tétraédrique, nous avons obtenu des rendements plutôt faibles en moyenne et afin de vérifier si cela n'était pas dû à l'encombrement stérique, nous avons réalisé la même réaction avec un monochlorosilane peu encombré Me_2SiHCl .

3.1.5. Couplage du bithiophène avec Me_2SiHCl comme électrophile

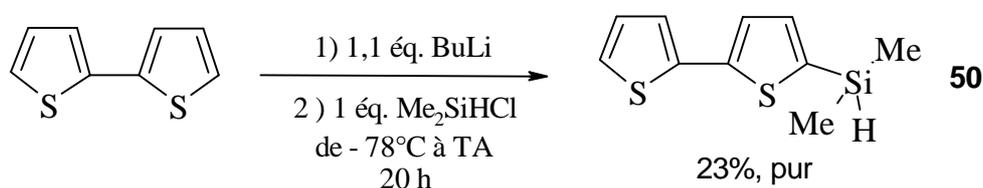


Schéma 83 : Couplage du bithiophène avec Me_2SiHCl .

Comme précédemment, nous avons fait varier la température et la durée de la déprotonation mais nous avons cette fois-ci essayé de revenir jusqu'à 0°C pour voir si le lithien était stable à cette température (**Tableau 23**).

Tableau 23 : Couplage du bithiophène avec Me_2SiHCl

N°	BuLi		τ (%)	ThSiMe ₂ H (50)	
	Eq.	T°C, t (h)		Rdt brut : (%)	Rdt pur (%)
1	1,1	-78°C à -20°C , 3	40	40	23
2	1,1	-78°C à 0°C , 1	30	30	11

Comme précédemment, c'est l'essai réalisé à la température la plus basse qui permet d'atteindre le meilleur résultat. Toutefois, ces rendements sont comparables à ceux obtenus avec les électrophiles précédents et ne semblent donc pas dépendre de l'encombrement stérique.

3.1.6. Conclusion sur les essais de couplage réalisés avec le bithiophène comme substrat

Nous avons pu obtenir par cette méthode, cinq molécules possédant l'unité bithiophénique, dont quatre sont originales ((Th-T)₃SiMe (**46**), (Th-T)₃SiVi (**47**), (Th-T)₃SiPh (**48**), ThSiMe₂H (**50**)). Les quatre premières tri- et tétragonales sont potentiellement intéressantes pour l'ONL et seront comparées à leurs analogues possédant un seul thiophène.

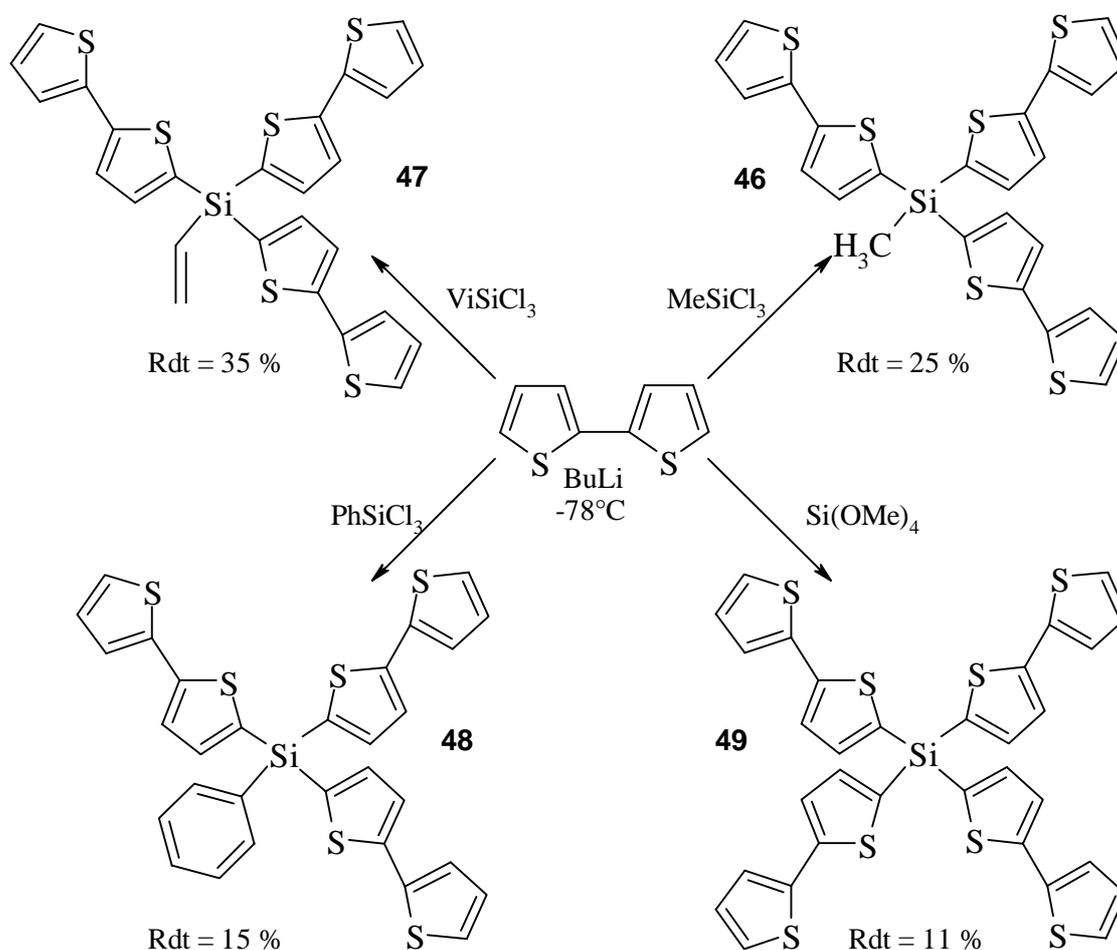


Schéma 84 : Récapitulatif des molécules obtenues avec le bithiophène.

Après le bithiophène, nous avons choisi de continuer sur la même voie en choisissant un substrat possédant une unité thiophénique supplémentaire : le terthiophène.

3.2. Construction de modèles tridimensionnels à partir du terthiophène

Ce substrat se retrouve dans un certain nombre de publications et il est très souvent employé aux mêmes fins que le bithiophène^{184, 185}.

Le même type de réaction que celles réalisées avec le bithiophène est utilisé ici, 1,1 équivalents de BuLi sont ajoutés goutte à goutte à -78°C , ensuite la température remonte doucement jusqu'à environ -50°C pendant une dizaine de minutes. La solution est ensuite ramenée à -78°C pour ajouter l'électrophile (MeSiCl_3 ou $\text{Si}(\text{OMe})_4$) avant de revenir à température ambiante pendant une nuit (**Schéma 85 et 86**).

3.2.1. Couplage du terthiophène avec MeSiCl_3 comme électrophile

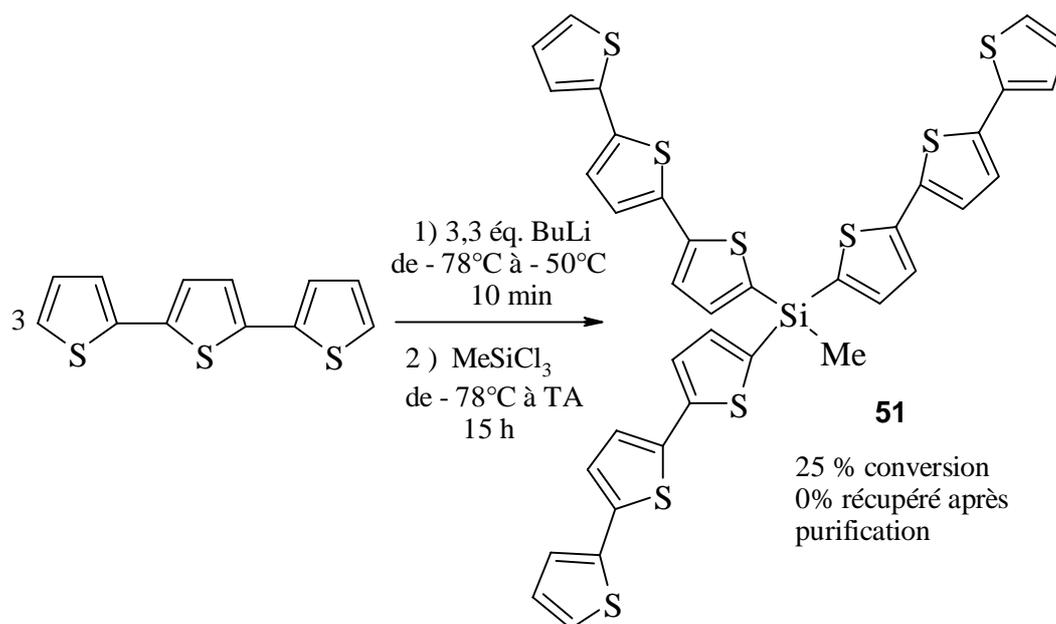


Schéma 85 : Réaction du terthiophène avec MeSiCl_3 en présence de BuLi.

Le produit attendu est obtenu en mélange dans le brut réactionnel avec le terthiophène de départ dans un rapport 25/75 ($\tau = 25\%$, Rdt brut = 25%). L'étape de purification par chromatographie sur colonne ne permet pas de récupérer le produit attendu mais uniquement le terthiophène de départ. Il se produit certainement une désilylation sur la colonne de silice.

3.2.2. Couplage du terthiophène avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile

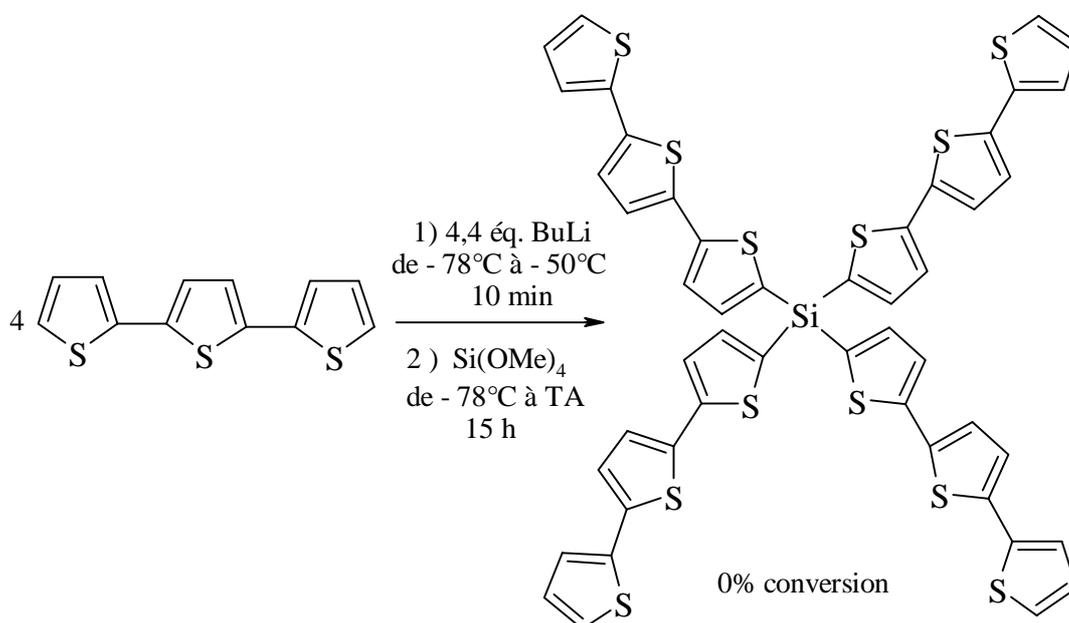


Schéma 86 : Réaction du terthiophène avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ en présence de BuLi.

$\text{Si}(\text{OMe})_4$ étant un agent de silylation moins réactif que les chlorosilanes, il ne se produit absolument aucune réaction et on récupère intégralement le terthiophène engagé.

3.2.3. Conclusion sur les essais de couplage réalisés avec le terthiophène comme substrat

Ces expériences nécessiteraient une série de manipulation d'optimisation, mais, vu les difficultés rencontrées avec des essais de ce type pour le bithiophène, nous avons envisagé un nouveau changement de substrat en choisissant un substrat mixte : le phénylthiophène.

3.3. Construction de modèles tridimensionnels à partir du phénylthiophène

Au cours de nos essais de couplage, nous avons synthétisé de petites quantités de phénylthiophène (**39**) et également un phénylthiophène substitué (Th-C₆H₄-OMe (**29**) et Th-C₆H₄-CO-CH₃ (**40**)) mais dans un souci de reproductibilité de nos essais, nous avons préféré utiliser du phénylthiophène commercial et non substitué pour ne pas compliquer le déroulement des réactions.

Afin de synthétiser les produits les plus conjugués possibles, nous nous sommes limités à l'utilisation des électrophiles tels que PhSiCl₃ et Si(OMe)₄.

3.3.1. Couplage du Phénylthiophène avec PhSiCl₃ comme électrophile

La réaction est conduite dans les mêmes conditions que celles réalisées sur des substrats bithiophéniques (Schéma 87).

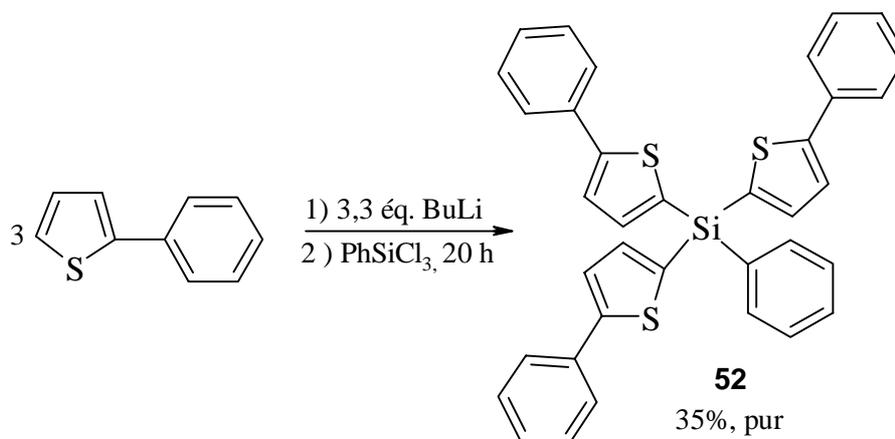


Schéma 87 : Réaction de couplage entre le phénylthiophène et PhSiCl₃.

Tableau 25 : Couplage du phénylthiophène avec PhSiCl₃

N°	BuLi		PhSiCl ₃	τ	(Ph-T) ₃ SiPh (52)	
	Eq.	T°C, t (h)	T°C	(%)	Rdt brut (%)	Rdt pur (%)
1-401	1,1	-78°C à -20°C, 3	-78	48	48	18
2-413	1,1	-78°C à -40°C, 1	-40	75	75	27
3-414	1,1	-78°C à 0°C, 1	0	98	98	35

Note : après l'ajout de l'électrophile, la température remonte à l'ambiante pour 1 nuit.

Ce tableau montre que la lithiation du phénylthiophène est différente de celle du bithiophène ou du terthiophène car plus la déprotonation est faite à haute température, plus le rendement augmente. On obtient finalement le produit attendu avec 35% de rendement et 100% de conversion alors que dans les autres couplages, il restait toujours du substrat qui n'avait pas réagi.

3.3.2. Couplage du Phénylthiophène avec Si(OMe)₄ comme électrophile

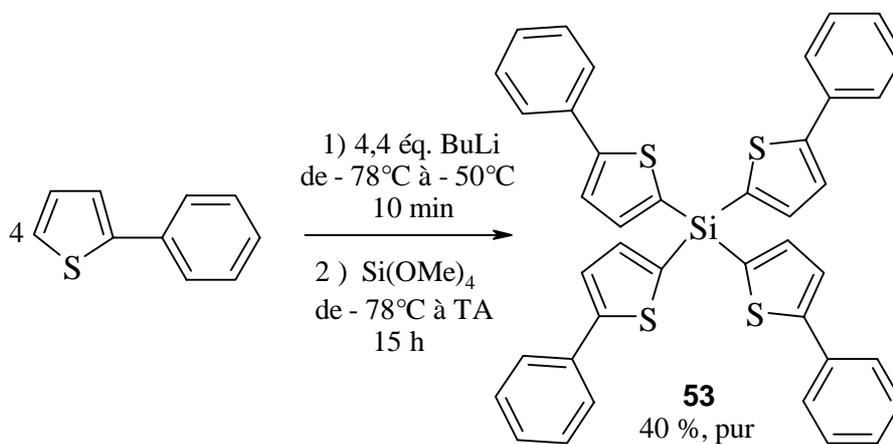


Schéma 88 : Réaction de couplage entre le phénylthiophène et Si(OMe)₄.

Tableau 26 : Couplage du phénylthiophène avec Si(OMe)₄

N°	BuLi		Si(OMe) ₄	τ	(Ph-T) ₄ Si (53)	
	éq.	T°C, t (h)			T°C	(%)
1	1,1	-78°C à -50°C, 1	-78	98	35	23
2 ^a	1,1	-78°C à -40°C, 1	-40	84	40	31
3	1,1	-78°C à 0°C, 1	0	75	75	40

Note : après l'ajout de l'électrophile, la température remonte à l'ambiante pour 1 nuit ; (a) : cette réaction est réalisée avec un ajout de TMEDA au lithien.

Comme précédemment, on obtient le meilleur rendement (40%) lorsque la déprotonation est réalisée entre -78°C et 0°C et ce dernier est doublé par rapport au même essai réalisé à basse température.

Pour l'essai 2, nous avons ajouté de la TMEDA au lithien et on obtient une légère augmentation de rendement par rapport à l'essai précédent (31% contre 23%). Cependant, comme l'essai 2 est réalisé à une température légèrement supérieure à celle de l'essai 1, il est difficile de conclure pour dire si l'augmentation de rendement provient de l'ajout de TMEDA ou de l'élévation de la température.

3.3.3. Conclusion sur les essais de couplage réalisés avec le phénylthiophène comme substrat

Avec ces derniers essais, nous avons obtenu deux nouvelles molécules qui sont également potentiellement intéressantes pour l'ONL et qui pourront être évaluées en même temps que leurs analogues thiophéniques afin de comparer l'influence des segments phényles ou thiophènes sur l'activité ONL.

Les molécules présentées au paragraphe 3 possèdent une conjugaison plus étendue autour de l'atome de silicium quand on les compare aux premiers modèles trigonaux préparés ; l'approche de polarisation de ces segments conjugués –qui était le fil directeur de tout notre travail sur les couplages au paragraphe 2- a seulement pu être ébauchée lors de l'étude de la formylation de modèles trigonaux ne possédant qu'un seul cycle aromatique substituant l'atome de silicium. A partir des résultats acquis sur le bithiophène et le phénylthiophène, la construction de modèles tridimensionnels polarisés tris- ou tétraformylés a pu être reprise à partir du thiophèncarboxaldéhyde.

3.4. Construction de modèles trigonaux à partir du thiophèncarboxaldéhyde

Pour accéder à ces modèles tridimensionnels, nous avons repris la méthode utilisée par Zhang et coll. ¹⁸⁰, où le thiophène carboxaldéhyde est, tout d'abord protégé, puis lithié avec « piégeage » de l'organométallique formé par un électrophile, il est ensuite déprotégé afin de régénérer la fonction aldéhyde initiale. Nous espérons que cette méthode, qui marche pour des composés bi-dimensionnels, fonctionne aussi pour les analogues tri-dimensionnels.

Dans un premier temps, il faut protéger la fonction aldéhyde en acétal afin que la molécule subisse la lithiation sans encombre. Cette protection se fait avec de l'orthoformiate de triméthyle en présence d'APTS comme catalyseur acide qui est ajouté par petites portions (Schéma 62).

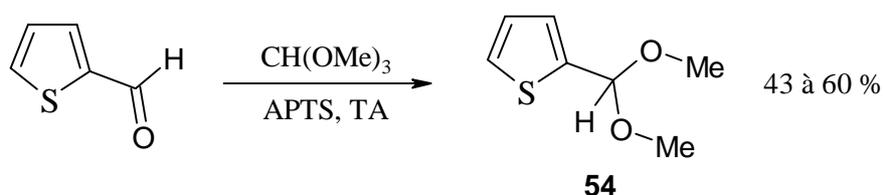


Schéma 62 : Protection du thiophèncarboxaldéhyde en acétal.

La réaction est réalisée à température ambiante et dure quelques heures. Après neutralisation et distillation sous pression réduite, elle donne des rendements en acétal allant de 43 à 60%.

Le produit obtenu peut à présent être déprotoné par du BuLi en position 5 et couplé à un électrophile tel que PhSiCl_3 ou $\text{Si}(\text{OMe})_4$ afin de synthétiser les composés polarisés et conjugués.

3.4.1. Couplage du thiophèncarboxaldéhyde avec PhSiCl₃ comme électrophile

La réaction est réalisée selon le **Schéma 63** :

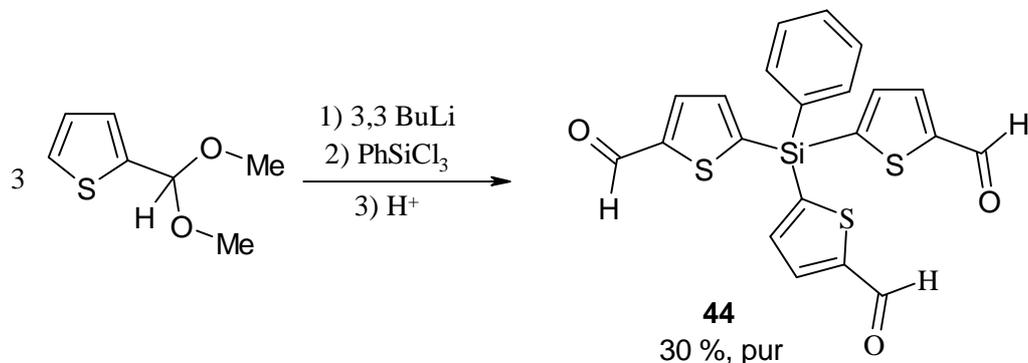


Schéma 63 : Réaction du thiophèncarboxaldéhyde protégé en acétal avec BuLi/PhSiCl₃.

La difficulté de cette réaction, réside dans la déprotection de l'acétal qui doit s'opérer en milieu acide dilué pour ne pas risquer de casser les liaisons Si-C_{th} (pH = 4-5). Pour cela, Dubois et coll. préconisent l'utilisation d'HCl 0,1M. Cependant l'emploi d'une telle solution acide entraîne une déprotection totalement aléatoire de la molécule. C'est à dire qu'on se trouve en présence d'un mélange contenant de l'acétal et plusieurs aldéhydes différents dont l'un est le thiophèncarboxaldéhyde confirmant bien la désilylation qui survient quand le pH est trop bas. La purification de cet essai par chromatographie sur colonne permet d'obtenir l'aldéhyde attendu avec un rendement de 12%.

L'utilisation d'une solution aqueuse de NH₄Cl saturée (pH = 5,5) permet de déprotéger efficacement l'acétal dont il ne reste plus que 8%, mais on obtient 92% d'un mélange de trois aldéhydes. La purification par chromatographie sur colonne permet d'obtenir l'aldéhyde attendu avec un rendement, cette fois-ci, de 17%.

Un nouvel essai est effectué et on décide de procéder à la déprotection sur de petites fractions de bruts réactionnels avec des solutions aqueuses d'HCl à différents pH. Avec un pH de 5, il ne reste plus d'acétal mais on obtient un mélange 50/50 de deux aldéhydes. Avec une solution de pH 4, on récupère un solide qui a précipité et qui correspond au produit attendu (Rdt = 15%) et la phase liquide nous donne toujours le même mélange entre deux aldéhydes mais le produit attendu y est devenu majoritaire (55/45). Avec une solution de pH 3, on récupère, cette fois-ci, un mélange beaucoup plus complexe qui contient du produit attendu mais également des produits de désilylation. Nous avons donc franchi la limite de pH à ne pas dépasser et nous optons alors pour une déprotection au moyen d'APTS. Celle-ci donne

également un mélange entre plusieurs aldéhydes. Une plus grande quantité d'APTS ne simplifie pas les choses et nous sommes toujours en présence d'un mélange complexe.

Après purification de toutes les fractions testées qui ne sont pas trop complexes, on récupère le produit attendu avec un rendement de 15% ; le rendement global de l'essai est de 30%, la moitié provenant de la précipitation qui a lieu au début du traitement et l'autre moitié provenant de ce que l'on extrait de la solution.

3.4.2. Couplage du thiophèncarboxaldéhyde avec $\text{Si}(\text{OMe})_4$ comme électrophile

La réaction est menée de la même façon que la précédente, mais on ne procède pas à la déprotection en fin de réaction ; on se contente d'une hydrolyse avec une solution saturée de NH_4Cl qui, contrairement à l'essai précédent, nous permet d'isoler le tétra-acétal (**Schéma 63**).

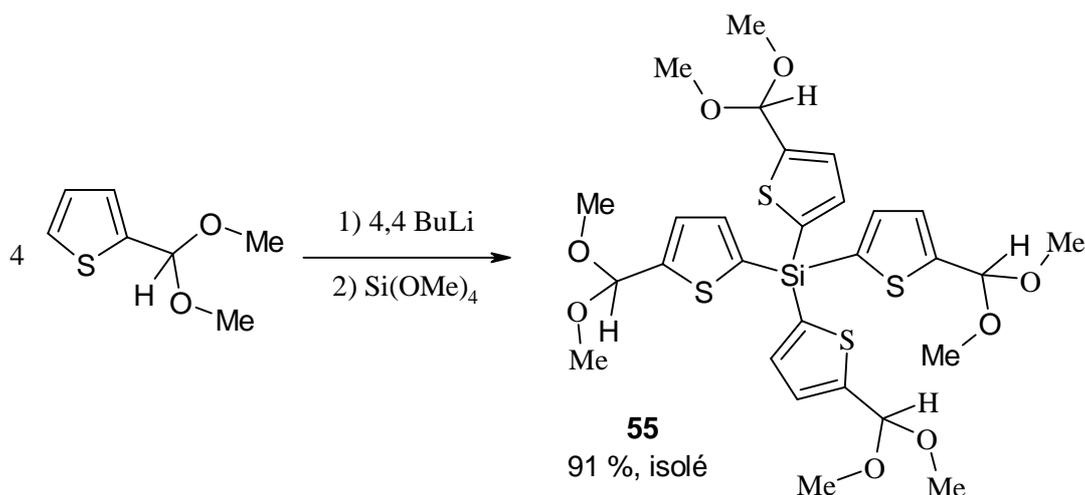


Schéma 63 : Réaction du thiophèncarboxaldéhyde protégé en acétal avec $\text{BuLi}/\text{Si}(\text{OMe})_4$.

Au vu des difficultés rencontrées précédemment dans l'étape de déprotection, on fait à nouveau des essais sur des petites quantités de tétra-acétal (**55**). On a déjà vu que la solution saturée de NH_4Cl qui a servi pour l'hydrolyse n'est pas assez acide pour déprotéger l'acétal. On commence donc par essayer une solution d' HCl diluée de $\text{pH} = 4$ et on obtient un produit très partiellement déprotégé (11% d'aldéhyde pour 89% d'acétal). Lorsqu'on utilise de l'acide acétique glacial, on obtient un mélange très complexe entre plusieurs aldéhydes et des acétals

partiellement déprotégés (environ 50/50). Le pH de l'acide acétique étant voisin de 1, on a sûrement dû provoquer des ruptures dans les liaisons Si-C_{th}. On procède alors à un nouvel essai en dissolvant l'acétal dans un solvant organique (éther ou dichlorométhane) et en agitant cette solution avec de la silice en poudre, on obtient alors 16% d'aldéhyde contre 84% d'acétal.

On laisse alors l'acétal évoluer au cours du temps pour s'apercevoir qu'il se déprotège petit à petit et qu'au bout de 10 jours on a 19% d'aldéhyde. L'analyse au bout d'un mois de cet acétal nous donne 30% d'aldéhyde et celle du tube RMN où l'acétal est resté en solution dans CDCl₃ nous donne par contre 100% d'aldéhyde. Nous envisageons alors une déprotection au moyen de l'acide para-toluènesulfonique. L'acétal est dissous dans un solvant organique, ici l'éther, et on ajoute de l'APTS par petites quantités. Le suivi RMN permet de déterminer la quantité d'APTS nécessaire à la déprotection totale et après quelques heures d'agitation à température ambiante, l'aldéhyde précipite (**Schéma 64**).

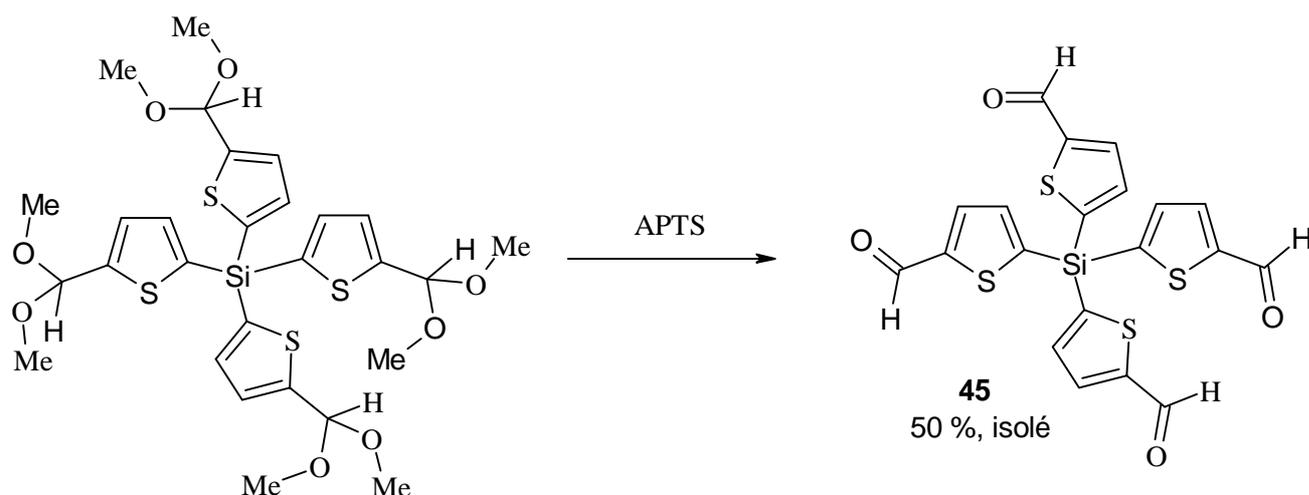


Schéma 64 : Déprotection du tétra-acétal en tétra-aldéhyde.

Après filtration de l'aldéhyde et lavage à l'eau distillée pour éliminer les dernières traces d'APTS, on récupère le produit attendu avec un rendement de 50%.

Ce produit est déjà un peu polarisé, il peut donc faire l'objet d'une première étude en ONL. Les résultats obtenus pourraient être comparés à ceux du Th₄Si et du (Th-T)₄Si afin d'évaluer, pour ces modèles octupolaires, lequel des paramètres –polarisation ou conjugaison– s'avère le plus important pour observer des hyperpolarisabilités élevées.

Ce composé offre également des potentialités de synthèse et il fait actuellement l'objet de tests afin d'augmenter sa fonctionnalisation et la conjugaison des substituants dans l'équipe de Mireille Blanchard-Desce à Rennes.

Cette méthode est donc beaucoup plus efficace que la formylation directe envisagée précédemment, cependant elle est plus lourde à mettre en œuvre car elle comporte trois d'étapes.

3.5. Conclusion sur la synthèse à partir de segments conjugués

Cette dernière méthode est la moins élégante et la moins originale de toutes celles essayées précédemment mais c'est la plus efficace et celle qui donne les meilleurs résultats. Elle nous a notamment permis d'obtenir un certain nombre de composés conjugués et polarisés dont l'activité ONL est en cours d'évaluation.

4. Conclusion générale

Au cours de cette étude synthétique, nous avons mis en jeu plusieurs méthodes différentes. Nous avons tout d'abord comparé l'efficacité de la voie magnésienne utilisant le MDA et de la voie lithienne classique pour conclure que la voie lithienne classique est la meilleure pour synthétiser les composés attendus.

Nous avons ensuite effectué une étude de lithiation sélective qui s'est révélée particulièrement efficace et nous a permis de greffer des groupes silyles sur une, deux ou trois branches des précurseurs monothiophéniques.

Pour augmenter la taille et la conjugaison des substituants autour de l'atome de silicium, deux approches ont été menées en parallèle, la première méthodologie a consisté à faire croître, directement à partir des précurseurs obtenus, la conjugaison des segments par des couplages de type aryle-aryle, tandis que la deuxième voie a consisté en l'utilisation d'enchaînements conjugués déjà synthétisés ou commerciaux qui ont été greffés ensuite sur le silicium. Cette dernière approche s'est révélée la plus efficace puisqu'elle a permis d'atteindre un certain nombre de composés conjugués et polarisés. La première approche, utilisant des méthodes de couplage a quand même permis de montrer que la réactivité de ces

modèles n'est pas vraiment comparable à celle du thiophène et que la présence du silicium central confère à ces structures une réactivité particulière

L'étude des propriétés photophysiques et ONL pour les générations de seconde et troisième harmonique de tous les modèles potentiellement intéressants est actuellement en cours d'études.

Références bibliographiques

- 1 D. Bonafoux, *Thèse Université Bordeaux I*, **1996**, n° 1564.
- 2 G. Lessène, *Thèse Université Bordeaux I*, **1999**, n° 2119.
- 3 D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunoguès, *J. Organomet. Chem*, **1995**, 493, 27.
- 4 D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran, P. Cazeau, J. Dunoguès, *J. Org. Chem*, **1996**, 61, 5532.
- 5 D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunoguès, *Synth. Commun.* , **1998**, 28, 93.
- 6 G. Lessène, R. Tripoli, P. Cazeau, C. Biran, M. Bordeau, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 4037.
- 7 G. Lessène, M. Bordeau, C. Biran, D. de Montauzon, J. Gerval, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 490, 79.
- 8 K. W. Henderson, W. J. Kerr, *Chem. Eur. J.* , **2001**, 7(16), 3431.
- 9 M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Limited, 1980.
- 10 M. Veith, *Advances in Organometallic Chemistry*, **1990**, 31, 269-300.
- 11 A. G. Pinkus, *Coordination Chemistry Reviews*, **1978**, 25, 173-197.
- 12 C. H Heathcock, In *Comprehensive Carbanion Chemistry*, E. Buncl, T. Durst eds. Elsevier : New York, **1980**.
- 13 K. W. Henderson, A. E. Dorigo, Q. -Y. Liu, P. G. Williard, P. von Rague Schleyer, P. R. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* , **1996**, 118, 1339-1347.
- 14 J. F. Remenar, D. B. Collun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4081-4086.
- 15 J. F. Remenar, B. L. Lucht, D. B. Collun, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5567-5572.
- 16 E. C. Ashby, G. F. Willard, *J. Org. Chem.* , **1978**, 43, 4750-4758.
- 17 E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* , **1978**, 17, 1862-1866.
- 18 E. C. Ashby, J. J. Lin, A. B. Goel, *J. Org. Chem.* , **1978**, 43, 1564-1566.
- 19 J. -L. Marendaz, *L'actualité chimique*, **1998**, 25-26.
- 20 C. W. Kamienski, J. F. Eastham, *J. Org. Chem.* , **1969**, 34, 1116-1121.
- 21 C. W. Kamienski, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* , **1967**, 8, 542-546.
- 22 W. Novis Smith Jr, *J. Organomet. Chem.* , **1974**, 64, 25-40.
- 23 A. W. Duff, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. A. Segal, *J. Organomet. Chem.* , **1985**, 293, 271-283.
- 24 K. W. Henderson, R. E. Mulvey, A. E. Dorigo, *J. Organomet. Chem.* , **1996**, 518, 139-146.

-
- 25 K. W. Henderson, J. F. Allan, A. R. Kennedy, *Chem. Commun. (Cambridge)*, **1997**, 1149-1150.
- 26 W. Clegg, F. J. Craig, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, D. Reed, *Inorg. Chem.* , **1997**, 36, 6238-6246.
- 27 F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons : **1995**.
- 28 K. P. C. Vollhardt, *Traité de Chimie Organique*, **1995**.
- 29 K. W. Henderson, R. E. Mulvey, W. Clegg,, P. A. O'Neil, D. Reed, , *J. Organomet. Chem.* , **1992**, 439, 237-250.
- 30 P. E. Eaton, C. H. Lee, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8016-8018.
- 31 Y. Kondo, A. Yoshida, T. Sakamoto, *J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 1*, **1996**, 2331-2332.
- 32 R. Sanchez, W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 139-142.
- 33 R. Sanchez, G. Vest, W. Scott, *J. Org. Chem.* , **1989**, 54, 4026-4027.
- 34 E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* , **1984**, 25, 495-498.
- 35 E. Lukevits, O. A. Pudova, Yu. Popelis, N. P. Erchak, *Institute of Organics Synthesis, Academy of Sciences of the Latvian SSR. Translated from Zhurnal Obshchei Khimii*, **1981**, 51, N°1, 115-119.
- 36 B. J. Wakefield, « *The Chemistry of Organolithium Compounds* », Pergamon Press, Oxford, **1974**.
- 37 J. Chadwick, C. Willbe, *Journal Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 887
- 38 M. Herrlich, N. Hampel, H. Mayr, *Organic Letters*, **2001**, 3(11), 1629-1632.
- 39 M. Herrlich, H. Mayr, R. Faust, *Organic Letters*, **2001**, 3(11), 1633-1635.
- 40 E. H. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774-10784.
- 41 J. Nakayama, J-S. Lin, *Tetrahedron Lett.* , 1997, 38, 34, 6043-6046.
- 42 M. S. Loft, T. J. Mowlem, D. A. Widdowson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. , Perkin Trans. 1*, **1995**, 105-109.
- 43 J. He, S. N. Patitsas, K. F. Preston, R. A. Wolkow, D. D. M. Wayner, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 508-514.
- 44 J.M. Tour, R. Wu, *Macromolecules*, **1992**, 25, 1901-1907.
- 45 L. S. Hegedus, *Coord. Chem. Rev.* , **1996**, 147, 443.
- 46 K. C. Nicolaou, T. K. Chakraborty, A. D. Piscopio, N. Minowa, P. Bertinato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4419.
- 47 R. F. Heck, « *Palladium in Organic Synthesis* », Academic Press : New-York, **1985**.

-
- 48 J. F. Fauvarque, F. Pflüger, M. Troupel, *J. Organomet. Chem.* , **1981**, 208, 419.
- 49 E. I. Negishi, T. Takahashi, K. Akiyoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1986**, 1338
- 50 M. Rahman, H-Y. Liu, K. Ericks, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics*, **1989**, 8, 1.
- 51 J. W. Labadie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* , **1983**, 105, 669.
- 52 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* , **1990**, 112, 7793.
- 53 J. Ye, R. K. Bhatt, J. R. Falck, *J. Am. Chem. Soc.* , **1994**, 116, 1.
- 54 A. Gillie, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* , **1980**, 102, 4933.
- 55 P. J. Stang, M. H. Kowalski, *J. Am. Chem. Soc.* , **1989**, 111, 3356.
- 56 P. Cianfriglia, V. Narducci, C. L. Sterzo, E. Viola, G. Bocelli, T. A. Koderkandath, *Organometallics*, **1996**, 15, 5220.
- 57 F. Ozawa, K. Kurihara, M. Fujimori, T. Hidaka, T. Toyoshima, A. Yamamoto, *Organometallics*, **1989**, 8, 180.
- 58 A. Moravskiy, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* , **1981**, 103, 4182.
- 59 E. I. Negishi, T. Hakahashi, S. Bada, D. Van Horn, N. Okukado, *J. Am. Chem. Soc.* , **1987**, 109, 2393.
- 60 L. S. Hegeudus, « *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules* », University Science Books, **1994**.
- 61 J. Tsuji, « *Palladium Reagents and Catalysts. Innovation in Organic Synthesis* », Wiley, **1995**.
- 62 N. Furukawa, T. Shibutani, H. Fujihara, *Tetrahedron Lett.* , **1987**, 28, 5845.
- 63 L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1998**, 37, 1701.
- 64 L. Berillon, A. Leprêtre, A. Turck, N. Plé, G. Quéguiner, G. Cahiez, P. Knochel, *Synlett*, **1998**, 1359.
- 65 M. Rottländer, L. Boymond, G. Cahiez, P. Knochel, *J. Org. Chem.* , **1999**, 64, 1080.
- 66 M. Abarbri, F. Dehmel, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* , **1999**, 40, 7449-7453.
- 67 P. Wipf and J-K. Jun. *J. Org. Chem.* , 2000, 65(20), 6319-6337.
- 68 A. Sekiya, N. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* , **1976**, 118, 349.
- 69 T. Hayashi, M. Konishi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* , **1979**, 21, 1871.
- 70 T. Hayashi, M. Konishi, K. I. Yokota, M. Kumada, *Chem. Lett.* , **1980**, 767.
- 71 V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **2000**, 39(9), 1602.

-
- 72 J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, T. Koike, T. Yamanaka, *Macromolecules*, 1991, 24, 2106-2107.
- 73 J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 468, 55-62.
- 74 J. K. Herrema, J. Wildeman, F. van Bolhuis, G. Hadziioannou, *Synthetic Metals*, **1993**, 60, 239-248.
- 75 A. Kunai, T. Ueda, K. Horata, E. Toyoda, I. Nagamoto, J. Ohshita, M. Ishikawa, *Organometallics*, **1996**, 15, 2000-2008.
- 76 N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 2457.
- 77 A. Suzuki, « *Metal Catalyzed Cross-coupling Reactions* », Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 49-97.
- 78 S. Wright, D. Hageman, L. Mc Clure, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6095.
- 79 K. Matos, J. A. Soderquist, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 461.
- 80 T. Ishimaya, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7508.
- 81 N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 107, 972.
- 82 T. Yanagi, T. Oh-E, N. Miyaura, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 3892.
- 83 T. Moriya, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett*, **1994**, 149.
- 84 T. Ishimaya, K-I. Nishijima, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7219.
- 85 G. Marck, A. Villiger, R. Buchecker, *Tetrahedron Lett*, **1994**, 35, 3277.
- 86 D. Muller, J. P. Fleury, *Tetrahedron Lett*, **1991**, 32, 2229.
- 87 J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem, Int Ed*, **1999**, 38, 16, 2413.
- 88 A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 4020.
- 89 M. Yoshida, K. Mori, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1313-1317.
- 90 T. Wanatabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett*, **1992**, 207.
- 91 M. Ishikura, M. Kamada, M. Terashina, *Synthesis*, **1984**, 937.
- 92 D. Larsen, A. O. King, C. Y. Chen, E. G. Corley, B. S. Foster, F. E. Roberts, C. Yang, D. R. Lieberman, R. A. Reamer, D. M. Tschaen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, Y. S. Lo, L. T. Rossano, A. S. Brooks, D. Meloni, J.R. Moore, J. F. Arnett, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 6391.
- 93 M. Havelkova, M. Hocek, M. Cesnek, D. Dvorak, *Synlett*, **1999**, 7, 1145-147.
- 94 O. Lohse, P. Thevenin, E. Waldogel, *Synlett*, **1999**, 1, 45-48.
- 95 T. Bach, S. Heuser, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1707-1710.
- 96 E. Negishi, H. Matsushita, S. Chatterjee, R. John, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 3190.
- 97 T. Oh-E, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 2201.
- 98 M. Murata, T. Oyama, S. Wanatabe, Y. Masuda, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 164-168.

-
- 99 J. K. Stille, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, 57, 1771.
- 100 M. Kogushi, Y. Shimizu, T. Migita, *J. Organomet. Chem.* , **1977**, C36, 129.
- 101 T. N. Mitchell, *Synthesis*, **1992**, 803.
- 102 J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1986**, 25, 508.
- 103 B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, S. H. Dimock, D. C. Reuter, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2065.
- 104 M. Pereyre, J-P. Quintard, A. Rahm, « *Tin in Organic Synthesis* », Butterworths, **1986**.
- 105 A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1999**, 38(16), 2411.
- 106 N. S. Nudelman, C. Carro, *Synlett*, **1999**, 12, 1942-1944.
- 107 L. Schio, F. Chatreaux, M. Klich, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 1543.
- 108 R. J. P. Corriu, B. Geng, J. J. E. Moreau, *J. Org. Chem.* , **1993**, 58, 1443-1448.
- 109 A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **2000**, 39(24), 4547.
- 110 J-P. Lère-Porte, J. J. E. Moreau, C. Toreilles, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1249-1258.
- 111 M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1995**, 34, 1614.
- 112 D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* , **1974**, 895.
- 113 C. D. Schaeffer, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 7160.
- 114 M. F. Lappert, M. C. Misra, M. Onyszchuk, R. S. Rowe, P. P. Power, M. J. Slade, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 330, 31.
- 115 E. Fouquet, M. Pereyre, T. Roulet, A. Rodriguez, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1997**, 134, 959.
- 116 E. Fouquet, M. Pereyre, A. L. Rodriguez, *J. Org. Chem.* , **1997**, 62, 5242.
- 117 A. L. Rodriguez, G. Peron, C. Duprat, M. Vallier, E. Fouquet, F. Fages, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 1179.
- 118 E. Fouquet, A. L. Rodriguez, *Synlett*, **1998**, 1323.
- 119 G. Barbarella, L. Favaretto, G. Sotgiu, M. Zambianchi, L. Antolini, O. Pudova, A. Bongini, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 5497-5506.
- 120 A. Facchetti, Y. Deng, A. Wang, Y. Koide, H. Sirringhaus, T. J. Marks, R. H. Friend, *Angew. Chem, Int Ed*, **2000**, 39, 24, 4547.
- 121 K. J. Hoffmann, H. J. Carlsen, *Synthetic communications*, **1999**, 29(9), 1607-1610.
- 122 A. Devasagayaraj, J. M. Tour, *Macromolecules*, **1999**, 32, 6425-6430.
- 123 R. H. Mitchell, Y. Chen, J. Zhang, *Oppi Briefs*, **1997**, 29, 6, 715
- 124 J. Duan, L. H. Zhang, W. R. Dolbier, *Synlett*, **1999**, 8, 1245-1246.

-
- 125 T. Oberauer, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4504-4506.
- 126 V. Calo, L. Lopez, G. Pesce, F. Ciminale, P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1974**, 1189.
- 127 M. C. Carreno, *Synlett*, **1997**, 11, 1941-1942.
- 128 J. Michaud, J. Masquelier, A. M. Roudge, *Annales pharmaceutiques françaises*, **1973**, 5, 385-395.
- 129 R. Beaudouy, J. Sartoretti, F. Choplin, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 20, 3293.
- 130 E. Kiehman, N. Lehto, D. Cherniwchon, *Can. J. Chem*, **1988**, 66, 2431.
- 131 S-I. Murahashi, M. Yamamura, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 2408.
- 132 E. Negishi, F. Liu, « *Metal-catalysed Cross-coupling Reaction* », Wiley-VCH, Weinheim, **1997**, 1-48.
- 133 P. Knochel, J. J. Almena, Perea, P. Jones, *Tetrahedron.*, **1998**, 54, 8275-8319.
- 134 P. Knochel, R. Singer, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2117.
- 135 R. D. Rieke, S-H. Kim, X. Wu, *J. Org. Chem*, **1997**, 62, 6921-6927.
- 136 E. Negishi, *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 340.
- 137 M. Rottländer, P. Knochel, *Synlett.*, **1996**, 573.
- 138 I. Klement, M. Rottländer, C. E. Tucker, T. N. Majiid, P. Knochel, *Tetrahedron.*, **1996**, 52(21), 7201.
- 139 A. S. Bell, D. A. Roberts, K. S. Ruddock, *Synthesis*, **1987**, 844.
- 140 A. S. Bell, D. A. Roberts, K. S. Ruddock, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 5013.
- 141 C. E. Russel, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 943.
- 142 A. Pimm, P. Kocienski, S. Street, *Syn. Lett.*, **1992**, 887.
- 143 E. Piers, M. Jean, P. S. Marrs, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 5075.
- 144 T. Sakamoto, S. Nashimura, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Synthesis*, **1988**, 485.
- 145 E. Negishi, A. King, N. Okukado, *J. Org. Chem*, **1977**, 42, 1821.
- 146 E. Negishi, Z. R. Owczarczyk, D. R. Swanson, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 4453.
- 147 J. F. Fauvarque, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 273.
- 148 G. Roth, C. Fuller, *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 3493.
- 149 Y. Tamaru, H. Orchiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 955.
- 150 Q. Chen, Y. He, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 2387.
- 151 M. Rottländer, P. Knochel, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 203.
- 152 E. Negishi, H. Matsushita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1982**, 160.
- 153 E. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F. Luo, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 5181.

-
- 154 A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem, Int. Ed.* , **2000**, 39, 4415.
- 155 P. M. Pihko, A. M. Koskinen, *Synlett*, **1999**, 12, 1966-1968.
- 156 M. Messner, S. I. Kozhushkov, A. de Meijere, *Eur. J. Org. Chem.* , **2000**, 1137-1155.
- 157 S. L. Hargreaves, B. L. Pilkington, S. E. Russell, P. A. Worthington, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 1653.
- 158 M. Ogasawara, H. Ikeda, T. Hayashi, *Angew. Chem, Int. Ed.* , **2000**, 39(6), 1042.
- 159 A. Hallberg, C. Westerlund, *Chem. Lett.*, **1982**, 1992.
- 160 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 918.
- 161 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 268.
- 162 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 6507.
- 163 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 29, 97.
- 164 T. Hiyama, « *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* », Willey-VCH, **1997**, 421-453.
- 165 Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 31, 2719.
- 166 S. E. Denmark, J. Y. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5821.
- 167 S. E. Denmark, Z. Wu, *Org. Lett.* , **1999**, 1, 1495.
- 168 S. E. Denmark, D. Wehrli, *Org. Lett.* , **2000**, 2(4), 565.
- 169 S. E. Denmark, L. Neuville, *Org. Lett.* , **2000**, 2, 3221.
- 170 H. Man, S. P. Nolan, *Org. Lett.* , **2000**, 2, 2053.
- 171 E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva, M. G. Voronkov, *Organometal. Chem. Rev.*, **1977**, 5, 1.
- 172 J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 407.
- 173 M. F. Semmelhack, R. N. Misra, *J. Org. Chem.* , **1982**, 47, 2469.
- 174 C. S. Cundy, B. M. Kingston, M. F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, 11, 253-330.
- 175 A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* , **1965**, 87, 16.
- 176 M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 345.
- 177 B. Marciniak, *Appl. Organometal. Chem.* , **2000**, 14, 527-538.
- 178 P. Chaumont, G. Beinert, J. Hertz, P. Rempp, *European Polymer Journal*, **1978**, 15, 459-467.
- 179 X. Coqueret, G. Wegner, *Organometallics*, **1991**, 10, 3139-3145.
- 180 J. X. Zhang, P. Dubois, R. Jérôme, *J. Chem. Soc.* , *Perkin Trans. 2*, **1997**, 1209.
- 181 M. Turbiez, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.* , **2000**, 41, 5521-5525.
- 182 J. E. McMurry, *Chem Rev.* **1989**, 89, 1513.
- 183 A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **1996**, 35, 2443.

-
- 184 F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 13, 1013.
- 185 F. Cherioux, L. Guyard, P. Audebert, J. Zyss, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 1915.
- 186 C. Branger, M. Lequan, R. M. Lequan, M. Barzoukas, A. Fort, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6(4), 555-558.
- 187 A. J. Seed, K. J. Toyne, J. W. Goodby, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5(4), 653-661.

Conclusions et Perspectives

Au cours de ces travaux, nous avons eu l'opportunité de mettre en œuvre et d'aborder une recherche pluridisciplinaire. En effet, à côté de la synthèse des modèles qui a mis en jeu à la fois les méthodes de l'électrochimie et de la chimie, nous avons amorcé l'étude de leurs propriétés photophysiques et ONL en collaboration avec les équipes de M. Blanchard-Desce du Laboratoire Synthèse et Electrosynthèse organiques (SESO) de Rennes et de C. Rullière et G. Jonusauskas du CPMOH de Bordeaux.

Deux stratégies de synthèse des modèles siliciés thiophéniques octupolaires ont été adoptées :

- la première, divergente, a consisté à construire d'abord des molécules trigonales et tétraogonales, du type Th_3SiR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Vi}, \text{Ph}$) et Th_4Si , à segments simples comportant un seul cycle thiophénique et susceptibles d'être allongées et polarisées par la suite après halogénéation ou métallation et mise en jeu de méthodes de couplage aryle-aryle connues ;
- la seconde, convergente, basée sur le greffage de bras déjà fortement conjugués et /ou non polarisés, préalablement préparés, sur un cœur silicié : trichlorosilane ou silicate d'alkyle.

Dans le cadre de la première stratégie, nous avons dans un premier temps, fait appel à l'électrosynthèse à anode consommable qui s'était auparavant révélée efficace au niveau de la sélectivité et des rendements pour la synthèse de composés siliciés thiophéniques linéaires. Cette méthode ne nous a cependant pas permis d'atteindre les composés à symétrie tri- et tétraogonale visés (hormis Th_3SiMe mais avec un rendement faible de 1%).

Une voie chimique a alors été exploitée mettant en jeu une base encore peu connue à l'heure actuelle : le di-isopropylamide de magnésium (MDA). Cette seconde méthode a permis d'améliorer le rendement en Th_3SiMe : **7** (29%) et de synthétiser d'autres composés à symétrie trigonale Th_3SiOEt (**10**) et Th_3SiOMe (**11**).

La comparaison des deux a montré que, si l'électrochimie est plus performante au niveau de la triméthylsilylation (65% de ThSiMe_3 (**1**) contre 40% à partir du MDA), l'utilisation du MDA est préférable pour la méthylsilylation (29% de Th_3SiMe (**7**) au lieu de 1% par électrosynthèse).

Cependant, les résultats obtenus avec le MDA n'étant pas suffisants, nous nous sommes tournés vers des voies lithiennes tout d'abord classiques au moyen du butyllithium,

puis directement au moyen du thiényllithium commercial pour gagner une étape. Effectivement, la méthode la plus efficace a été la voie lithienne par action de ThLi sur Cl₃SiMe, Si(OEt)₄, et Si(OMe)₄ pour préparer Th₃SiMe **7** (78-98%), Th₃SiOEt **10** (53%), et Th₃SiOMe **11** (40%). Elle a été plus performante que l'utilisation de BuLi dans le cas de Th₃SiMe (35%), et du MDA dans les cas de Th₃SiMe (29%), Th₃SiOEt (2%) et Th₃SiOMe (5%). Nous l'avons donc appliquée avec succès à la synthèse des autres précurseurs Th₃SiVi (**12**), Th₃SiPh (**13**) et Th₄Si (**15**).

Par ailleurs, l'utilisation du LDA sur le 2-bromothiophène et Cl₃SiMe a permis d'obtenir (BrT)₃SiMe avec un rendement brut de 95% et pur de 22%, mais l'expérience n'a pu être reproduite.

Dans l'intention d'étendre la conjugaison des segments thiophéniques ou tout simplement de les polariser, nous avons étudié les réactions de bromation, d'iodation, de lithiation, de triméthyl-, diméthyl-, diisopropylsilylation et de formylation de Th₃SiR (R = Me (**7**), Vi (**12**), ou Ph (**13**)) et Th₄Si (**15**). Si les méthodes d'halogénéation ont été décevantes, la lithiation au BuLi s'est montrée efficace et très sélective au niveau des mono-, di- et trisubstitutions. Ces dernières ont été mises en évidence par couplage avec les triméthyl-, diméthyl- et diisopropylchlorosilanes. Par ailleurs, la formylation de Th₃SiPh (**13**) et Th₄Si (**15**) par BuLi/DMF n'a pas permis d'isoler les tri- et tétraformylthiénylsilanes correspondants, non pas en raison d'une mauvaise formation du lithien, mais plutôt de la fragilité de ces aldéhydes sur colonne.

Parmi les voies d'extension des branches de Th₃SiMe (**7**) envisagées, les couplages aryle-aryle catalysés au palladium via les lithiens et zinciques (Negishi) ont été négatifs. Par contre le couplage de Th₂MeSiT-Si(i-Pr)₂H avec l'iodobenzène par la méthode de Denmark a conduit à 31% de produit brut à condition d'utiliser le TBAOH comme activateur et non pas le TBAF, trop nucléophile.

Les hydrogénosilanes préparés ont également permis l'extension des segments par hydrosilylation du phénylacétylène. Il ressort en particulier de cette étude que la réactivité de ces tri- ou tétrathiénylsilanes est différente de celle du thiophène en raison de la réactivité des liaisons Si-C_{Th}, mais aussi de leur encombrement.

C'est la deuxième stratégie, utilisant des branches conjuguées déjà synthétisées ou commerciales telles que le bithiophène, le phénylthiophène et le thiophèncarboxaldéhyde pour les greffer ensuite sur le silicium qui s'est révélée la plus efficace. Elle a permis d'atteindre un certain nombre de produits conjugués et polarisés :

- (Th-T)₃SiMe (**46**), (Th-T)₃SiVi (**47**), (Th-T)₃SiPh (**48**), (Th-T)₄Si (**49**)
- (Ph-T)₃SiPh (**52**), (Ph-T)₄Si (**53**)
- PhSi(-TCHO)₃ (**44**), Si(-TCHO)₄ (**45**)

Ce tétraldéhyde, isolé avec un rendement de 50% est particulièrement prometteur à la fois pour lui-même en raison de sa polarisation, mais aussi car il pourra être fonctionnalisé par des réactions de Wittig ou de Mac Murry afin d'étendre la conjugaison et d'augmenter la polarisation.

Il s'agit donc maintenant d'achever les études photophysiques et ONL de tous ces composés potentiellement intéressants sans oublier les plus petites molécules telles que Th₄Si (**15**), Th₃SiPh (**13**), Th₃SiVi (**12**) et Th₃SiMe (**7**).

Partie expérimentale

Partie expérimentale

1. METHODES GENERALES

1.1. Purification des solvants

- L'éther de pétrole est une coupe d'alcane possédant une gamme de points d'ébullitions de 45 à 60°C.
- Le THF et l'éther diéthylique sont distillés et séchés sur sodium/benzophénone immédiatement avant usage.
- Le dichlorométhane est distillé sur CaH₂.
- Les amines sont distillées sur KOH ou sur CaH₂.

1.2. Matières premières

- Le diisopropylamide de magnésium (Bu₂Mg) provient de la société Aldrich (34,511-3) : solution 1M dans l'heptane.
- Le thiényllithium (ThLi) provient de la société Aldrich (33,274-7) : solution 1M dans le THF.
- Le butyllithium (BuLi) provient de la société Aldrich (109-72-8) : solution 2,5M dans l'hexane ou 1,6M dans un mélange cyclohexane/éther.
- Le Phényllithium (PhLi) provient de la société Aldrich (22,102-3) : solution 1,8M dans un mélange cyclohexane/éther.
- Les électrolytes supports NBu₄Br (Aldrich, 19, 311-9) et NBu₄BF₄ (Aldrich, 21, 764-4) ont été utilisés après séchage à la pompe à palette (une nuit à 80°C).
- Le magnésium (Wéber métaux) est commercialisé sous forme de barreaux de 2 cm de diamètre qui sont ramenés à 1,2 cm de diamètre par usinage.
- L'aluminium (Société Almet, Bordeaux) se présente sous forme de barreaux de 1 cm de diamètre.
- Les cathodes en acier inox sont découpées dans une grille d'inox provenant de la société Prolabo.

$$\text{Surface : } S = 2\pi ndDH(\pi - nd)^{1,2}$$

où

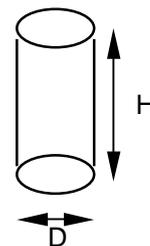
n : nombre de fils par unité de longueur :

1040 fils.m⁻¹

d : diamètre des fils : 0,4 mm

D : diamètre de la cathode

H : hauteur d'immersion de la cathode



Soit $S = 56 \text{ cm}^2$ et la densité de courant $j = i/S = 18 \text{ Am}^{-2}$

1.3. Chromatographie sur couche mince et méthodes de purification par chromatographie

Les chromatographies sont réalisées sur gel de silice 60 Å CC SDS 2100044 (70 à 200 µm) et les chromatographies sur couche mince sur des plaques de silice SDS CCM 321254.

1.4. Analyses

1.4.1. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur les spectromètres suivants :

- Bruker AC 200 opérant à 200 MHz
- Bruker AC 250 opérant à 250 MHz
- Bruker DPX 200 opérant à 200 MHz.

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm, le singulet du chloroforme (CHCl_3) étant posé égal à 7,26 ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS) pris comme référence. Les constantes de couplage (J) sont données en Hz.

Les abréviations utilisées sont les suivantes :

- s : singulet
- d : doublet
- t : triplet
- q : quadruplet
- quin : quintuplet
- m : multiplet dans ce dernier cas la valeur du déplacement chimique correspond au centre du massif.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur les spectromètres suivants :

- Bruker AC 200 opérant à 50,3 MHz
- Bruker AC 250 opérant à 62,9 MHz
- Bruker DPX 200 opérant à 50,3 MHz
- Bruker DPX 400 opérant à 100,6 MHz.

Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm, le triplet du chloroforme deutérié (CDCl_3) étant égal à 76,9 ppm par rapport au TMS.

Les spectres RMN ^{19}F ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX 200 opérant à 188,3 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au fluorotrichlorométhane CFCl_3 .

Les spectres RMN ^{29}Si ont été réalisés sur un appareil Bruker DPX 200 opérant à 39,8 MHz. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au TMS.

L'attribution détaillée des protons, des carbones et des siliciums ont été réalisées grâce à des expériences 2D : Cosy (proton/proton), HMQC et HBQC (Carbone/ proton avec respectivement des constantes de couplage de 1J et de 2J), NOESY (corrélation proton/proton spatiale), corrélation proton/silicium ainsi qu'avec des expériences de découplage sélectif en RMN 1H , de DEPT et de quantification pour la RMN ^{13}C .

1.4.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457 équipé d'un réseau 4000-600 cm^{-1} . Les composés solides ont été étudiés sous la forme de pastilles de KBr (concentration en produit d'environ 1% massique), tandis que les composés liquides ont été analysés sous forme d'un film fin entre deux plaques de chlorure de sodium.

La position des bandes infrarouges est exprimée en cm^{-1} .

1.4.3. Spectroscopie de masse (SM)

Les spectrogrammes de masse ont été enregistrés au moyen d'un appareil à simple focalisation VG Micromass 16F (70eV), équipé d'un système d'acquisition et de traitement de données Schrader Co PC (Kenitec 386 SX 20). Nous avons parfois opéré par couplage entre spectrométrie de masse et chromatographie en phase gazeuse (couplage GC/MS), avec un appareil Varian 3000 équipé d'une colonne capillaire Wcot Chrompack CP-Sil-5CB (25m, 0,25 mm).

1.4.4. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le suivi de l'avancement des réactions ainsi que le contrôle de la pureté des produits ont été effectués par CPG analytique au moyen des appareils suivants :

- Hewlett Packard 5890A équipé d'une colonne capillaire Ultra-1 (25 m, 0,32 mm, 0,52 μm) (colonne apolaire).
- Carlo Erba GC 6000 Vega équipé d'une colonne capillaire SPB-1 (30 m, 0,32 mm, 0,52 μm) (colonne apolaire) ; l'intégrateur est équipé d'un logiciel d'acquisition et de traitement de données Normasoft 010.
- Hewlett Packard 4890A équipé d'une colonne capillaire CPWAX 52CB (30 m, 0,32 mm, 0,25 μm) (colonne polaire).

Le gaz vecteur utilisé est alors l'azote de qualité U, sous 1 bar de pression, et la détection est réalisée par un détecteur à ionisation de flammes (FID).

1.4.5. Microanalyse

Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS (BP 22, 69390 Venaison).

1.4.6. Point de fusion (F), Point d'ébullition (Eb)

- Les points de fusion ont été mesurés sur banc Koeffler.
- Les points d'ébullition sont donnés par rapport à une pression en mm de mercure.

2. Electrosynthèse

2.1. Cellule d'électrosynthèse

La cellule d'électrosynthèse est en deux parties : un fond de volume variable (70 ou 45 ml) et une tête munie de quatre tubulures latérales rodées et d'une tubulure centrale à vis pour la fixation de l'anode. Ces deux parties s'ajustent de manière étanche par un rodage.

Les tubulures latérales ont pour fonction :

- arrivée et sortie de gaz inerte (azote)
- introduction des réactifs et prélèvement d'échantillons
- connexion de la cathode par l'intermédiaire d'un fil de cuivre recouvert d'argent serti dans un bouchon de verre.

Un grillage plastique circulaire est placé entre l'anode et la cathode afin d'éviter le contact des électrodes.

2.2. Mode opératoire

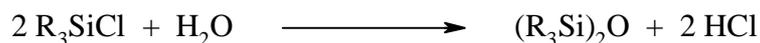
Traitement de la cathode : la cathode est placée dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% pendant environ 10 minutes, puis rincée successivement à l'eau distillée et à l'acétone. Elle est ensuite séchée dans une étuve.

Traitement de l'anode : l'anode est décapée dans une solution d'acide chlorhydrique à 10% pendant quelques minutes, puis rincée successivement à l'eau distillée et à l'acétone. Elle est ensuite séchée dans une étuve.

Une fois que la cellule est montée (cathode, anode), elle est purgée sous courant d'azote en exécutant des cycles vide/balayage d'azote et en chauffant l'ensemble du montage au décapeur thermique lorsqu'il est sous vide.

L'électrolyte support, le solvant et le co-solvant sont alors ajoutés.

Si l'électrophile (Me_3SiCl , $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3) est en large excès par rapport au substrat, il est ajouté en une seule fois. Cet excès de chlorosilane réagit avec les traces d'eau résiduelles du milieu pour donner du chlorure d'hydrogène HCl et de l'hexaméthylidisiloxane $\text{Me}_6\text{Si}_2\text{O}$. Lorsque la cellule est alimentée en courant, HCl est réduit en dihydrogène et on observe un dégagement gazeux. Cette réduction est la réaction de pré-électrolyse :



Si l'électrophile ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiCl}$, $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiCl}_2$, R_1SiCl_3) est utilisé en condition stœchiométrique lors de la réaction, on ajoute une faible quantité (0,25 ml environ) de Me_3SiCl sous agitation pour sécher le milieu. Une prise d'essai est effectuée en RMN ^1H . Le milieu est considéré comme anhydre lorsqu'apparaît le singulet des méthyles correspondant à Me_3SiCl . On effectue alors la réaction de pré-électrolyse pour éliminer le chlorure d'hydrogène formé.

Lorsque la réaction de pré-électrolyse est terminée (fin du dégagement gazeux de H₂), on ajoute alors le substrat et l'électrophile si on travaille en conditions stœchiométriques. On ajoute ensuite, s'il y a lieu, le catalyseur et ses ligands en excès. La réaction d'électrolyse débute alors. Elle a lieu sous atmosphère statique d'azote. Sa durée théorique est calculée par la loi de Faraday :

$$Q = nF \frac{m}{M} = it$$

n : nombres de moles d'électrons nécessaires pour réduire une mole de substrat

m : masse de substrat à électrolyser

M : masse molaire du substrat

i = intensité de l'électrolyse = 100 mA

t = durée théorique de l'électrolyse

2.3. Electrosynthèses

2.3.1. Electrosynthèse du 2-triméthylsilylthiophène (ThSiMe₃)

Cathode : acier inox

Anode : magnésium

Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g

Solvant : THF : 52 ml

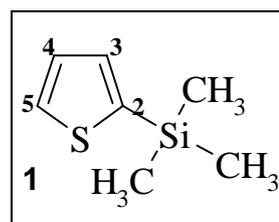
Co-solvant : HMPT : 7 ml

Electrophile : Me₃SiCl : 13 ml (10 éq)

Substrat : 2-bromothiophène : 1,635 g (10 mmol)

Q = 2,2 F/mol⁻¹

t = 5,9 h



A la fin du temps prévu pour l'électrolyse, un prélèvement est effectué pour être analysé par chromatographie en phase gazeuse et vérifier qu'il ne reste plus de bromothiophène. Les sels sont alors précipités à l'éther de pétrole sec, et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune-orange (Rdt brut : 90% (1,4 g)). Purification par distillation (Eb₇₆₀ = 150°C). On obtient une huile incolore. Rendement après distillation : 64% (1g).

Formule brute : C ₇ H ₁₂ SSi	RN = 18245-28-8
M = 156,32	Eb ₇₆₀ = 150°C

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
 0,42 (s, 9H, (CH₃)₃Si) ; 7,24 (dd, 1H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,23, ³J₄₋₅ = 4,63)
 7,32 (dd, 1H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,90, ³J₃₋₄ = 3,23)
 7,65 (dd, 1H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,90, ³J₅₋₄ = 4,63)

RMN ¹³C 69,3 MHz : δ (ppm)

0,1 (CH₃) ; 129,0 (C₄) ; 130,3 (C₅) ; 133,9 (C₃) ; 139,9 (C₂)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 2956, 2898, 1407 (Si-Th), 1249 (Si-CH₃), 1057 (Si-Th), 906, 839, 754, 693

2.3.2. Electrosynthèse du 3-triméthylsilylthiophène 3-(ThSiMe₃)

Cathode : acier inox

Anode : magnésium

Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g

Solvant : THF : 52 ml

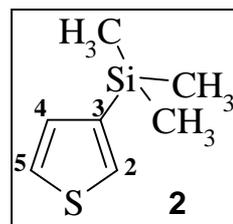
Co-solvant : HMPT : 7 ml

Electrophile : Me₃SiCl : 13 ml (10 éq)

Substrat : 2-bromothiophène : 1,635 g (10 mmol)

Q = 2,2 F/mol⁻¹

t = 5,9 h



Les sels sont alors précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée à l'aide d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune-orange (Rdt brut : 96 % (1,32 g)). Purification par distillation. Rendement après distillation : 54% (0,84g).

Formule brute : C ₇ H ₁₂ SSi	RN = 18245-28-8
M = 156,32	Eb ₇₆₀ = 168°C

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,19 (s, 9H, (CH₃)₃Si) ; 7,04 (dd, 1H, H₄, ⁴J₄₋₂ = 0,80, ³J₄₋₅ = 4,63)

7,12 (d, 1H, H₂, ⁴J₂₋₄ = 0,80) ; 7,25 (d, 1H, H₅, ³J₅₋₄ = 4,63)

RMN ¹³C 69,3 MHz : δ (ppm)

-0,5 (CH₃) ; 125,5 (C₅) ; 131,2 (C₄) ; 137,9 (C₂) ; 141,1 (C₃)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 2955, 2898, 1403 (Si-Th), 1250 (Si-CH₃), 1103 (Si-Th), 902, 840, 754, 690

2.3.3. Electrosynthèse du (2-triméthylsilyl)-5-bromothiophène (BrTsiMe₃)

Cathode : acier inox

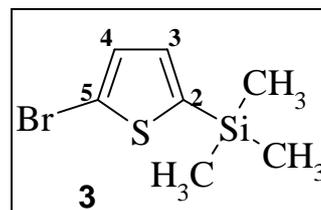
Anode : aluminium

Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g

Solvant : THF : 50 ml

Co-solvant : HMPT : 5 ml

Electrophile : Me₃SiCl : 25 ml (10 éq)



Substrat : 2,5-dibromothiophène : 4,5 g (18 mmol)
 $Q = 2,2 \text{ F/mol}^{-1}$
 $t = 11 \text{ h}$

Les sels sont alors précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation, on obtient une huile jaune-orange (Rdt brut : 92% (4 g)). Purification par distillation. Rendement après distillation : 65% (2,96g).

Formule brute : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{SSiBr}$	RN = 77998-62-0
M = 235,22	$\text{Eb}_{760} = 219^\circ\text{C}$

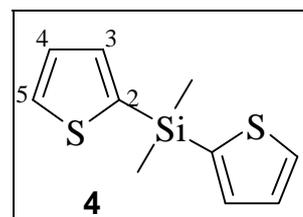
RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,34 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{-Si}$) ; 7,01 (partie A du syst. AB, 1H, $^3\text{J} = 3,50$)
7,11 (partie B du syst. AB, 1H, $^3\text{J} = 3,50$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
0,0 (CH_3) ; 117,3 (C_5) ; 130,9 (C_3) ; 134,6 (C_4) ; 141,7 (C_2)

IR (NaCl, cm^{-1}) : 2960, 1403 (Si-Th), 1250 (Si- CH_3), 1200, 1065 (Si-Th), 1000, 980, 950, 840, 770

2.3.4. Electrosynthèse du bis(2-thiényl)diméthylsilane (Th_2SiMe_2)

Cathode : acier inox
Anode : magnésium
Electrolyte support : NBu_4Br : 0,5g
Solvant : THF : 60 ml
Co-solvant : HMPT : 8,5 ml
Electrophile : Me_2SiCl_2 : 50 ml
Substrat : 2-bromothiophène : 5,2 g (30 mmol)
 $Q = 2,2 \text{ F/mol}^{-1}$
 $t = 18,8 \text{ h}$



Les sels sont précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation, on obtient une huile jaune (Rdt brut : 98 % (3,29 g)). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient une huile incolore. Rendement : 47% (1,57 g).

Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{Si}$	RN = 130904-56-2
M = 224,42	$\text{Eb}_1 = 75-85^\circ\text{C}$

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,64 (s, 6H, CH₃-Si) ; 7,18 (dd, 2H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,50, ³J₄₋₅ = 4,68)
 7,33 (dd, 2H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,50, ³J₃₋₄ = 3,50)
 7,61 (dd, 2H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,50, ³J₅₋₄ = 4,68)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,1 (CH₃) ; 128,0 (C₄) ; 130,3 (C₅) ; 133,9 (C₃) ; 139,9 (C₂)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3090, 3060, 2944, 2892, 1493, 1401 (Si-Th), 1247 (Si-CH₃), 1205, 1102 (Si-Th), 998, 847, 823, 809, 785, 750, 703, 657

2.3.5. Electrosynthèse du 2-méthyl(dichlorosilyl)thiophène (ThSiMeCl₂)

Cathode : acier inox

Anode : magnésium

Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g

Solvant : THF : 40 ml

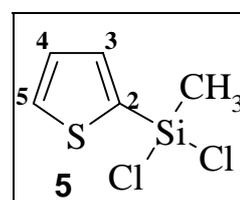
Co-solvant : HMPT : 5,7 ml

Electrophile : MeSiCl₃ : 12 ml (10 éq)

Substrat : 2-bromothiophène : 1,635 g (10 mmol)

Q = 2,2 F/mol⁻¹

t = 5,9 h



Les sels sont alors précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation on obtient une huile marron. Purification par distillation (Eb₂₀ = 90°C). On obtient une huile jaune. Rendement après distillation : 16% (0,13 g).

Formule brute : C ₅ H ₆ SSiCl ₂	RN = 18243-72-6
M = 197,16	Eb ₂₀ = 90°C

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,08 (s, 3H, CH₃) ; 7,26 (dd, 1H, H₄, ³J₄₋₃ = 2,94, ³J₄₋₅ = 4,52)

7,32 (dd, 1H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,77, ³J₃₋₄ = 2,94)

7,65 (dd, 1H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,77, ³J₅₋₄ = 4,52)

RMN ¹³C 69,3 MHz : δ (ppm)

3,3 (CH₃) ; 128,6 (C₄) ; 132,3 (C₂) ; 133,9 (C₅) ; 137,5 (C₃)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 2958, 2896, 1403 (Si-Th), 1249 (Si-CH₃), 1054 (Si-Th), 909, 835, 758, 698

GC/MS : 3 pics

- 13,19 (60%) : 200 (M+4, 2%), 198 (M+2, 10%), 196 (M⁺, 28%),

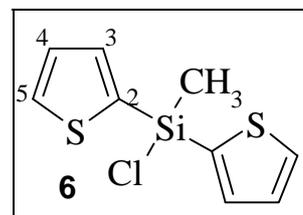
185 (M+4-15, 1,5%), 183 (M+2-15, 10%), 181 (M-15, 15%), 163 (M+2-Cl, 36%),

161 (M-Cl, 100%),

- 14,19 (25%) : siloxanes
- 16,42 (15%) : siloxanes

2.3.6. Electrosynthèse du bis(2-thiényl) méthylchlorosilane (Th₂SiMeCl)

Cathode : acier inox
 Anode : magnésium
 Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g
 Solvant : THF : 40 ml
 Co-solvant : HMPT : 5,7 ml
 Electrophile : MeSiCl₃ : 1,76 ml (15 mmol, 0,5 éq)
 Substrat : 2-bromothiophène : 5,2 g (30 mmol)
 Q = 2,2 F/mol⁻¹
 t = 17,8 h



Les sels sont précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile marron constitué d'un mélange de ThSiMeCl₂, Th₃SiMe, de siloxanes et du produit attendu Th₂SiMeCl, il est cependant très difficile d'établir des proportions exactes.

Formule brute : C ₉ H ₉ S ₂ SiCl	RN = 17902-48-6
M = 244,84	Eb ₃ = 140°C

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,05 (s, 3H, CH₃) ; 7,24 (dd, 1H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,32, ³J₄₋₅ = 4,48)

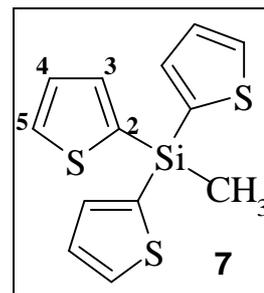
7,44 (dd, 1H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,80, ³J₃₋₄ = 3,32)

7,62 (dd, 1H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,80, ³J₅₋₄ = 4,48)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 2954, 2898, 1410 (Si-Th), 1243 (Si-CH₃), 1060 (Si-Th), 915, 843, 752, 691

2.3.7. Electrosynthèse du tris(2-thiényl)méthylsilane (Th₃SiMe)

Cathode : acier inox
 Anode : magnésium
 Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g
 Solvant : THF : 60 ml
 Co-solvant : HMPT : 8,5 ml
 Me₃SiCl : 0,3 ml
 Substrat : 2-bromothiophène : 10 g (60 mmol)
 Electrophile : MeSiCl₃ : 3g (2,4 ml, 30 mmol)
 Catalyseur : Ni(bipy)₃(BF₄)₂ : 2,94 g (2,1 mmol)
 Ligand en excès : bipy : 1,22 g (3,9 mmol)



$$Q = 2,2 \text{ F/mol}^{-1}$$

$$t = 35,23 \text{ h}$$

Les sels sont précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée dans une solution acide et la phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune-orange (Rdt brut : 26% (1,5 g)). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient une huile jaune. Rendement après colonne : < 1% (0,5 %) (30mg).

Formule brute : C ₁₃ H ₁₂ S ₃ Si	RN = 14758-18-0
M = 292,52	Eb ₁ = 139-140°C

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,04 (s, 3H, CH₃-Si) ; 7,31 (dd, 3H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,44, ³J₄₋₅ = 4,68)

7,51 (dd, 3H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,74, ³J₃₋₄ = 3,44)

7,76 (dd, 3H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,74, ³J₅₋₄ = 4,68)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,4 (CH₃) ; 128,5 (C₄) ; 132,5 (C₅) ; 135,2 (C₂) ; 137,2 (C₃)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3091, 3058, 2940, 2890, 1490, 1403 (Si-Th), 1254 (Si-CH₃), 1207, 1084 (Si-Th), 998, 847, 823, 809, 785, 750, 703, 657

NB : les caractéristiques de RMN ¹H et ¹³C sont en accord avec celles de la littérature³. Les caractéristiques de RMN ²⁹Si et de spectrométrie de masse ont été déterminées au paragraphe 3.2.1.

2.3.8. Synthèse du catalyseur Ni(bipy)₃(BF₄)₂

Dans un erlenmeyer, 6g de Ni(BF₄)₂.H₂O et 8g de bipyridine sont dissous dans 120 ml d'éthanol absolu. La solution verte vire au rose et on laisse agiter environ 1 heure. Le précipité formé est filtré et lavé avec de l'éther diéthylique. Ni(bipy)₃(BF₄)₂ est ensuite séché sous vide une nuit en chauffant à 70°C. Rendement 75%.

2.3.9. Electrosynthèse du (triméthylsilyldifluoro) méthylbenzène (PhCF₂SiMe₃)

Cathode : acier inox

Anode : aluminium

Electrolyte support : NBu₄Br : 0,5g

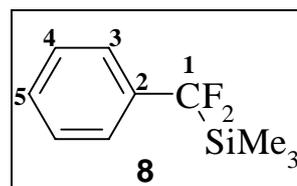
Solvant : THF : 52 ml

Co-solvant : HMPT : 5,1 ml

Electrophile : Me₃SiCl : 11,8 ml (10 éq)

Substrat : trifluorométhylbenzène : 1,46 g (10 mmol)

Q = 2,2 F/mol⁻¹



Les sels sont alors précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %). La phase aqueuse est extraite avec de l'éther de pétrole (4x40 ml). Les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune. Purification par distillation (Eb₄₀ = 95°C). On obtient une huile incolore. Rendement après distillation : 68% (1,36 g).

Formule brute : C ₁₀ H ₁₄ F ₂ Si	RN = 149021-01-2
M = 200,43	Eb ₂₀ = 80°C

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,24 (s, 9H, CH₃-Si) ; 7,24-7,45 (m, 5H, Ph)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)
-3,3 (CH₃) ; 124,4 (C₃) ; 128,3 (C₅) ; 128,8 (C₄) ; 134,5 (C₁) ; 138,2 (C₂)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-4,0

RMN ¹⁹F 188,3 MHz : δ (ppm)
-112,6

IR (NaCl, cm⁻¹) : 2965, 1954, 1879, 1813, 1754, 1450, 1254 (Si-CH₃), 1235, 1081, 989

2.3.10. Electrosynthèse du m- (triméthylsilyldifluorométhyl)aniline (m-NH₂-C₆H₄-SiMe₃)

Cathode : acier inox

Anode : aluminium

Electrolyte support : NBu₄Br : 0,3g

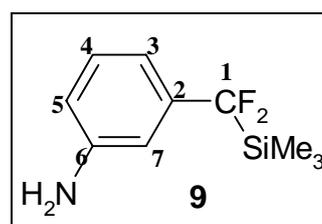
Solvant : THF : 40 ml

Co-solvant : HMPT : 6 ml

Electrophile : Me₃SiCl : 12ml, (6 Eq)

Substrat : m-trifluorométhylaniline : 2,5 g, (15,5 mmol)

Q = 3,2 F/mol⁻¹



Les sels sont alors précipités à l'éther de pétrole sec et la solution est concentrée au moyen d'une pompe à palettes. Elle est ensuite hydrolysée en milieu acide (solution de HCl à 10 %) afin de déprotégée la fonction amine. Après l'ajout d'une solution aqueuse de Na₂CO₃ saturée, l'amine repasse en phase organique. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune. Rendement : 60% (2g).

Formule brute : C ₁₀ H ₁₅ F ₂ NSi
M = 215,33

RMN ¹H 250MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,14 (s, 9H, CH₃-Si) ; 5,6 (s, 2H, NH₂) ; 6,65-7,24 (m, 4H, Ph)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)
-3,8 (CH₃) ; 111,4 (C₃) ; 115,6 (C₄) ; 117,2 (C₇) ; 128,4 (C₁) ; 129,7 (C₅) ; 139,4 (C₂)
146,4 (C₆)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)
4,2

RMN ¹⁹F 188,3 MHz : δ (ppm)
-112,4

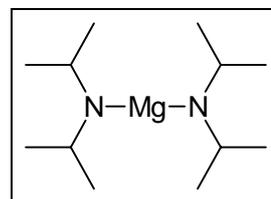
IR (NaCl, cm⁻¹) : 3368 (NH₂), 2960, 1624, 1594, 1495, 1468, 1457, 1342,
1254 (Si-CH₃), 1124

3.SYNTHESES

3.1. Synthèse avec le Bu₂Mg

3.1.1. Synthèse du bis(diisopropylamidure) de magnésium (MDA)

Dans un ballon bicol muni d'un réfrigérant placé sous atmosphère d'azote sont introduits 2 ml (14,3 mmol) de diisopropylamine (iPr₂NH) fraîchement distillée, 20 ml de THF et 7,5 ml (7,5 mmol) d'une solution 1M de dibutylmagnésium dans l'heptane. Le milieu est porté à reflux pendant une heure.



3.1.2 Synthèse du 2-triméthylsilylthiophène (ThSiMe₃)

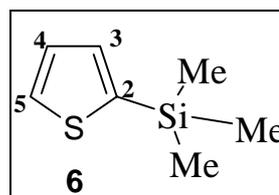
Méthode de « piégeage » interne : le chlorosilane électrophile est ajouté juste avant le substrat de manière à ce que chaque molécule de substrat déprotoné rencontre une molécule d'électrophile déjà présente dans le milieu. Cette méthode n'est envisageable que si l'électrophile et la base peuvent co-exister sans risque de réaction parasite.

Formule brute : C₇H₁₂Ssi

RN = 18245-28-8

M = 156,32

Eb₇₆₀ = 149-151°C



A la solution de MDA préparée en 3.1.1 (7,5 mmol), dans le THF, on ajoute à 0°C, 0,85 ml (7,5 mmol) de Me₃SiCl puis 0,6 ml (7,5 mmol) de thiophène et on agite pendant une nuit. Après évaporation des solvants, on reprend le résidu avec de l'éther de pétrole et une solution saturée de NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (3 × 40 ml) et les

phases organiques sont réunies. On lave à neutralité, puis avec une solution saturée en NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile rouge-brune. Rendement brut : 54 % (0,621g). Purification par distillation (Eb₇₆₀ = 150°C). On obtient une huile incolore. Rendement après distillation : 40 % (0,46g).

NB : les caractéristiques spectrales sont analogues à celles du paragraphe 2.3.1.

3.1.3. Synthèse du tris(2-thiényl)méthylsilane (Th₃SiMe)

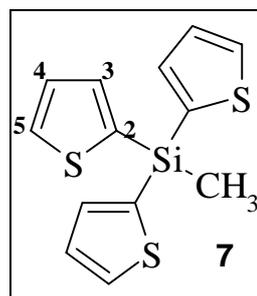
Méthode du « piégeage » externe : le chlorosilane électrophile et la base peuvent réagir ensemble : on ajoute donc ce chlorosilane lorsque la déprotonation du substrat est terminée (après environ 3 heures).

Formule brute : C₁₃H₁₂S₃Si

RN = 14758-18-0

M = 292,52

Eb₁ = 139-140°C



A la solution de MDA préparée en 3.1.1 (7,5 mmol) dans le THF, on ajoute à 0°C, 0,6 ml (7,5 mmol) de thiophène et on agite pendant quatre heures. Après ajout de 0,26 ml (2,2 mol) de MeSiCl₃ à -78°C, on agite pendant trois heures à température ambiante (TA). On évapore les solvants et on reprend le résidu avec de l'éther et une solution saturée de NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont réunies. On lave à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile brune (Rdt brut = 59% (0,380 g)). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/éther diéthylique 95/5). On obtient une huile jaune. Rendement après colonne = 29 % (0,187 mg).

NB : les caractéristiques spectrales sont analogues à celles du paragraphe 2.3.7.

3.1.4. Synthèse du tris(2-thiényl)éthoxysilane (Th₃SiOEt)

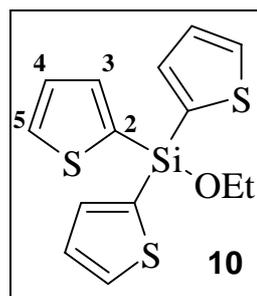
Méthode du « piégeage » externe : idem qu'au paragraphe 3.1.3, l'électrophile est ajouté après la déprotonation du substrat.

Formule brute : C₁₄H₁₄S₃OSi

BRN = 6657484

M = 322,55

F = 47-48 °C



A la solution de MDA préparée en 3.1.1 (7,5 mmol) dans le THF, on ajoute à 0°C, 0,6 ml (7,5 mmol) de thiophène et on agite pendant deux heures. Après ajout de 0,56 ml (2,5 mmol) de Si(OEt)₄ à -78°C, on agite pendant une nuit à température ambiante (TA). On évapore les solvants et on reprend le résidu avec de l'éther et une solution saturée de NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont réunies. On lave jusqu'à neutralité et puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile brune (Rdt brut = 10% (0,081 g)). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). On obtient un solide blanc. Rendement après colonne : 2% (0,016 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,21 (t, 3H, CH₃CH₂-O, ³J_{CH₃-CH₂} = 7,00) ; 3,48 (q, 2H, CH₃CH₂-O, ³J_{CH₂-CH₃} = 7,00)

7,26 (dd, 3H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,35, ³J₄₋₅ = 4,90)

7,50 (dd, 3H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,90, ³J₃₋₄ = 3,35)

7,76 (dd, 3H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,90, ³J₅₋₄ = 4,90)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

19,2 (O-CH₂CH₃) ; 59,9 (O-CH₂CH₃) ; 128,6 (C₄) ; 132,3 (C₅) ; 133,2 (C₂)

137,1 (C₃)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3101, 2970, 2924, 1497, 1458, 1405 (Si-Th), 1390, 1214, 1164 (Si-O), 1084 (Si-Th), 959, 853, 784, 749, 712, 648

3.1.5. Synthèse du tris(2-thiényl) méthoxysilane (Th₃SiOMe)

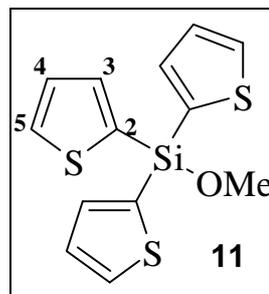
Méthode du « piégeage » externe : l'électrophile est ajouté lorsque la déprotonation du substrat est terminée (après environ 3 heures).

Formule brute : C₁₃H₁₂S₃OSi

BRN = 7878938

M = 308,52

F = 64,5-65°C



A la solution de MDA préparée en 3.1.1 (7,5 mmol) dans le THF, on ajoute à 0°C, 0,6 ml (7,5 mmol) de thiophène et on agite pendant deux heures. Après ajout de 0,37 ml (2,5 mmol) de Si(OMe)₄ à -78°C, on agite pendant une nuit à température ambiante (TA). On évapore les solvants et on reprend le résidu avec de l'éther diéthylique et une solution saturée de NaHCO₃. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont réunies. On lave jusqu'à neutralité et puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation on obtient une huile brune (Rdt brut = 15% (0,115 g)). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). On obtient un solide blanc. Rendement après colonne : 5% (0,039 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

3,65 (s, 3H, CH₃O-Si) ; 7,24 (dd, 3H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,44, ³J₄₋₅ = 4,66)

7,5 (dd, 3H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,86, ³J₃₋₄ = 3,44)

7,73 (dd, 3H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,86, ³J₅₋₄ = 4,66)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

25,0 (O-CH₃) ; 128,5 (C₄) ; 132,5 (C₂) ; 133,2 (C₅) ; 138,5 (C₃)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3071, 2970, 2924, 2856, 1496, 1462, 1405 (Si-Th), 1378, 1326, 1215, 1088 (Si-O), 1001 (Si-Th), 885, 853, 835, 783, 749, 711, 649

3.2. Synthèse avec le ThLi commercial (solution 1M dans le THF)

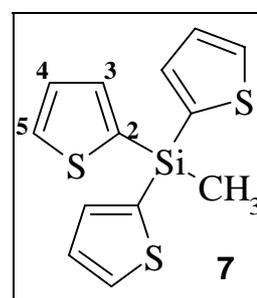
3.2.1. Synthèse du tris(2-thiényl)méthylsilane (Th₃SiMe)

Formule brute : C₁₃H₁₂S₃Si

RN = 14758-18-0

M = 292,52

Eb₁ = 139-140°C



A 30 ml (30 mmol) d'une solution de thiényllithium dans le THF et sous azote, on ajoute à -78°C, 1,15ml (10 mmol) de MeSiCl₃ et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (4x25 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune. Rendement isolé : de 86% à 98%.

NB : les caractéristiques spectrales sont analogues à celles du paragraphe 2.3.7 (Partie Expérimentale) pour la RMN ¹H, ¹³C et l'IR. Les caractéristiques de RMN ²⁹Si sont en accord avec celles de la littérature³.

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-24,0

SM (EI) : m/e (%) : 292 (54, M), 277 (100, M-CH₃), 209 (12, M-Th),

111 (16, M-2Th-Me)

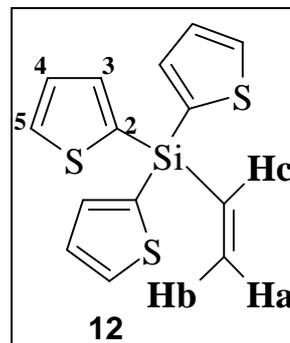
On peut noter qu' un rendement brut de 90% (35% pur) est obtenu lorsque Th₃SiMe est préparé à partir du 2-bromothiophène (6,3 mmol) sur lequel on fait agir 9,45 mmol de BuLi à -78°C, puis, après trois heures de déprotonation, 2,09 mmol de MeSiCl₃. Dans ces conditions, les caractéristiques spectrales sont également analogues à celles du paragraphe 2.3.7.

3.2.2. Synthèse du tris(2-thiényl)vinylsilane (Th₃SiVi)

Formule brute : C₁₄H₁₂S₃Si

BRN = 7814972

M = 304,53



A 30 ml (30 mmol) d'une solution de thiényllithium dans le THF et sous azote, on ajoute à -78°C, 1,27 ml (10 mmol) de ViSiCl₃ et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (4x25 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile incolore (Rdt brut : 97% (2,96 g)). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement après colonne : 77% (2,34 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

6,02 (dd, 1H, Hb, ²J_{b-a gem} = 3,35, ³J_{b-c trans} = 20,25)

6,38 (dd, 1H, Ha, ²J_{a-b gem} = 3,35, ³J_{a-c cis} = 14,65)

6,69 (dd, 1H, Hc, ³J_{c-b trans} = 20,25, ³J_{c-a cis} = 14,65)

7,28 (dd, 3H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,51, ³J₄₋₅ = 4,72)

7,51 (dd, 3H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,90, ³J₃₋₄ = 3,51)

7,76 (dd, 3H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,90, ³J₅₋₄ = 4,72)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

128,5 (C₄) ; 132,9 (C₅) ; 133,2 (C₂) ; 133,6 (C₆) ; 137,6 (C₇) ; 137,9 (C₃)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-31,9

SM (EI) : m/e (%) : 304 (100, M), 277 (77, M-Vi), 220 (26, M-Th),

194 (31, M-Th-Vi), 111 (67, M-2Th-Vi)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3100, 3058, 3006, 2970, 2945, 2878, 1495, 1402 (Si-Th), 1325, 1265, 1214 (Si-CH), 1085 (Si-Th), 1056 (Si-Th), 997, 967, 850, 837, 745, 713, 645

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H et ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton et proton/carbone.

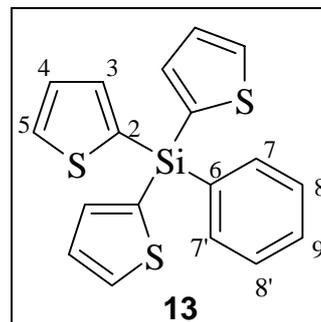
3.2.3. Synthèse du tris(2-thiényl)phénylsilane (Th_3SiPh)

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{Si}$

BRN = 18557-51-2

M = 354,59

F = 140°C



A 20 ml (20 mmol) d'une solution de thiényllithium dans le THF et sous azote, on ajoute à -78°C, 1,04 ml (6,5 mmol) de PhSiCl_3 et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (4x25 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation on obtient un solide blanc-vert (Rdt brut : 97% (2,24 g)). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/ CH_2Cl_2 : 95/5). On obtient alors un solide blanc. Rendement : 89% (2,05 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

7,29 (dd, 3H, H_4 , $^3\text{J}_{4-5} = 4,68$, $^3\text{J}_{4-3} = 3,44$) ; 7,44 (m, 3H, H_8 - $\text{H}_{8'}$ - H_9)

7,49 (dd, 3H, H_3 , $^4\text{J}_{3-5} = 0,98$, $^3\text{J}_{3-4} = 3,44$) ; 7,70 (m, 2H, H_7 - $\text{H}_{7'}$)

7,78 (dd, 3H, H_5 , $^4\text{J}_{5-3} = 0,98$, $^3\text{J}_{5-4} = 4,68$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)

128,3 (C_8) ; 128,7 (C_4) ; 130,6 (C_9) ; 133,3 (C_5) ; 133,6 (C_2) ; 134,2 (C_6) ; 135,8 (C_7)
138,8 (C_3)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-28,8

SM (EI) : m/e (%) : 354 (100, M), 277 (54, M-Ph), 271 (17,6, M-Th),

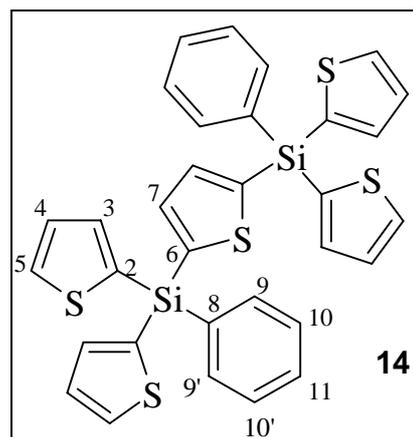
194 (10,3, M-Th-Ph), 188 (5,6, M-Th-Th), 111 (16,3, M-Th-Th-Ph), 77 (9, Ph)

IR (KBr cm^{-1}) : 3061, 1487, 1425, 1399 (Si-Th), 1212 (Si-CH), 1109, 1083 (Si-Th), 989, 834, 714, 647.

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton et proton/carbone.

A côté du tris(2-thiényl)phénylsilane (Th_3SiPh), on obtient un autre produit (de 1 à 15% de Rdt) qui a été isolé et caractérisé : il s'agit du 2,5-bis [(bis(2-thiényl))phénylsilyl]thiophène : $(\text{Th}_2\text{PhSi})_2\text{T}$.

Formule brute : $C_{32}H_{24}S_5Si_2$
 Produit original
 M = 625,04
 F = 140°C



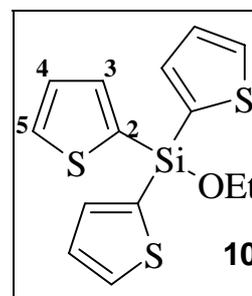
RMN 1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
 7,24 (dd, 4H, H₄, $^3J_{4-5} = 4,64$, $^3J_{4-3} = 3,38$) ; 7,41 (m, 6H, H₁₀-H_{10'}-H₁₁)
 7,44 (dd, 4H, H₃, $^4J_{3-5} = 0,91$, $^3J_{3-4} = 3,38$) ; 7,55 (s, 2H, H₇) ; 7,67 (m, 4H, H₉-H_{9'})
 7,73 (dd, 4H, H₅, $^4J_{5-3} = 0,91$, $^3J_{5-4} = 4,64$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
 127,9 (C₁₀) ; 128,4 (C₄) ; 130,3 (C₁₁) ; 133,0 (C₅) ; 133,1 (C₂) ; 133,8 (C₈) ; 135,4 (C₉) ; 138,5 (C₃) ; 139,4 (C₇) ; 141,7 (C₆)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
 -29,1

3.2.4. Synthèse du tris(2-thiényl) éthoxysilane (Th_3SiOEt)

Formule brute : $C_{14}H_{14}S_3OSi$
 BRN = 6657484
 M = 322,55
 F = 47-48 °C



A une solution de 1,45 mL (6,5 mmol) de $Si(OEt)_4$ dans 2 mL de THF, on ajoute sous azote à -78°C, 20 mL de thiényllithium goutte à goutte et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (3x30 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur $MgSO_4$ et évaporation, on obtient un solide brun. Rendement brut : 90 % (1,89 g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). On obtient un solide blanc. Rendement : 53 % (1,11 g).

NB : les caractéristiques spectrales sont analogues à celles du paragraphe 3.1.4.

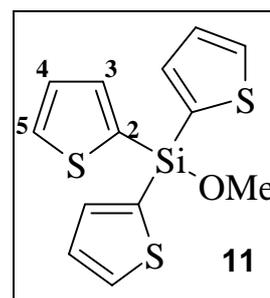
3.2.5. Synthèse du tris(2-thiényl) méthoxysilane (Th₃SiOMe)

Formule brute : C₁₃H₁₂S₃OSi

BRN = 7878938

M = 308,52

F = 64,5-65°C



A une solution de 0,96 mL (6,5 mmol) de Si(OMe)₄ dans 2 mL de THF, on ajoute sous azote à -78°C, 20 ml de thiényllithium goutte à goutte et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (3x30ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient un solide brun. Rendement brut : 80 % (1,60 g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). On obtient un solide blanc. Rendement : 40 % (0,8 g).

NB : les caractéristiques spectrales sont analogues à celles du paragraphe 3.1.5.

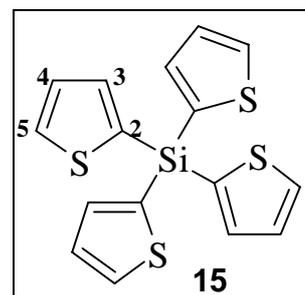
3.2.6. Synthèse du tétrakis(2-thiényl)silane (Th₄Si)

Formule brute : C₁₆H₁₂S₄Si

BRN = 38395

M = 360,62

F = 124°C



A 15 ml (15 mmol) d'une solution de thiényllithium dans le THF et sous azote, on ajoute à -78°C, 0,51 ml (3,34 mmol) de Si(OMe)₄ t on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (4x25 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient un solide vert clair (Rdt brut = 73%, 0,88). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/éther : 95/5). On obtient un solide blanc. Rendement : 70% (0,85 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

7,27 (dd, 3H, H₄, ³J₄₋₅ = 4,68, ³J₄₋₃ = 3,44)

7,52 (dd, 3H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,98, ³J₃₋₄ = 3,44)

7,77 (dd, 3H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,98, ³J₅₋₄ = 4,68)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

128,8 (C₄) ; 133,3 (C₅) ; 138,81 (C₃) ; 138,84 (C₂)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-33,9

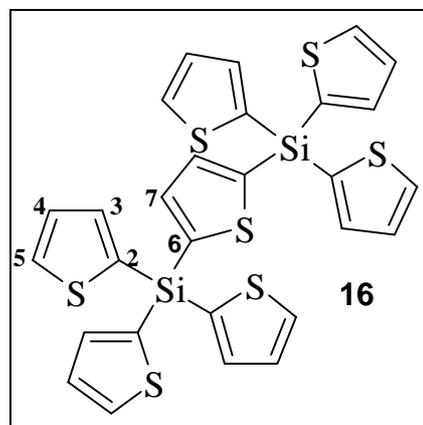
SM (EI) : m/e (%) : 360 (100, M), 277 (54, M-Th), 194 (31, M-2Th),
111 (28, M-3Th)

IR (KBr, cm^{-1}) : 2923, 2853, 1461, 1377 (Si-Th), 1305, 1215 (Si-CH), 1087 (Si-Th),
1001 (Si-Th), 969, 908, 810, 723

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H et ^{13}C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton et proton/carbone.

A côté du tétrakis(2-thiényl)silane (Th_4Si), on obtient parfois un autre produit (Avec un Rdt qui peut atteindre 33%) qui a été isolé et caractérisé : Il s'agit du 2,5-bis [(tris(2-thiényl)silyl)thiophène : $(\text{Th}_3\text{Si})_2\text{T}$.

Formule brute : $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_7\text{Si}_2$
BRN = 7897621
M = 637,09
F = 143°C



RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
7,27 (dd, 6H, H_4 , $^3\text{J}_{4-5} = 4,64$, $^3\text{J}_{4-3} = 3,42$)
7,53 (dd, 6H, H_3 , $^4\text{J}_{3-5} = 0,92$, $^3\text{J}_{3-4} = 3,42$)
7,63 (s, 2H, H_7) ; 7,76 (dd, 6H, H_5 , $^4\text{J}_{5-3} = 0,92$, $^3\text{J}_{5-4} = 4,64$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
128,8 (C_4) ; 133,5 (C_2) ; 133,7 (C_5) ; 138,9 (C_3) ; 139,7 (C_7) ; 142,3 (C_6)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-34,2

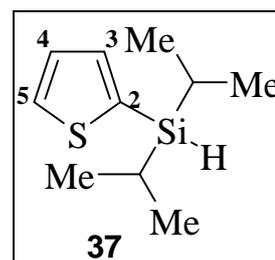
NB : les caractéristiques de RMN ^1H et ^{13}C ainsi que le point de fusion sont en accord avec les données de la littérature⁴.

3.2.7. Synthèse du (2-thiényl)diisopropylsilane (ThSiH(iPr)₂)

Formule brute : C₁₀H₁₈SSi

Produit original

M = 198,40



A 2 ml d'une solution de thiényllithium dans le THF et sous azote, on ajoute à -78°C, 0,34 ml (2 mmol) de (iPr)₂SiHCl et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (3x30 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile verte (Rdt brut : 95% (0,38 g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement après colonne : 60% (0,24 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,09, (d, 12H, CH₃, ³J_{CH₃-CH} = 7,13)

1,22 (hept.d, 2H, CH, ³J_{CH-CH₃} = 7,13, ³J_{CH-Si-H} = 2,7)

4,16 (m, 1H, Si-H, ³J_{H-Si-CH} = 2,7) ; 7,25 (dd, 1H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,20, ³J₄₋₅ = 4,58)

7,37 (dd, 1H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,98, ³J₃₋₄ = 3,20)

7,67 (dd, 1H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,98, ³J₅₋₄ = 4,58)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

11,7 (CH₃) ; 18,9 (CH) ; 128,4 (C₄) ; 131,5 (C₅) ; 136,8 (C₃) ; 138,0 (C₂)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-2,1

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3056, 2940, 2868, 2110 (Si-H), 1488, 1454, 1268 (Si-CH₃), 1204, 1072 (Si-Th), 1010, 787

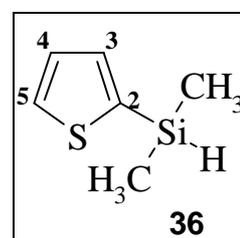
3.2.8. Synthèse du (2-thiényl)diméthylsilane (ThSiHMe₂)

Formule brute : C₆H₁₀SSi

RN = 23395-45-1

M = 142,30

Eb₇₆₀ = 156°C



A 2 ml (2 mmol) d'une solution de thiényllithium dans le THF et sous azote, on ajoute à -78°C 0,22 ml (2 mmol) de Me₂SiHCl et on agite à température ambiante pendant une nuit. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther diéthylique (3x30 ml) et les phases organiques sont lavées à neutralité puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile verte.

Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 68 % (0,193 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,49 (d, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si}$, $^3\text{J}_{\text{CH}_3\text{-Si-H}} = 3,68$) ; 4,67 (hept., 1H, H-Si, $^3\text{J}_{\text{H-Si-CH}_3} = 3,68$)
7,28 (dd, 1H, H_4 , $^3\text{J}_{4-3} = 3,44$, $^3\text{J}_{4-5} = 4,68$)
7,34 (dd, 1H, H_3 , $^4\text{J}_{3-5} = 0,98$, $^3\text{J}_{3-4} = 3,44$)
7,69 (dd, 1H, H_5 , $^4\text{J}_{5-3} = 0,98$, $^3\text{J}_{5-4} = 4,68$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
-2,32 (CH_3) ; 127,3 (C_2) ; 128,7 (C_4) ; 135,5 (C_3) ; 137,5 (C_5)

IR (NaCl, cm^{-1}) : 3056, 2952, 2851, 2108 (Si-H), 1478, 1462, 1265 (Si- CH_3), 1205, 1073 (Si-Th), 1010, 786

3.3. Synthèses avec le LDA (Lithium diisopropylamide)

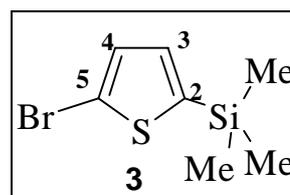
3.3.1. Synthèse du (2-triméthylsilyl)-5-bromothiophène (BrTSiMe₃)

Formule brute : $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{SSiBr}$

RN = 77998-62-0

M = 235,22

Eb₇₆₀ = 218°C



A une solution de 3,92 ml (28 mmol) de $i\text{Pr}_2\text{NH}$ dans 20 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C , 9,6 ml (28 mmol (solution 2,5 M dans l'hexane)) de butyllithium. On agite à 0°C pendant 5 min. Après ajout de 1,94 ml (20 mmol) de 2-bromothiophène à -78°C on laisse revenir la solution à 0°C pendant 5 min. On refroidit à -78°C , on ajoute 3,95 ml (24 mmol) de Me_3SiCl et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3×40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation, on obtient une huile orange-brun. Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 70% (3,29 g).

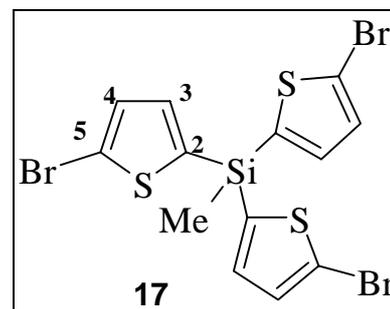
NB : les caractéristiques spectrales sont analogues à celles du paragraphe 2.3.3.

3.3.2. Synthèse du tris(5-bromo-2-thiényl)méthylsilane [(BrT)₃SiMe]

Formule brute : C₁₃H₉S₃SiBr₃

Produit original

M = 529,21



A une solution de 3,92 ml (28 mmol) de *i*Pr₂NH dans 20 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 28 mmol (11,2 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à 0°C pendant 5 min. Après ajout de 1,94 ml (20 mmol) de 2-bromothiophène à -78°C, on laisse revenir la solution à 0°C pendant 5 min. On refroidit à -78°C, on ajoute 0,77 ml (6,5 mmol) de MeSiCl₃ et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile orange-brun. Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole/éther : 95/5). On obtient alors une huile jaune clair. Rendement purifié : 22 % (0,757 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,96 (s, 3H, CH₃-Si) ; 7,14 (partie A du syst AB, 3H, ³J = 2 Hz)

7,18 (partie B du syst AB, 3H, ³J = 2 Hz)

RMN ¹³C 69,3 MHz : δ (ppm)

-0,5 (CH₃) ; 119,8 (C₅) ; 131,8 (C₃) ; 137,9 (C₄) ; 139,4 (C₂)

SM (EI) : m/e (%) : 515 (21, M-Me), 367 (100, M-TBr), 285 (75, M-TBr-Br)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3103, 2959, 1501, 1403 (Si-Th), 1287, 1256, 1204 (Si-CH₃), 1072 (Si-Th), 1007, 956, 784, 729, 650

Microanalyse :

	C	H	S	Si	Br
Calculé	29,51	1,71	18,80	5,31	45,30
Trouvé	29,78	1,84	16,59	5,60	44,11

3.4. Synthèse à partir des tris(2-thiényl)silanes obtenus

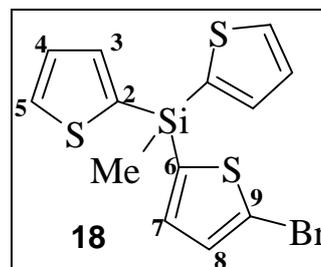
A) A partir de Th₃SiMe

3.4.1. Synthèse du (5-bromo-2-thiényl)-bis(2-thiényl)méthylsilane [(BrT)(Th)₂SiMe]

Formule brute : C₁₃H₁₁S₃SiBr

Produit original

M = 371,41



A une solution de 0,27 g (0,92 mmol) Th₃SiMe dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,4 mmol (0,56 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -40°C pendant 10 min. Après ajout de 0,1 ml (1,1 mmol) de 1,2-dibromoéthane à -40°C, on laisse revenir la solution à TA pendant 3h. La solution est hydrolysée avec une solution saturée et glacée de NH₄Cl. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune (Rdt brut : 46%, 0,157). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient alors une huile jaune clair. Rendement purifié : 7 % (0,024 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,93 (s, 3H, CH₃-Si) ; 7,10 (partie A du syst AB, 1H, ³J = 2 Hz)

7,14 (partie B du syst AB, 1H, ³J = 2 Hz)

7,14 (partie A du syst AB, 1H, ³J = 2 Hz)

7,18 (partie B du syst AB, 1H, ³J = 2 Hz)

7,24 (dd, 2H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,35, ³J₄₋₅ = 4,58)

7,41 (dd, 2H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,93 ³J₃₋₄ = 3,35)

7,71 (dd, 2H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,93, ³J₅₋₄ = 4,58)

RMN ¹³C 69,3 MHz : δ (ppm)

-0,1 (CH₃) ; 119,0 (C₉) ; 128,5 (C₄) ; 131,5 (C₇) ; 132,6 (C₃) ; 134,2 (C₂)

137,2 (C₃) ; 137,3 (C₈) ; 138,4 (C₆)

SM (FAB) : m/e (%) : 372 (13, M+H), 357 (18, (M+H)-Me), 289 (76, (M+H)-Th), 209 (100, M-ThBr)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3103, 2959, 1501, 1403 (Si-Th), 1287, 1256, 1204 (Si-CH₃), 1072 (Si-Th), 1007, 956, 784, 729, 650

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3092, 2956, 2898, 1490, 1407 (Si-Th), 1252 (Si-CH₃), 1207, 1057 (Si-Th), 998, 906, 839, 754, 693

Microanalyse :

	C	H	S	Si
Calculé	52,7	5,5	26,4	15,4
Trouvé	52,6	5,2	28,2	15,3

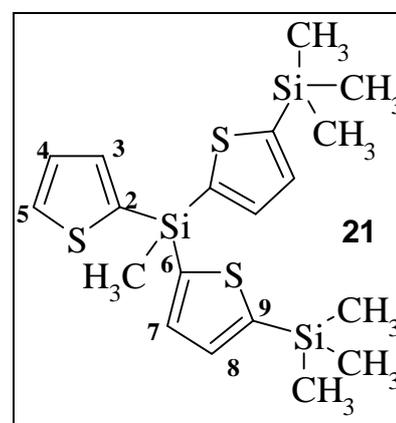
NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.3. Synthèse du bis(5-triméthylsilyl-2-thiényl)-(2-thiényl)méthylsilane [(Me₃SiT)₂(Th)SiMe]

Formule brute : C₁₉H₂₈S₃Si₃

Produit original

M = 436,89



A une solution de 0,292 g (1 mmol) de Th₃SiMe dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 2,1 mmol (0,86 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,24 ml (3 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile brun-jaune (Rdt brut : 95%, 0,414g). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient une huile incolore. Rendement : 42 % (0,183 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,38 (s, 18H, (CH₃)₃Si) ; 1,01 (s, 3H, CH₃-Si)

7,27 (dd, 1H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,44, ³J₄₋₅ = 4,66)

7,39 (partie A du syst AB, 2H, H₈, ³J = 3,20)

7,48 (dd, 1H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,74, ³J₃₋₄ = 3,44)

7,53 (partie B du syst. AB, 2H, H₇, ³J = 3,20)

7,73 (dd, 2H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,74, ³J₅₋₄ = 4,66)

RMN ¹³C 69,3 MHz : δ (ppm)

0,5 (Si-(CH₃)₃) ; 0,9 (Si-CH₃) ; 128,7 (C₄) ; 132,6 (C₅) ; 135,6 (C₈) ; 135,8 (C₂)

137,4 (C₃) ; 138,3 (C₇) ; 141,1 (C₆) ; 148,3 (C₉)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-6,1 (SiMe₃) ; -24,9 (Si-Me)

SM (EI): m/e (%) : 436 (51, M), 421 (100, M-Me), 364 (33, M-Si(=CH₂)Me₂), 349 (67, M-Si(=CH₂)Me₂-Me), 281 (9, M-TSiMe₃), 73 (39, SiMe₃)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3084, 2958, 2891, 1492, 1403 (Si-Th), 1256 (Si-CH₃), 1204, 1050 (Si-Th), 990, 907, 836, 750, 690

Microanalyse :

	C	H	S	Si
Calculé	52,3	6,4	22,0	19,3
Trouvé	52,5	6,2	21,9	19,4

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

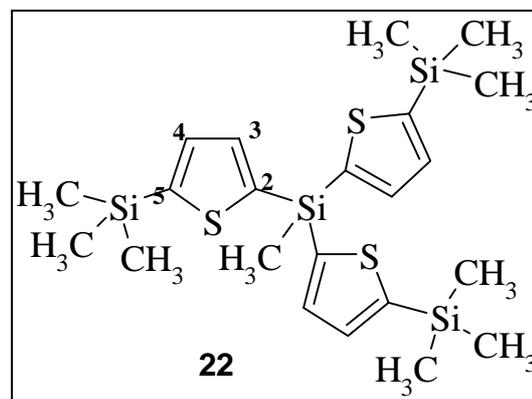
3.4.4. Synthèse du tris(5-triméthylsilyl-2-thiényl)méthylsilane [(Me₃SiT)₃SiMe]

Formule brute : C₂₂H₃₆S₃Si₄

Produit original

M = 509,07

F = 82,3°C



A une solution de 0,584g (2 mmol) de Th₃SiMe dans 10 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 6,6 mmol (2,6 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 1,3 ml (10 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient un solide blanc-jaune (Rdt brut : 92%, 0,935). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient alors un solide blanc. Rendement : 44 % (0,45 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,281 (s, 27H, (CH₃)₃Si ; 0,91 (s, 3H, CH₃-Si)

7,31 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,20)

7,42 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,20)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,0 (Si-(CH₃)₃) ; 0,5 (Si-CH₃) ; 135,0 (C₄) ; 137,7 (C₃) ; 140,7 (C₂) ; 147,7 (C₅)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-6,3 (SiMe₃) ; -25,6 (Si-Me)

SM (EI) : m/e (%) : 508 (52, M), 493 (100, M-Me), 435 (7, M-SiMe₃),
353 (12, M-TSiMe₃), 73 (79, SiMe₃)

SM (Haute résolution, EI) : Masse calculée : 508,105630
Masse obtenue : 508,105198

IR (KBr, cm⁻¹) : 3096, 2953, 2890, 1492, 1405 (Si-Th), 1258 (Si-CH₃), 1202,
1056 (Si-Th), 997, 904, 833, 758, 694

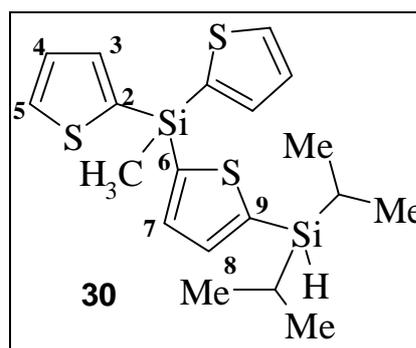
Microanalyse :

	C	H	S	Si
Calculé	52	7,1	18,9	22
Trouvé	51,7	7,2	18,2	23,8

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.5. Synthèse du (5-diisopropylsilyl-2-thiényl)-bis-(2-thiényl) méthylsilane[(iPr)₂SiHT](Th)₂SiMe]

Formule brute : C₁₉H₂₆S₃Si₂
Produit original
M = 406,78



A une solution de 0,292 g (1 mmole) de Th₃SiMe dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,05 mmoles (0,43 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,18 ml (1 mmol) de (iPr)₂SiHCl sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile brun-jaune (Rdt brut : 85%, 0,407g). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient alors une huile jaune clair. Rendement : 60 % (0,247 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,98 (s, 3H, CH₃-Si) ; 1,08 (d, 12H, CH₃, $^3\text{J}_{\text{CH}_3\text{-CH}} = 6,7$)
1,21 (hept.d, 2H, CH, $^3\text{J}_{\text{CH-CH}_3} = 6,7$, $^3\text{J}_{\text{CH-Si-H}} = 2,9$)
4,15 (t, 1H, H-Si, $^3\text{J}_{\text{H-Si-CH}} = 2,9$)
7,24 (dd, 2H, H₄, $^3\text{J}_{4-3} = 3,35$, $^3\text{J}_{4-5} = 4,58$)
7,42 (dd, 2H, H₃, $^4\text{J}_{3-5} = 0,92$, $^3\text{J}_{3-4} = 3,35$ + partie A du syst. AB, 1H, H₈, $^3\text{J} = 3,36$)
7,50 (partie B du syst. AB, 1H, H₇, $^3\text{J} = 3,36$)
7,70 (dd, 2H, H₅, $^4\text{J}_{5-3} = 0,92$, $^3\text{J}_{5-4} = 4,58$)

RMN ^{13}C 69,3 MHz : δ (ppm)

0,4 (Si-CH₃) ; 11,4 (Si-CH) ; 18,6 (CH₃) ; 128,4 (C₄) ; 132,3 (C₅) ; 135,3 (C₂)
137,0 (C₈) ; 137,4 (C₃) ; 137,9 (C₇) ; 139,7 (C₆) ; 141,3 (C₉)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-2,44 (d, SiH) ; -24,59 (m, SiMe) ; $J_{\text{Si-H}} = 194$ Hz, $J_{\text{Si-Me}} = 24,6$ Hz, $J_{\text{Si-CH}} = 2,4$ Hz

SM (FAB) : m/e (%) : 350 (27,2, M), 335 (26,1, M-Me), 267 (100, M-Th),
209 (91, M-TSiHMe₂)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3060, 2950, 2858, 2114 (Si-H), 1482, 1467, 1261 (Si-CH₃), 1210,
1078 (Si-Th), 1004, 780

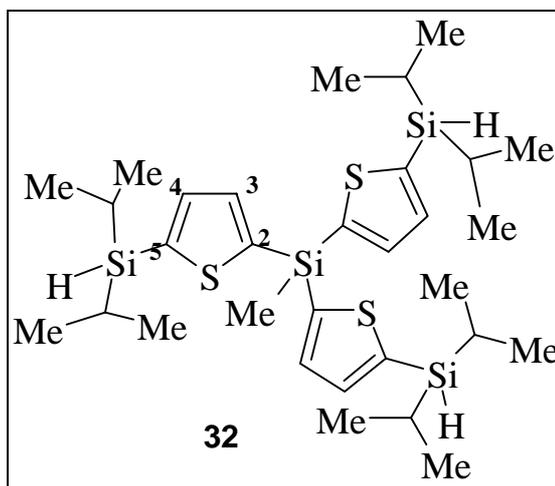
NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.6. Synthèse du tris(5-diisopropylsilyl-2-thiényl) méthylsilane [(iPr₂SiHT)₃SiMe]

Formule brute : C₃₁H₅₄S₃Si₄

Produit original

M = 635,31



A une solution de 0,311 g (1,06 mmoles) de Th₃SiMe dans 5ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 3,18 mmoles (1,99 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -30°C pendant 30 min. Puis 0,54 ml (3,18 mmol) de (iPr₂)SiHCl sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 x 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune (Rdt brut 65%, 0,438g). Purification par chromatographie sur colonne (Eluent : éther de pétrole). On obtient alors une huile incolore. Rendement : 30% (0,202 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,98 (s, 3H, CH₃-Si) ; 1,07 (d, 36H, CH₃-CH, $^3J_{\text{CH}_3\text{-CH}} = 7,03$)

1,21 (hept.d, 6H, CH, $^3J_{\text{CH-CH}_3} = 7,03$, $^3J_{\text{CH-Si-H}} = 2,75$)

4,15 (t, 1H, H-Si, $^3J_{\text{H-Si-CH}} = 2,75$)

7,40 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, $^3J = 3,35$)

7,47 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, $^3J = 3,35$)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,8 (Si-CH₃) ; 11,4 (CH) ; 18,5 (CH₃) ; 137,4 (C₄) ; 137,7 (C₃) ; 139,9 (C₂)
141,9 (C₅)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-2,53 (SiMe₃) ; -25,56 (Si-Me)

SM (EI) : m/e (%) : 634 (9, M), 619 (6, M-Me), 591 (6, M-iPr),

437 (100, M-TSiH(iPr)₂), 395 (10, M-TSi(iPr)₂-iPr), 323 (44, M-TSiH(iPr)₂-Si(iPr)₂),

209 (11, M-TSiH(iPr)₂-[HSi(iPr)₂]₂)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3064, 2943, 2863, 2110 (Si-H), 1486, 1462, 1267 (Si-CH₃), 1202, 1083 (Si-Th), 1010, 784

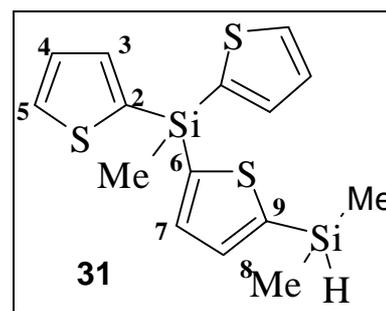
NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.7. Synthèse du (5-diméthylsilyl-2-thiényl)-bis-(2-thiényl)méthylsilane [(Me₂SiHT)(Th)₂SiMe]

Formule brute : C₁₅H₁₈S₃Si₂

Produit original

M = 350,67



A une solution de 0,292 g (1 mmole) de Th₃SiMe dans 5ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,1 mmoles (0,44 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -30°C pendant 1 heure. Puis 0,12 ml (1,1 mmol) de Me₂SiHCl sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile brun-jaune (Rdt brut : 95%, 0,333g). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient une huile incolore. Rendement : 61% (0,214 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,45 (d, 6H, CH₃-Si-H, ³J_{CH₃-Si-H} = 3,74)

1,00 (s, 3H, CH₃-Si)

4,63 (hept, 1H, H-Si, ³J_{H-Si-CH₃} = 3,74)

7,27 (dd, 2H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,35, J₄₋₅ = 4,73)

7,44 (partie A du syst. AB, 1H, H₈, ³J = 3,35)

7,46 (dd, 2H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,92, ³J₃₋₄ = 3,35)

7,52 (partie B du syst. AB, 1H, H₇, ³J = 3,35)

7,73 (dd, 2H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,92, ³J₅₋₄ = 4,73)

RMN ^{13}C 69,3 MHz : δ (ppm)

-2,6 (H-Si-CH₃) ; 0,4 (Si-CH₃) ; 128,5 (C₄) ; 132,4 (C₅) ; 135,2 (C₂) ; 136,3 (C₈)
137,1 (C₃) ; 138,1 (C₇) ; 141,5 (C₆) ; 144,2 (C₉)

SM (FAB) : m/e (%) : 350 (12 M), 335 (26,1, M-Me), 267 (100, M-Th),
209 (88,7 M-T-SiHMe₂)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3060, 2935, 2856, 2108 (Si-H), 1482, 1466, 1261 (Si-CH₃), 1208,
1080 (Si-Th), 1006, 780

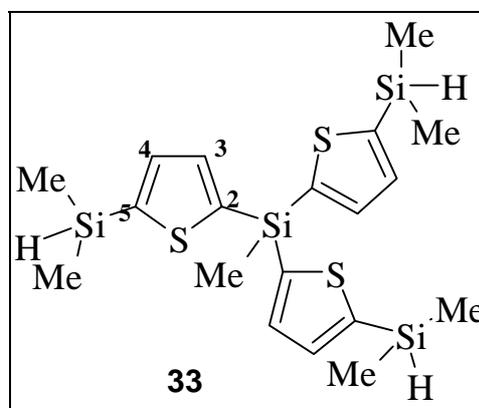
NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.8. Synthèse du tris(5-diméthylsilyl-2-thiényl)méthylsilane [(Me₂SiHT)₃SiMe]

Formule brute : C₁₉H₃₀S₃Si₄

Produit original

M = 466,99



A une solution de 0,292 g (1 mmole) de Th₃SiMe dans 5ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 3,2 mmoles (1,28 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -30°C pendant 1 heure. Puis 0,35 ml (3,2 mmoles) de (Me₂)SiHCl sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune (Rdt brut : 84%, 0,392). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient alors une huile incolore. Rendement : 39% (0,182 g).

RMN ^1H 250 MH : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,02 (s, 3H, CH₃-Si)

0,46 (d, 18H, CH₃-Si-H, $^3\text{J}_{\text{CH}_3\text{-Si-H}} = 3,65$)

4,63 (hept, 3H, H-Si, $^3\text{J}_{\text{H-Si-CH}_3} = 3,65$)

7,46 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, $^3\text{J} = 3,35$)

7,55 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, $^3\text{J} = 3,35$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)

-2,6 (H-Si-Me) ; 0,5 (Si-CH₃) ; 136,3 (C₄) ; 138,1 (C₃) ; 141,5 (C₂) ; 144,5 (C₅)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-2,53 (SiMe₃) ; -25,56 (Si-Me)

SM (FAB) : m/e (%) : 466 (10,4, M) ; 451 (12,6, M-Me), 393 (20, M-Me-SiMe₂), 341 (14,4), 325 (75,2, M-TSiHMe₂), 281 (20,2,), 267 (100, M-TSiMe₂H-SiMe₂), 209 (57,3, M-TSiMe₂H-SiMe₂- SiMe₂)

SM (Haute résolution, EI) : Masse calculée : 466,058783
Masse obtenue : 466,058680

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3064, 2943, 2863, 2110 (Si-H), 1486, 1462, 1267 (Si-CH₃), 1202, 1083 (Si-Th), 1010, 784

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

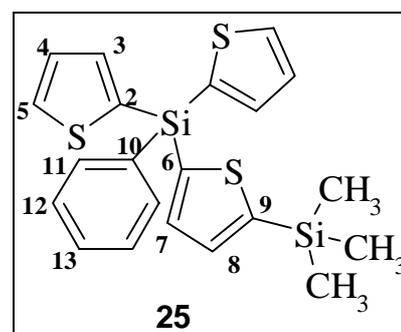
B) A partir de Th₃SiPh

3.4.9. Synthèse du (5-triméthylsilyl-2-thiényl)-bis(2-thiényl)phényl silane [(Me₃SiT)(Th)₂SiPh]

Formule brute : C₂₁H₂₂S₃Si₂

Produit original

M = 426,77



A une solution de 0,364 g (1,03 mmoles) de Th₃SiPh dans 5ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,13 mmoles (0,71 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,16 ml (2 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile brun-jaune (Rdt brut : 52%, 0,213). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). On obtient un composé jaune très visqueux. Rendement brut: 46% (0,188 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,36 (s, 9H, (CH₃)₃Si)

7,29 (dd, 2H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,45, ³J₄₋₅ = 4,68)

7,40 (partie A du syst. AB, 1H, H₈, ³J = 3,20)

7,47 (m, 3H, H_{12,12',13})

7,49 (dd, 1H, H₃, J₃₋₅ = 0,98, ³J₃₋₄ = 3,45)

7,55 (partie B du syst. AB, 1H, H₇, ³J = 3,20)

7,71 (dd, 2H, H_{11-11'}, ⁴J_{11,11'-12,12'} = 7,9, ⁴J_{11,11'-13} = 1,96)

7,77 (dd, 2H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,98, ³J₅₋₄ = 4,68)

RMN ^{13}C 69,3 MHz : δ (ppm)

0,1 (Si-(CH₃)₃) ; 128,0 (C₁₂) ; 128,4 (C₄) ; 130,3 (C₁₃) ; 133,0 (C₅) ; 133,5 (C₂)
134,2 (C₁₀) ; 135,2 (C₈) ; 135,6 (C₁₁) ; 138,5 (C₃) ; 138,7 (C₆) ; 139,3 (C₇)
148,9 (C₉)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-6,15 (SiMe₃) ; -29,26 (Si-Ph)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3092, 3036, 2956, 2898, 1490, 1407 (Si-Th), 1252 (Si-CH₃), 1207, 1087 (Si-Th), 998, 906, 839, 754, 693

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

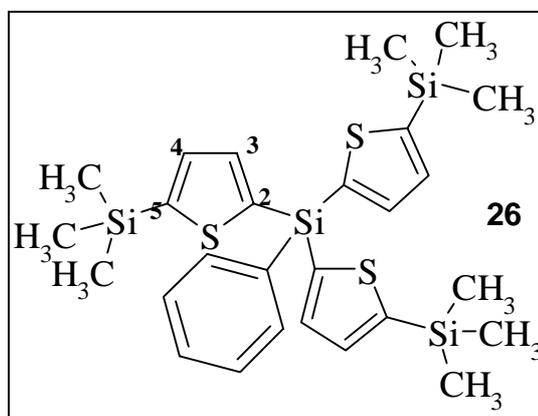
3.4.10. Synthèse du tris(5-triméthylsilyl-2-thiényl)phénylsilane [(Me₃SiT)₃SiPh]

Formule brute : C₂₇H₃₈S₃Si₄

Produit original

M = 571,14

F = 72°C



A une solution de 0,307g (0,87 mmol) de Th₃SiPh dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 2,8 mmol (1,8 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,36 ml (2,6 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 x 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune (Rdt brut : 100%, 0,496). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient un solide blanc. Rendement : 74 % (0,367 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,36 (s, 27H, (CH₃)₃Si) ; 7,39 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,20)

7,45 (m, 3H, H₈-H₈'-H₉) ; 7,52 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,20)

7,69 (m, 2H, H₇-H₇')

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)

0,2 (Si-(CH₃)₃) ; 127,9 (C₈) ; 130,2 (C₉) ; 135,0 (C₆) ; 135,1 (C₄) ; 135,6 (C₇)

139,3 (C₂) ; 139,4 (C₃) ; 148,7 (C₅)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-6,2 (SiMe₃) ; -30,0 (Si-Ph)

SM (EI) : m/e (%) : 570 (100, M), 555 (53, M-Me), 497 (21, M-SiMe₃),
415 (11, M-TSiMe₃), 73 (59, SiMe₃)

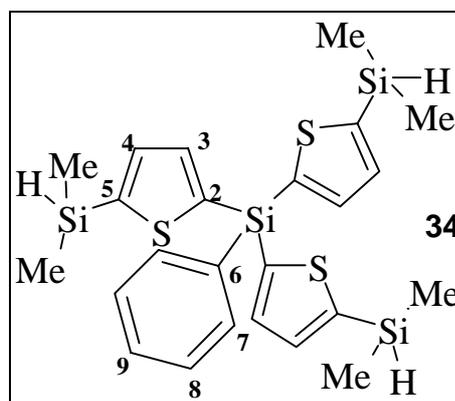
SM (Haute résolution, EI) : Masse calculée : 570,121281
Masse obtenue : 570,119725

IR (KBr, cm⁻¹) : 3090, 3040, 2950, 2890, 1497, 1418 (Si-Th), 1259 (Si-CH₃), 1201,
1081 (Si-Th), 990, 916, 845, 759, 697

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.11. Synthèse du tris(5-diméthylsilyl-2-thiényl)phénylsilane [(Me₂SiHT)₃SiPh]

Formule brute : C₂₄H₃₂S₃Si₄
Produit original
M = 529,06



A une solution de 0,356 g (1,005 mmoles) de Th₃SiPh dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 3,3 mmoles (1,3 ml d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,37 ml (3,3 mmoles) de Me₂SiHCl sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune (Rdt brut : 75%, 0,398). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). On obtient une huile incolore. Rendement : 52 % (0,276 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,40 (d, 18H, CH₃-Si; ³J_{CH₃-Si-H} = 3,68) ; 4,58 (hept, 6H, H-Si, ³J_{H-Si-CH₃} = 3,68)
7,42 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,05) ; 7,43 (m, 3H, H₈-H_{8'}-H₉)
7,51 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,05)
7,66 (dd, 2H, H₇-H_{7'}, ³J_{7-8'} = 7,9, ⁴J₇₋₉ = 1,80)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)
-2,7 (Si-CH₃) ; 128,0 (C₈) ; 130,3 (C₉) ; 135,5 (C₄) ; 136,1 (C₆) ; 136,2 (C₇)
139,4 (C₃) ; 139,4 (C₂) ; 144,9 (C₅)

SM (EI) : m/e (%) : 528 (10, M), 451 (13, M-Ph), 387 (100, M-TSiHMe₂), 329 (12;8, M-TSiHMe₂-SiMe₂)

SM (Haute résolution, EI) : Masse calculée : 528,073386
Masse obtenue : 528,074330

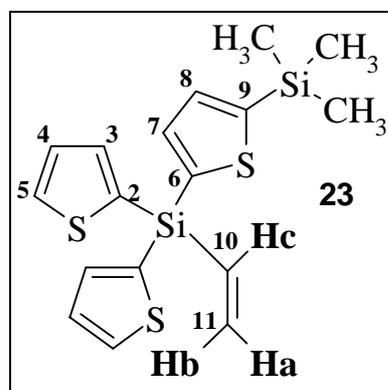
IR (NaCl, cm⁻¹) : 3067, 2959, 2128 (Si-H), 1486, 1428, 1266 (Si-CH₃), 1203, 1111, 1084 (Si-Th), 1010, 874, 836, 811, 768

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

C) A partir de Th₃SiVi

3.4.12. Synthèse du (5-triméthylsilyl-2-thiényl)-bis(2-thiényl)vinylsilane [(Me₃SiT)(Th)₂SiVi]

Formule brute : C₁₇H₂₀S₃Si₂
Produit original
M = 376,70



A une solution de 0,311 g (1,02 mmoles) de Th₃SiVi dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,12 mmol (0,70 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,16 ml (2,04 mmol, 2 éq.) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile incolore (Rdt brut : 63%, 0,242g). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 54 % (0,207 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,34 (s, 9H, (CH₃)₃Si) ; 5,98 (dd, 1H, H_b, ²J_{b-a gem} = 3,36, ³J_{b-c trans} = 19,84)
6,35 (dd, 1H, H_a, ²J_{a-b gem} = 3,36, ³J_{a-c cis} = 14,65)
6,68 (dd, 1H, H_c, ³J_{c-b trans} = 19,84, ³J_{c-a cis} = 14,65)
7,26 (dd, 2H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,40, ³J₄₋₅ = 4,63)
7,37 (partie A du syst. AB, 1H, H₈, ³J = 3,35)
7,45 (dd, 2H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 0,90, ³J₃₋₄ = 3,40)
7,50 (partie B du syst. AB, 1H, H₇, ³J = 3,35)
7,73 (dd, 2H, H₅, ⁴J₅₋₃ = 0,90, ³J₅₋₄ = 4,63)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,1 (Si-CH₃) ; 128,4 (C₄) ; 132,8 (C₅) ; 133,2 (C₂) ; 133,6 (C₁₀) ; 135,2 (C₈)
137,3 (C₁₁) ; 137,8 (C₃) ; 138,5 (C₆) ; 138,7 (C₇) ; 148,6 (C₉)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-6,11 (SiMe₃) ; -32,41 (Si-Vi)

SM (FAB) : m/e (%) : 376 (33, M), 361 (21, M-Me), 349 (32, M-Vi),

293 (100, M-Th), 267 (11, M-Th-C₂H₂), 221 (74, M-TSiMe₃)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3090, 3052, 3001, 2974, 2955, 1491, 1412 (Si-Th), 1329, 1264,
1224 (Si-CH), 1090 (Si-Th), 1053 (Si-Th), 991, 978, 854, 875, 725, 743, 655

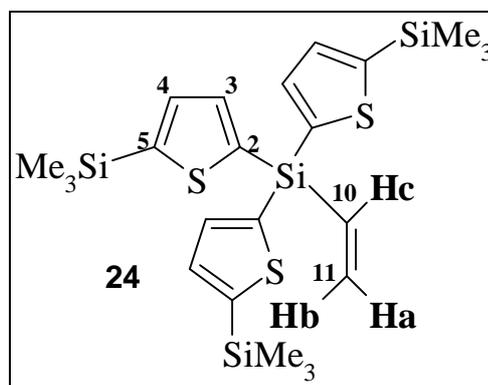
NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C et ²⁹Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.13. Synthèse du tris(5-triméthylsilyl-2-thiényl)vinylsilane [(Me₃SiT)₃SiVi]

Formule brute : C₂₃H₃₆S₃Si₄

Produit original

M = 521,06



A une solution de 0,311 g (1,02 mmol) de Th₃SiVi dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 3,38 mmoles (2,12 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,24 ml (3,06 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile incolore (Rdt brut : 91%, 0,486). Purification par chromatographie sur colonne (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 62 % (0,331 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,34 (s, 27H, (CH₃)₃Si) ; 5,98 (dd, 1H, Hb, ²J_{b-a gem} = 3,36, ³J_{b-c trans} = 19,83)

6,33 (dd, 1H, Ha, ²J_{a-b gem} = 3,36, ³J_{a-c cis} = 14,65),

6,66 (dd, 1H, Hc, ³J_{c-b trans} = 19,83, ³J_{c-a cis} = 14,65)

7,37 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,35)

7,50 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,35)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,1 (Si-CH₃) ; 134,2 (C₆) ; 135,1 (C₄) ; 137,1 (C₇) ; 138,2 (C₂) ; 140,7 (C₃) ; 148,4 (C₅)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-6,27 (SiMe₃) ; -33,44 (Si-Vi)

SM (EI) : m/e (%) : 520 (3, M), 493 (25, M-Vi), 421 (5, M-Vi-SiMe₂CH₂),
365 (100, M-TSiMe₃), 339 (20,2, M-TSiMe₃-C₂H₂)

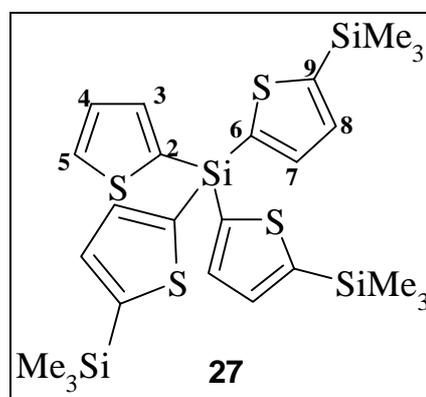
IR (NaCl, cm⁻¹) : 3100, 3065, 2998, 2974, 1484, 1410 (Si-Th), 1321, 1256,
1221 (Si-CH), 1086 (Si-Th), 1043 (Si-Th), 989, 987, 851, 871, 735, 713, 652

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

D) A partir de Th₄Si

3.4.14. Synthèse du tris(5-triméthylsilyl-2-thiényl)thiénylsilane [(Me₃SiT)₃SiTh]

Formule brute : C₂₅H₃₆S₄Si₄
Produit original
M = 577,17



A une solution de 0,361g (1 mmol) de Th₄Si dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 3,3 mmoles (2,1 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,62 ml (4,9 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile incolore (Rdt brut : 95%, 0,544g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 52 % (0,298 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,40 (s, 27H, CH₃-Si) ; 7,29 (dd, 1H, H₄, $^3\text{J}_{4-3} = 3,65$, $^3\text{J}_{4-5} = 4,58$)
7,42 (partie A du syst. AB, 3H, H₈, $^3\text{J} = 3,35$)
7,56 (dd, 1H, H₃, $^4\text{J}_{3-5} = 0,93$, $^3\text{J}_{3-4} = 3,65$)
7,61 (partie B du syst. AB, 3H, H₇, $^3\text{J} = 3,35$)
7,77 (dd, 2H, H₅, $^4\text{J}_{5-3} = 0,93$, $^3\text{J}_{5-4} = 4,58$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
0,2 (Si-CH₃) ; 128,4 (C₄) ; 133,0 (C₅) ; 135,2 (C₈) ; 138,4 (C₃) ; 139,1-139,2 (C₂-C₆)
139,3 (C₇) ; 148,7 (C₉)

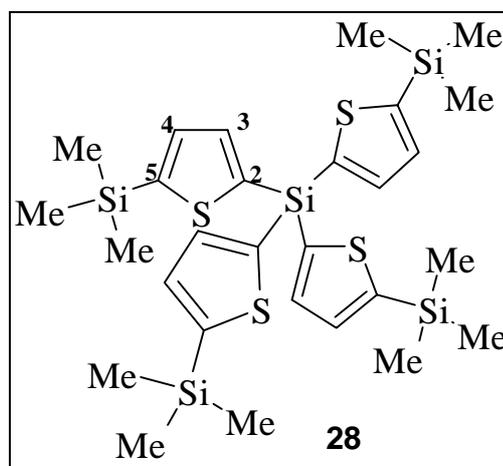
RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
-6,17 (SiMe₃) ; -36,00 (Si-Th)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3000, 2923, 2853, 1466, 1387 (Si-Th), 1300, 1211 (Si-CH),
1081 (Si-Th), 1003 (Si-Th), 979, 901, 814, 725

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.15. Synthèse du tétra(5-triméthylsilyl-2-thiényl)silane [(Me₃SiT)₄Si]

Formule brute : C₂₈H₄₄S₄Si₅
Produit original
M = 649,35



A une solution de 0,362g (1,01 mmoles) de Th₄Si dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 4,4 mmol (2,76 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,39 ml (5 mmol) de Me₃SiCl fraîchement distillé sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile incolore (Rdt brut : 80%, 0,518g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 63% (0,408 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,34 (s, 36H, CH₃-Si) ; 7,38 (partie A du syst. AB, 4H, H₄, $^3\text{J} = 3,35$)
7,57 (partie B du syst. AB, 4H, H₃, $^3\text{J} = 3,35$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
0,1 (Si-CH₃) ; 135,1 (C₄) ; 138,8 (C₂) ; 139,2 (C₃) ; 148,8 (C₅)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
- 6,17 (SiMe₃) ; -36,00 (Si-Th)

SM (FAB) : m/e (%) : 648 (14,4, M), 493 (100, M-TSiMe₃),
421 (81,6, M-TSiMe₃-SiMe₂CH₂), 349 (19, Me₃SiT-Si-Th₂)

SM (Haute résolution) : Masse calculée : 648,117052

Masse obtenue : 648,117231

IR (KBr, cm^{-1}) : 2995, 2900, 2853, 1431, 1371 (Si-Th), 1315, 1205 (Si-CH), 1077 (Si-Th), 998 (Si-Th), 961, 904, 803, 713

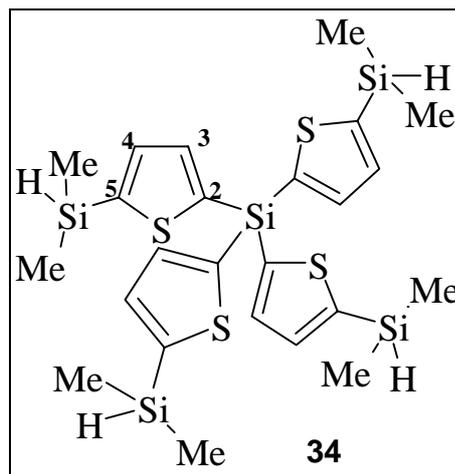
NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.4.16. Synthèse du tétra(5-diméthylsilyl-2-thiényl)silane [(Me₂SiHT)₄Si]

Formule brute : C₂₄H₃₆S₄Si₅

Produit original

M = 593,24



A une solution de 0,361 g (1 mmol) de Th₄Si dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 4,4 mmol (2,76 ml d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On laisse revenir à -50°C pendant 10 min. Puis 0,56 ml (5 mmol) de Me₂SiHCl sont ajoutés goutte à goutte à -78°C. La solution revient à TA et est agitée une nuit. Elle est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile incolore (Rdt brut : 74%, 0,438g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 58% (0,343 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,43 (d, 24H, CH₃-Si, $^3J_{\text{CH}_3\text{-Si-H}} = 3,65$) ; 4,61 (hept., 4H, H-Si, $^3J_{\text{H-Si-CH}_3} = 3,65$)

7,44 (partie A du syst. AB, 4H, H₄, $^3J = 3,35$)

7,59 (partie B du syst. AB, 4H, H₃, $^3J = 3,35$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)

-2,7 (Si-CH₃) ; 136,3 (C₄) ; 139,4 (C₃) ; 139,7 (C₂) ; 145,1 (C₅)

SM (FAB) : m/e (%) : 592 (12, M), 533 (7, M-SiMe₂), 451 (10,9, M-T-SiHMe₂),

393 (81,7, M-TSiMe₂-SiMe₂), 335 (100, M-TSiMe₂-SiMe₂-SiMe₂),

277 (47,2, M-TSiMe₂-SiMe₂-SiMe₂-SiMe₂)

IR (NaCl, cm^{-1}) : 3123 ,3050, 2972, 2130 (Si-H), 1483, 1419, 1276 (Si-CH₃), 1209, 1114, 1073 (Si-Th), 1001, 871, 846, 821, 780

NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

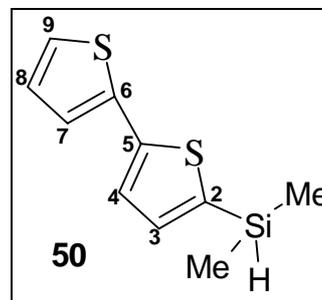
3.5. Allongement des branches conjuguées

3.5.1. Synthèse du 2-diméthylsilyl-bithiophène [(Th-T)-SiHMe₂]

Formule brute : C₁₀H₁₂S₂Si

Produit original

M = 224,42



A une solution de 0,166 g (1 mmol) de bithiophène dans 2,5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 0,63 ml (1 mmol (1 éq) d'une solution 1,6 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -20°C pendant 3 heures. Puis 0,11 ml de Me₂SiHCl (1 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile verte (Rdt brut : 40%, 0,09g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle : 98/2). Rendement : 23% (0,052 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
0,20 (d, 6H, CH₃-Si, ³J_{CH₃-Si-H} = 2,75) ; 4,69 (hept., 1H, H-Si, ³J_{H-Si-CH₃} = 2,75)
7,04 (dd, 1H, H₈, ³J₈₋₇ = 3,36, ³J₈₋₉ = 4,42) ; 7,20 (m, 2H, H₇-H₉)
7,22 (partie A du syst. AB, 1H, H₄, ³J = 3,56)
7,26 (partie B du syst. AB, 1H, H₃, ³J = 3,56)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)
-2,8 (Si-CH₃) ; 124,0 (C₇) ; 125,2 (C₉) ; 125,2 (C₄) ; 127,9 (C₈) ; 128,3 (C₂)
135,9 (C₃) ; 137,3 (C₆) ; 143,2 (C₅)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3052, 29-0, 2888, 2114 (Si-H), 1483, 1451, 1264 (Si-CH₃), 1204, 1082 (Si-Th), 1011, 783

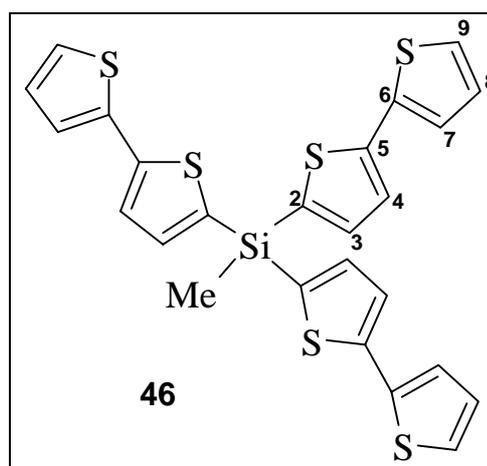
NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, et ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.5.2. Synthèse du tris(2-bithiényl)méthylsilane [(Th-T)₃SiMe]

Formule brute : C₂₅H₁₈S₆Si

Produit original

M = 538,89



A une solution de 1g (6 mmol) de bithiophène dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 4,5 ml (11,4 mmol (1,9 éq) d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -50°C pendant 30 min. Puis 0,24 ml de MeSiCl₃ (2 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile verte (Rdt brut : 42%, 0,452g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/éther : 95/5). Rendement : 25% (0,269g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

1,01 (s, 3H, CH₃-Si) ; 7,02 (dd, 3H, H₈, ³J_{8,7} = 3,36, ³J_{8,9} = 4,42)

7,19 (m, 3H, H₇) ; 7,24 (m, 3H, H₉) ; 7,28 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,50)

7,34 (partie B du syst AB, 3H, H₃, ³J = 3,50)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

0,3 (Si-CH₃) ; 124,1 (C₇) ; 124,6 (C₉) ; 125,1 (C₄) ; 127,9 (C₈) ; 135,6 (C₂)

136,5 (C₃) ; 137,2 (C₆) ; 143,5 (C₅)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-24,89 (Si-Me)

SM (FAB) : m/e (%) : 538 (100, M), 523 (57, M-Me), 357 (2,2, M-Me-(T-Th)), 330 (12, Th-T-T-Th), 207 (3, M-2(T-Th)), 193 (7, M-2(T-Th)-Me), 166 (7, T-Th)

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3092, 3051, 2936, 2841, 1633, 1490, 1430, 1425, 1210, 1119, 1085 (Si-Th), 990, 831, 813, 649, 761

Microanalyse :

	C	H	S	Si
Calculé	55,76	3,35	35,69	5,2
Trouvé	55,89	3,89	33,69	6,55

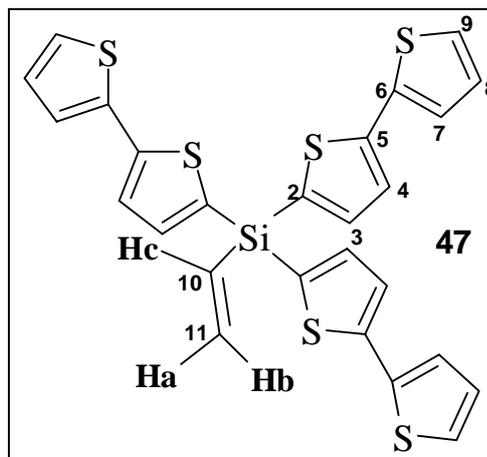
NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.5.3. Synthèse du tris(2-bithiényl)vinylsilane [(Th-T)₃SiVi]

Formule brute : C₂₆H₁₈S₆Si

Produit original

M = 550,87



A une solution de 1g (6 mmol) de bithiophène dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 2,6 ml (6,6 mmol (1,1 éq) d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -50°C pendant 10 min. Puis 0,25 ml de ViSiCl₃ (2 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile turquoise (Rdt brut : 60%, 0,66g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole). Rendement : 35% (0,385g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

6,10 (dd, 1H, H_b, ²J_{b-a gem} = 3,68, ³J_{b-c trans} = 19,68)

6,41 (dd, 1H, H_a, ³J_{a-b gem} = 3,68, ³J_{a-c cis} = 14,52)

6,67 (dd, 1H, H_c, ³J_{c-a cis} = 14,52, ³J_{c-b trans} = 19,68)

7,03 (dd, 3H, H₈, ³J₈₋₉ = 4,68, ⁴J₉₋₇ = 1,24)

7,23 (m, 3H, H₇) ; 7,24 (dd, 3H, H₉, ³J₉₋₈ = 4,7, ⁴J₉₋₇ = 1,24)

7,33 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,5)

7,39 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,50)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

124,5 (C₇) ; 125,0 (C₉) ; 125,3 (C₄) ; 128,0 (C₈) ; 131,9 (C₂) ; 132,6 (C₁₀) ; 137,3 (C₆)
38,5 (C₁₁) ; 139,2 (C₃) ; 145,5 (C₅)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-33,01 (Si-Vi)

SM (FAB) : m/e (%) : 550 (100, M), 523 (18,3, M-CH=CH₂), 384 (11,6, M-(T-Th))

IR (NaCl, cm⁻¹) : 3102, 3061, 2916, 2849, 1653, 1492, 1435, 1415, 1213, 1109,
1072 (Si-Th), 995, 834, 803, 699, 768

Microanalyse :

	C	H	S	Si
Calculé	56,7	3,3	34,9	5,1
Trouvé	56,9	3,2	34,7	5,3

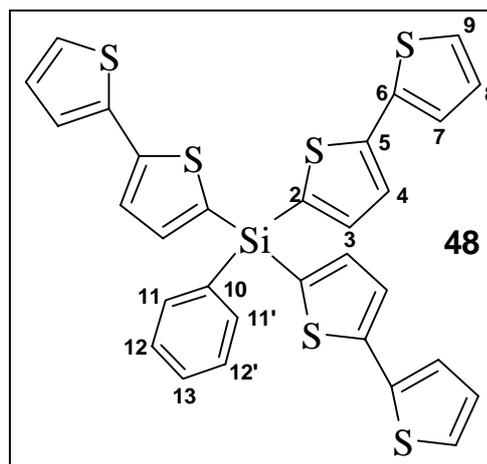
NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , ^{13}C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.5.4. Synthèse du tris(2-bithiényl)phénylsilane [(Th-T) $_3$ SiPh]

Formule brute : $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{S}_6\text{Si}$

Produit original

M = 600,96



A une solution de 1g (6 mmol) de bithiophène dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C , 2,64 ml (6,6 mmol (1,1 éq) d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -50°C pendant 7 heures. Puis 0,32 ml de PhSiCl_3 (2 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3×40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation, on obtient une huile verte (Rdt brut : 54%, 0,648g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/éther : 95/5). Rendement : 15% (0,18 g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

7,02 (dd, 3H, H₈, $^3\text{J}_{8-9} = 4,88$, $^3\text{J}_{8-7} = 3,66$) ; 7,22 (m, 3H, H₇)

7,24 (dd, 3H, H₉, $^3\text{J}_{9-8} = 4,88$, $^4\text{J}_{9-7} = 1,22$)

7,26 (partie A du système AB., 3H, H₄, $^3\text{J} = 3,53$)

7,30 (partie B du système AB., 3H, H₃, $^3\text{J} = 3,53$)

7,39 (m, 2H, H₁₂) ; 7,44 (m, 1H, H₁₃) ; 7,66 (m, 2H, H₁₁)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)

124,5 (C₇) ; 125,0 (C₉) ; 125,4 (C₄) ; 128,1 (C₈) ; 128,3 (C₁₂) ; 130,3 (C₁₃)

133,8 (C₂) ; 134,8 (C₁₀) ; 135,4 (C₁₁) ; 137,4 (C₆) ; 139,6 (C₃) ; 144,5 (C₅)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-29,82 (Si-Ph)

SM (EI) : m/e (%) : 600 (100, M), 523 (13, M-Ph), 330 (22,5, Th-T-T-Th),

300 (6,8), 133 (12)

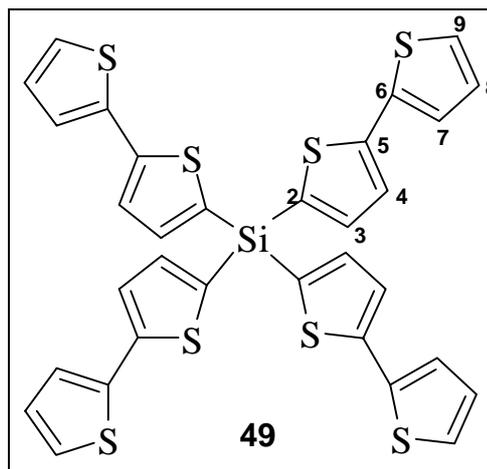
SM (Haute résolution, EI) : Masse calculée : 599,965860
Masse obtenue : 599,964579

IR (KBr, cm⁻¹) : 3102, 3061, 2916, 2849, 1653, 1492, 1435, 1415, 1213, 1109,
1072 (Si-Th), 995, 834, 803, 699, 768

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.5.5. Synthèse du tétrakis(2-bithiényl)silane [(Th-T)₄Si]

Formule brute : C₃₂H₂₀S₆Si
RN = 7898581
M = 689,11
F = 154,2°C



A une solution de 1,05 g (6,6 mmol) de phénylthiophène dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 2,6 ml (6,6 mmol (1,1 éq) d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -50°C pendant 10 min. Puis 0,23 ml de Si(OMe)₄ (1,65 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile bleue (Rdt brut : 15%, 0,165). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/éther : 98/2). On obtient un solide bleu. Rendement : 11% (0,121 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

7,05 (dd, 4H, H₈, ³J₈₋₇ = 3,83, ³J₈₋₉ = 4,93)
7,28 (dd, 4H, H₇, ³J₇₋₈ = 3,83, ⁴J₇₋₉ = 1,11)
7,30 (dd, 4H, H₉, ³J₉₋₈ = 4,93, ⁴J₉₋₇ = 1,11)
7,37 (partie A du syst. AB, 4H, H₄, ³J = 3,57)
7,47 (partie B du syst. AB, 4H, H₃, ³J = 3,57)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

124,4 (C₇) ; 125,0 (C₉) ; 125,3 (C₄) ; 128,0 (C₈) ; 133,8 (C₂) ; 137,0 (C₆) ; 138,0 (C₃)
144,7 (C₅)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-35,47

SM (FAB) : m/e (%) : 688 (52,8, M), 523 (100, M-T-Th), 359 (13,8, M-(T-Th)-(T-Th)), 330 (14,7, Th-T-T-Th)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3092, 3056, 2841, 1643, 1481, 1445, 1407, 1224, 1112, 1077 (Si-Th), 990, 844, 813, 691, 773

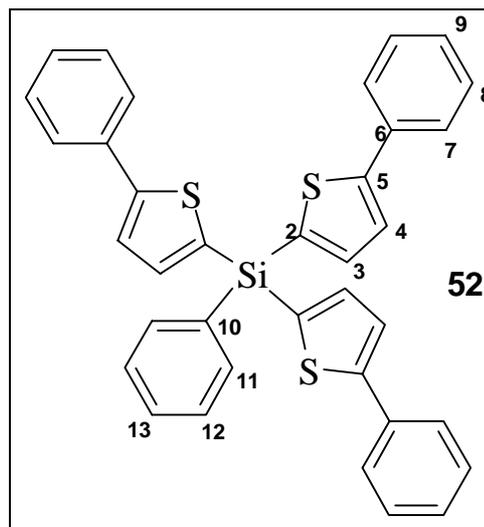
NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.5.6. Synthèse du tris(2-phénylthiényl)phénylsilane [(Ph-T)₃SiPh]

Formule brute : C₃₆H₂₆S₃Si

Produit original

M = 582,89



A une solution de 0,485g (3,03 mmol) de phénylthiophène dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,33 ml (3,33 mmol (1,1 éq) d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à 0°C pendant 1 heure. Puis 0,16 ml de PhSiCl₃ (1 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à 0°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile violette (Rdt brut : 98%, 0,570g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle : 98/2). Rendement : 35 % (0,204 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

7,25-7,41 (m, 11H, Ph) ; 7,42 (partie A du syst AB, 3H, H₄, ³J = 3, 52)

7,43 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,52) ; 7,47 (m, 1H, H₁₃)

7,64 (m, 6H, Ph, 6H) ; 7,81 (dd, 2H, H₁₁)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

124,6 (C_{Ph}) ; 126,2 (C_{Ph}) ; 128,0 (C₄) ; 128,1 (C₁₂) ; 128,9 (C_{Ph}) ; 130,7 (C₁₃)

134,1 (C₂) ; 134,4 (C₆₀) ; 134,6 (C₁₁) ; 138,0 (C₆) ; 138,3 (C₃) ; 152,1 (C₅)

IR (KBr, cm⁻¹) : 3053, 3038, 1600, 1521, 1481, 1423, 1213, 1188, 1085 (Si-Th), 1008, 951, 812, 751, 681, 636.

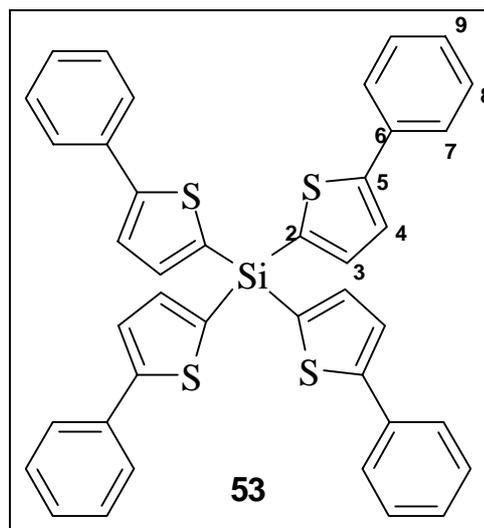
3.5.7. Synthèse du tétrakis(2-phénylthiényl)silane [(Ph-T)₄Si]

Formule brute : C₄₀H₂₈S₄Si

Produit original

M = 665,01

F = 150°C



A une solution de 0,641 g (4 mmol) de phénylthiophène dans 5 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 1,76 ml (4,4 mmol (1,1 éq) d'une solution 2,5 M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à 0°C pendant 1 heure. Puis 0,16 ml de Si(OMe)₄ (1 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à 0°C et on agite une nuit à TA. La solution est hydrolysée dans l'eau glacée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 × 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile violette (Rdt brut : 75%, 0,499g). Purification par chromatographie sur colonne. (Eluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle : 98/2). Rendement : 40% (0,266 g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

7,28-7,41 (m, 12H, Ph) ; 7,47 (partie A du syst AB, 4H, H₄, ³J = 3,65)

7,54 (partie B du syst. AB, 4H, H₃, ³J = 3,57) ; 7,66 (m, 8H, Ph)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

124,7 (C_{Ph}) ; 126,3 (C_{Ph}) ; 128,8 (C₄) ; 129 (C_{Ph}) ; 132,5 (C₂) ; 134,0 (C₆) ; 139,6 (C₃)
152,7 (C₅)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-35,04

SM (FAB) : m/e (%) : 664 (52,8, M), 505 (100, M-(T-Ph)), 363 (21 M), 331 (11),
318 (27, M-(T-Ph)₂), 289 (11), 252 (11), 239 (11), 219 (11), 215 (13)

SM (Haute résolution, FAB) : Masse calculée : 664,084317

Masse obtenue : 664,082777

IR (KBr, cm⁻¹) : 3051, 3046, 1596, 1524, 1487, 1431, 1228, 1197, 1083 (Si-Th),
1005, 953, 802, 756, 688, 642.

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.6. Polarisation des branches conjuguées

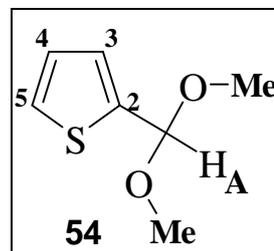
3.6.1. Synthèse du 2-carbaldéhydediméthylacétalthiophène [ThCH(OMe)₂]

Formule brute : C₇H₁₀S₂O₂

RN = 5370-67-2

M = 158,22

Eb₂₀ = 120°C



A une solution de 2,6 ml (0,028 mol) de thiophène carboxaldéhyde dans 64 ml (0,58 mol) d'orthoformiate de triméthyle, on ajoute environ 100 mg d'acide paratoluènesulfonique (APTS) par petites portions. Au bout de quelques heures, on neutralise la solution en ajoutant du Na₂CO₃ solide. Après filtration, on élimine la plus grande partie d'orthoformiate de triméthyle à l'évaporateur rotatif. Après distillation (Eb₂₀ = 120°C), on obtient 3,5 g d'une huile incolore. Rendement = 80%.

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

3,34 (s, 6H, O-CH₃) ; 5,63 (d, 1H, H_A, ⁵J_{A-5} = 0,90) ; 6,99 (dd, 1H, H₄, ³J₄₋₃ = 3,68, ³J₄₋₅ = 4,88)

7,07 (ddd, 1H, H₃, ⁴J₃₋₅ = 1,30, ³J₃₋₄ = 3,68, ⁵J_{5-A} = 0,90)

7,28 (dd, 1H, H₅, ³J₅₋₄ = 4,88, ⁴J₅₋₃ = 1,30)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)

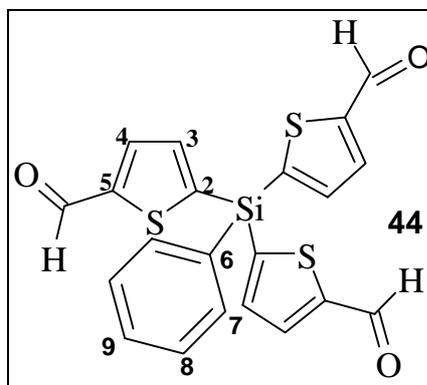
52,5 (CH₃-O) ; 100,1 (CH) ; 125,5 (C₄) ; 125,7 (C₅) ; 126,7 (C₃) ; 141,5 (C₂)

3.6.2. Synthèse du tris(5-formyl-2-thiényl)phénylsilane [(HCOT)₃SiPh]

Formule brute : C₂₁H₁₄S₃SiO₃

Produit original

M = 438,61



A une solution de 1,44 g (9,1 mmoles) de 2-carbaldéhydediméthylacétalthiophène [ThCH(OMe)₂] dans 6 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 3,64 ml (9,1 mmol d'une solution 2,5M dans l'hexane) de butyllithium. On l'agite à -50°C pendant 10 min. Puis 0,49 ml de PhSiCl₃ (3,04 mmoles) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à

TA. La solution est hydrolysée avec une solution acide (HCl, pH = 3-4). La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 x 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl. Après séchage sur MgSO₄ et évaporation, on obtient une huile jaune. Purification par chromatographie sur colonne (éluant : éther de pétrole/éther : 90/10). Rendement : 30% (0,399g).

RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
 7,39 (partie A du syst. AB, 3H, H₄, ³J = 3,60) ; 7,46 (m, 3H, H₈-H₈-H₉)
 7,57 (m, 2H, H₇-H₇) ; 7,85 (partie B du syst. AB, 3H, H₃, ³J = 3,60)
 9,98 (s, 3H, H-C=O)

RMN ¹³C 69,3MHz : δ (ppm)
 128,4 (C₈) ; 130,9 (C₉) ; 131,9 (C₆) ; 135,0 (C₇) ; 136,5 (C₃) ; 137,9 (C₄) ; 144,9 (C₂)
 149,8 (C₅) ; 182,5 (C=O)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)
 -21,6 (Si-Ph)

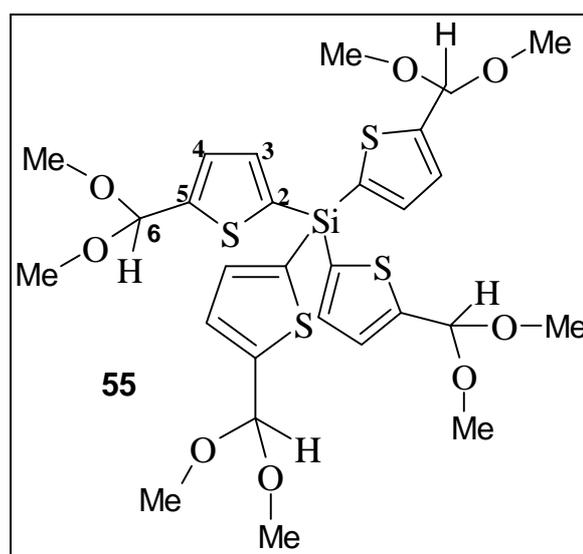
SM (FAB) : m/e (%) : 439 (100, M+H), 361 (8, M+H-Ph), 327 (36, 4, M-TCHO)

SM (Haute résolution, FAB) : Masse calculée : 438,993622
 Masse obtenue : 438,995263

NB : les attributions des signaux de RMN ¹H, et ¹³C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.6.3. Synthèse du tétrakis(5-carbaldéhydediméthylacétal-2-thiényl)silane [(HCOT)₄Si]

Formule brute : C₂₈H₃₆S₄SiO₈
 Produit original
 M = 656,91



A une solution de 1,58 g (10 mmoles) de 2-carbaldéhydediméthylacétalthiophène [ThCH(OMe)₂] dans 6 ml de THF, on ajoute goutte à goutte à -78°C, 4 ml (10 mmol d'une solution 2,5M dans l'hexane) de butyllithium. On agite à -50°C pendant 10 min. Puis 0,37 ml de Si(OMe)₄ (2,5 mmoles) sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et on agite une nuit à TA. La

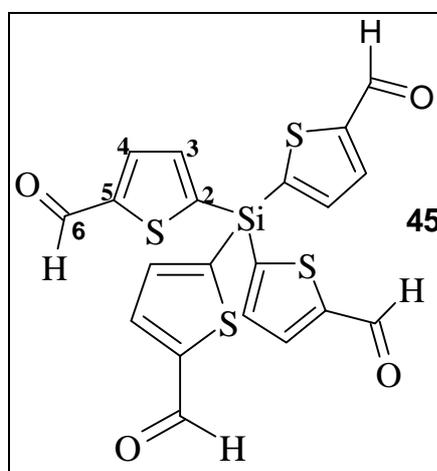
solution est hydrolysée avec une solution de NH_4Cl saturée. La phase aqueuse est extraite à l'éther diéthylique (3 x 40 ml) et les phases organiques sont lavées à l'eau, puis avec une solution saturée de NaCl . Après séchage sur MgSO_4 et évaporation, on obtient un solide jaune qui est pur en RMN ^1H et qui est instable, il est utilisé sans purification. Rendement = 91% (1,5g).

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
 3,37 (s, 24H, OMe) ; 5,67 (s, 4H, CH) ; 7,19 (partie A du syst. AB, 4H, H_4 , $^3\text{J} = 3,44$)
 7,38 (partie B du syst. AB, 4H, H_3 , $^3\text{J} = 3,44$)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
 52,7 (Me-O) ; 100 (CH) ; 126,9 (C_4) ; 127,1 (C_5) ; 138,3 (C_3) ; 138,7 (C_2)

3.6.4. Synthèse du tétrakis(5-formyl-2-thiényl)silane[(HCOT) $_4$ Si]

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_4\text{SiO}_4$
 Produit original
 M = 472,64



A une solution de 1,5 g tétrakis(5-carbaldéhydediméthylacétal-2-thiényl)silane $[(\text{OMe})_2\text{CHTh}]_4\text{Si}$ dans CH_2Cl_2 , on ajoute environ 100 mg d'APTS et on agite une nuit à TA. On filtre le précipité obtenu et on rince à l'eau distillée. On obtient 0,59 g d'aldéhyde dont la pureté est contrôlée par RMN ^1H . Rendement = 50%.

RMN ^1H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))
 7,59 (partie A du syst. AB, 4H, H_4 , $^3\text{J} = 3,65$)
 7,91 (partie B du syst. AB, 4H, H_3 , $^3\text{J} = 3,65$)
 10,03 (s, 4H, H-C=O)

RMN ^{13}C 69,3MHz : δ (ppm)
 136,5 (C_3) ; 139,5 (C_4) ; 139,8 (C_2) ; 151,4 (C_5) ; 182,4 (C=O)

RMN ^{29}Si 39,8 MHz : δ (ppm)
 -32,5 (Si-Th)

SM (FAB) : m/e (%) : 473 (12, M+H), 365 (43,1), 361 (15, M-TCHO),
 333 (100, M-TCHO-CHO)

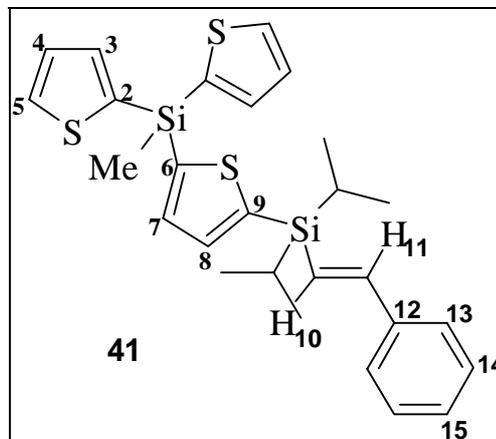
NB : les attributions des signaux de RMN ^1H , et ^{13}C ont été réalisées au moyen de corrélations proton/proton, proton/carbone et proton/silicium.

3.6.5. Synthèse du 2-[méthylbis(2-thiényl)silyl]-5-thiénylène[2-phényl-1-éthylényl]diisopropylsilane [iPr₂(PhCH=CH)SiT)(Th₂) SiMe]

Formule brute : C₂₇H₃₂S₃Si₂

Produit original

M = 508,92



RMN ¹H 250 MHz : δ (ppm) (multiplicité, intégration, attribution, J (Hz))

0,97 (s, 3H, CH₃-Si) ; 1,08 (d, 12H, CH₃-CH, J = 7,5

6,88 (d, 1H, H₁₀ ou H₁₁, J = 16,40) ; 7,02 (d, 1H, H₁₀ ou H₁₁, J = 16,40)

7,24 (dd, 2H, H₄, J₄₋₃ = 3,35, J₄₋₅ = 4,9),

7,4 (partie A du syst. AB, 1H, H₈ ou H₉, J = 3,2) ; 7,41-7,47 (m, 7H, H₃ + H_{Ph})

7,49 (partie B du syst. AB, 1H, H₈ ou H₉, J = 3,2)

7,71 (dd, 2H, H₅, J₅₋₃ = 0,9, J₅₋₄ = 4,9)

RMN ²⁹Si 39,8 MHz : δ (ppm)

-4,87 (Si-CH) ; -24,55 (Si-Me)

3.7. Méthodes de couplages

3.7.1. Synthèse des catalyseurs

3.7.1.1. Synthèse du Pd(PPh₃)₄

Dans un tricol de 250 ml, on porte à 120°C, une solution contenant 1g de PdCl₂ (5,6 mmol) et 7,4 g (28,2 mmol) de triphénylphosphine (PPh₃) dans 60 ml de DMSO sec. On agite 3 heures. La solution revient ensuite à température ambiante et on ajoute au moyen d'une ampoule à brome, une solution contenant 1,13 g d'hydrazine (22,6 mmol de N₂H₄, H₂O) dans 20 ml de DMSO sec, en refroidissant le ballon dans l'eau. La solution devient alors jaune clair et il se forme un précipité qui est filtré sous atmosphère inerte. On obtient une poudre vert-jaune qu'on rince avec 10 ml d'éther diéthylique anhydre et 10 ml d'éthanol absolu. La poudre vert-jaune est ensuite séchée sous le vide de la pompe à palettes pour une journée. Il faut protéger le ballon avec un papier aluminium car le catalyseur est très sensible à la lumière. Rendement = 94 %

3.7.1.2. Synthèse du NiCl₂(PPh₃)₂

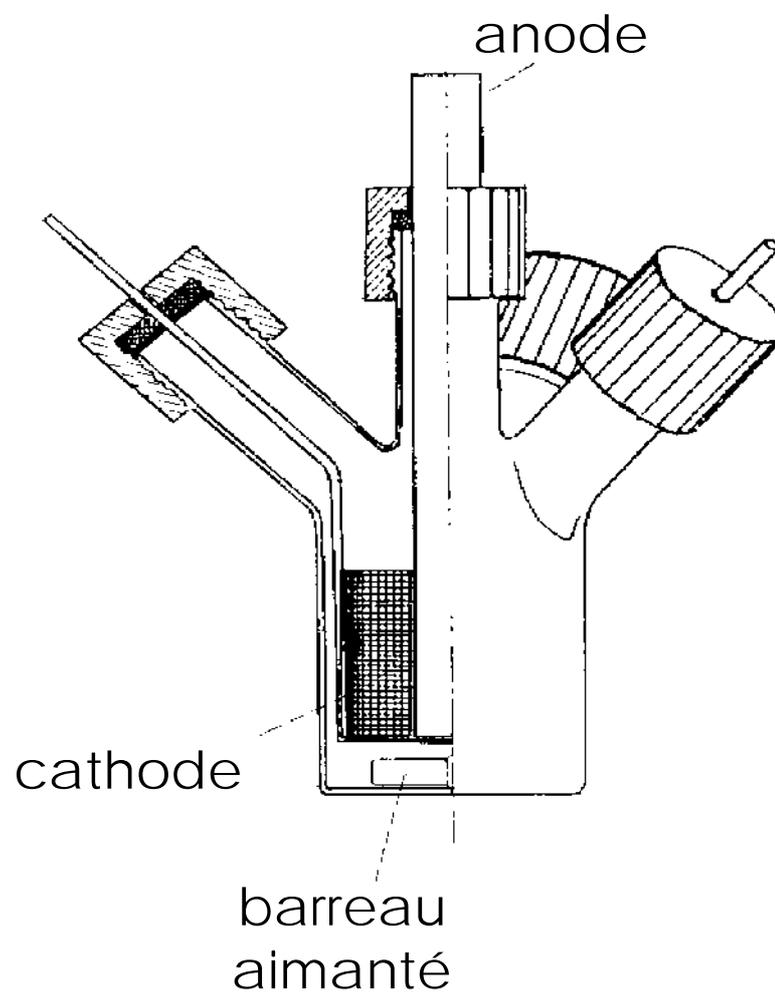
A une solution bien agitée de 4,76 g (20 mmol) de NiCl₂·6H₂O dans 100 ml de n-butanol, on ajoute une solution de 10,5 g (40 mmol) de triphénylphosphine PPh₃ dans 100 ml de n-butanol. Le mélange est porté à reflux pendant une heure sous atmosphère d'azote jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Cette solution est ensuite concentrée sous le vide de la pompe à palettes jusqu'à un volume d'environ 100 ml. On refroidit et on filtre. Les cristaux pourpres ou violet foncé obtenus sont rincés avec de l'éther et séchés sous vide. Rendement = 80%.

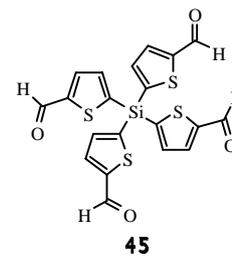
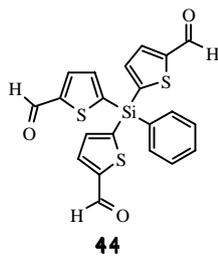
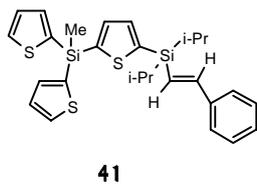
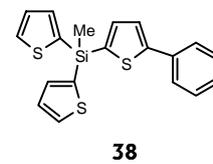
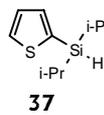
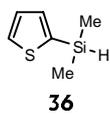
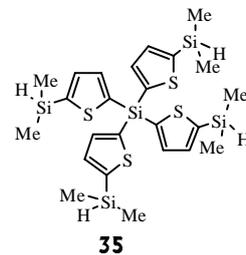
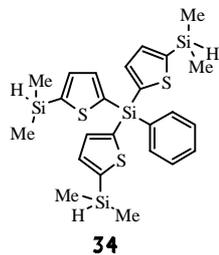
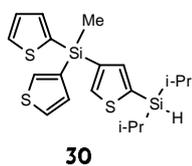
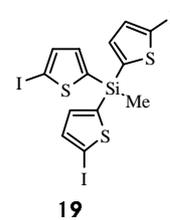
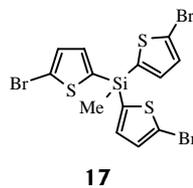
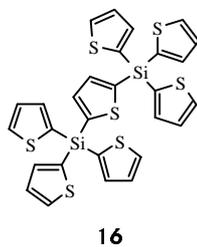
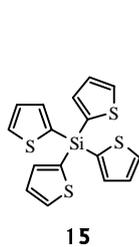
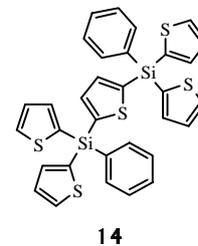
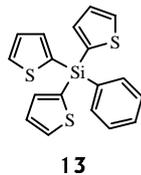
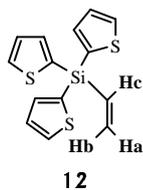
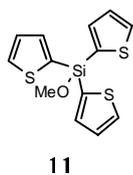
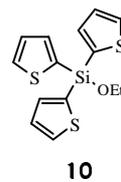
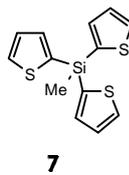
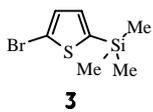
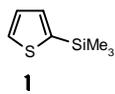
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

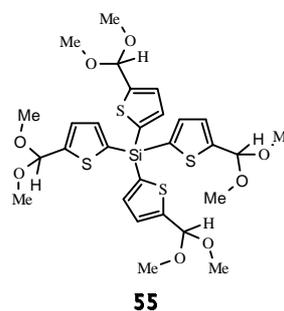
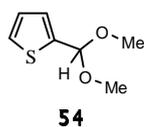
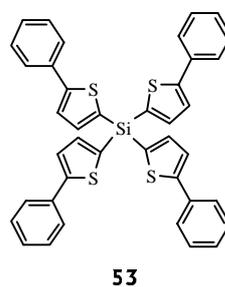
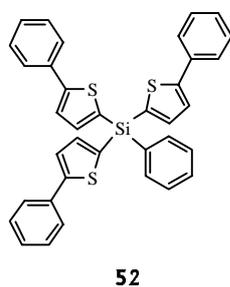
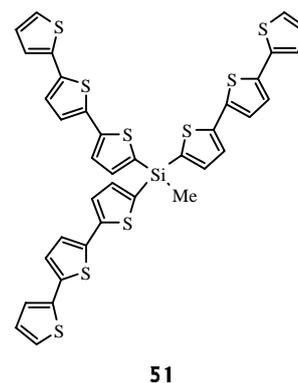
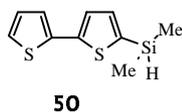
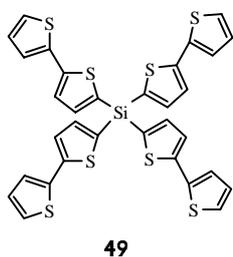
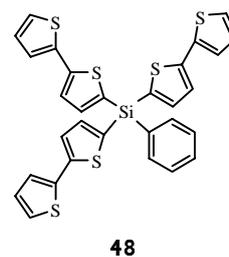
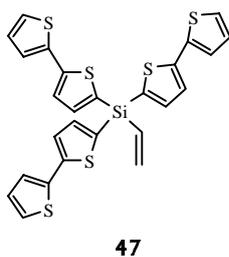
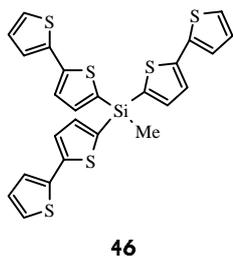
-
- 1 D. Deffieux, *Thèse Université Bordeaux I*, **1993**, n° 947.
 - 2 D. Deffieux, D. Bonafoux, M. Bordeau, C. Biran, J. Dunoguès, *Organometallics*, **1996**, 15, 2041.
 - 3 E. Lukevics, Z. V. Belyakova, M. G. Pomerantseva, M. G. Voronkov, *Organometal. Chem. Rev.*, **1977**, 5, 1.
 - 4 J. Nakayama, J-S. Lin, *Tetrahedron Lett.* , 1997, 38, 34, 6043-6046

ANNEXES

Schéma de la cellule monocompartiment (Anode consommable)







Résumé

Les nouvelles technologies liées au transport de l'information par des photons (optoélectronique) connaissent un essor considérable. Elles nécessitent, en particulier, l'élaboration de nouveaux matériaux possédant des propriétés élevées en optique non linéaire (ONL). Dans ce cadre, nous avons synthétisé de nouvelles molécules thiophéniques conjuguées et polarisées à symétrie tri- et tétragonale autour d'un atome de silicium central servant d'espaceur et amenant la transparence nécessaire aux applications potentielles en ONL (compromis activité/transparence). Ces synthèses, difficiles à réaliser par voie électrochimique, ont été menées avec succès par diverses voies chimiques (lithienne, magnésienne). La stratégie convergente d'extension de la conjugaison et de la polarisation a été préférée à la stratégie divergente (extension des branches déjà greffées).

Abstract

New technologies linked to the transport of information by electrons (optoelectronic) know a notable expansion. They especially need the elaboration of new materials with high non linear optic properties (NLO). In that aim, new thiophenic conjugated and polarised molecules were synthesized, possessing a tri- and tetragonal symmetry around a central silicium spacer in order to get a required level of transparency for potential applications in NLO (compromise activity/transparency). Those synthesis, which have been difficult to realise by electrochemical ways, have been successfully achieved by various chemical ways. Convergent strategies for conjugation and polarisation extensions have been preferred to divergent ones (extension of yet engrafted branches).