

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



Préparée à l'école doctorale : Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Ingénieur de
DAKAR (ED-PCSTUI)

Faculté des Sciences et Techniques, Laboratoire chimie organique du fluor

Année : 2017

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Moléculaire

Option : **Organique**

Présentée par : **Djiby FAYE**

Titre :

« Synthèse et caractérisation de complexes bimétalliques du zinc et leurs applications en catalyse de polymérisation de la DL-lactone »

Soutenue le 05 Aout 2017 à Dakar, devant le jury composé de :

- Présidente :** Mme Moussoukhoye Sissokho DIOP, Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
- Rapporteurs :** M. Mamadou SIDIBE, Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Abdoulaye GASSAMA, Professeur, Université Assane Seck de Ziguinchor
M. Ousmane DIOUF, Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
- Examineurs :** M. Jean-Luc RENAUD, Professeur, ENSICAEN
M. Mbaye Diagne MBAYE, Maître de Conférences, Université Assane Seck de Ziguinchor
- Directeur de thèse :** M. Samba DIENG, Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

mon père, feu Ousseynou FAYE que la terre de Sanghé lui soit légère et que le TOUT PUISSANT ALLAH l'accueille dans son paradis.

mon frère, feu Petit FAYE.

ma mère Seynabou DIOUF pour son affection et son engagement pour ma réussite.

ma femme Aminata CISS et à mes enfants (Maman, Khalifa et Papa).

mes frères Ibou, Daouda, Pape, Sidy, Assane, notre unique sœur Ouly.

mon oncle Hyacinthe SENE et à sa femme Anna CISS.

mes amis Cheikh LAME, et Ababacar DIEYE.

tous mes amis d'enfance de Lyndiane Jardin et de Birbirane.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'école doctorale Physique, Chimie, Science de la Terre, de l'Univers et de l'Ingénieur de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar au laboratoire de chimie organique du Fluor (LCOF) et à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de CAEN (ENSICAEN) au Laboratoire de Chimie Moléculaire Thio-organique (LCMT) de l'Université de CAEN Basse-Normandie.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Samba Yandé DIENG de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour avoir dirigé cette thèse. Merci pour tous les conseils avisés que vous m'avez prodigués au cours de ces années.

Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Jean – Luc RENAUD de l'Université de CAEN Basse-Normandie pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire et pour avoir suivi avec attention la progression de ce travail. Je le remercie également pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier le Professeur Mme Moussoukhoye Sissokho DIOP à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce Jury.

Monsieur Mamadou SIDIBE, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Monsieur Abdoulaye GASSAMA, Professeur à l'Université Assane SECK de Ziguinchor et Monsieur Ousmane DIOUF, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je leur adresse mes respectueux remerciements et tiens également à leur signifier ma gratitude pour leurs précieux commentaires.

Il m'est donné l'occasion ici, de remercier vivement Dr Mbaye Diagne MBAYE, Maître de Conférences à l'université Assane SECK de Ziguinchor pour m'avoir mis en rapport avec Jean-Luc RENAUD et de ne cesser de me motiver grâce à ses conseils.

Mes remerciements reviennent au Professeur Annie Claude Gaumont Directrice du laboratoire LCMT-Ensicaen.

J'exprime ma sincère gratitude à Dr. Sylvain GUALLARD, Maître de Conférences à l'Université de CAEN Basse-Normandie pour son soutien et sa disponibilité.

Je remercie très sincèrement Renaud, Delphine et Adèle, pour leur gentillesse et leur disponibilité, mais aussi pour m'avoir surtout aidé dans les manipulations.

Je remercie également les autres membres du groupe Solenne, Thu, Elodie et Margaux.

Je tiens à remercier vivement Jean François LOHIER de l'université de CAEN Basse-Normandie pour les mesures RX.

Je témoigne toute ma gratitude à Monsieur Remi pour les mesures en RMN et à Carine de la spectrométrie de masse, ainsi qu'au Professeur Christophe THOMAS pour les échantillons en GPC.

Je remercie tous les autres membres du LCMT pour leur soutien.

Je remercie aussi monsieur Alioune DIOUF Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar pour sa disponibilité et ses encouragements.

Je remercie également Djibril DIOUF et Omar SANE Doctorant au laboratoire de chimie organique du Fluor (**LCOF**) pour leur disponibilité et leur soutien.

Je remercie également tous les autres membres du Laboratoire de Chimie de Coordination Organique (**LCCO**) pour leur soutien.

Je remercie énormément mes parents, pour leurs encouragements et leurs prières, merci à mon oncle Hyacinthe SENE pour m'avoir soutenu pendant mes études, merci à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.

Et enfin j'exprime ma sincère gratitude à mon oncle Daouda THIAO pour son soutien.

LISTE DES ABREVIATIONS

AcO : acétate	Py : Pyrrole
AcOEt : acétate d'éthyle	RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
Ar : Aryle	ROP : polymérisation par ouverture de cycle
bdaip : 2,6-Bis { <i>N</i> -[2-(diméthylamino)éthyl]- iminométhyl}-4-méthylphénol)	TA : température ambiante
BDI : β -dikeptiminate	t-But : tert-butyle
BnOH : Benzénol	TFA : trifluoroacétique
Cat. : Catalyseur	THF : tétrahydrofurane
CCM : Chromatographie sur couche mince	t : triplet
Conv : Conversion	v : Vibration de valence
DMF : Diméthylformamide	δ : Déplacement chimique
1,2-DCE : 1,2-dichloroéthane	s : singulet
d : doublet	
Et ₂ NH : Diéthylamine	
Et : éthyle	
EtOH: Ethanol	
ESI : ionisation par electrospray	
GPC : chromatographie par perméation de gel	
IR : Infrarouge	
LiAlH ₄ : Tétrahydroaluminure de lithium	
LA : Lactide	
MeOH : Méthanol	
Mn : masse molaire moyenne en nombre	
Mw : masse molaire moyenne en masse	
m : multiplet	
n-BuLi : n-butyllithium	
NaOMe : méthanolate de sodium	
NH ₄ PF ₆ : Ammonium Hexafluorophosphate	
PDI : indice de polymolécularité	
PhMe : Toluène	
P _f : Point de fusion	
PLA : Polylactide	

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : structure des composés X-14547A et calcimycine	17
Figure 2 : ligand 2,6-bis { <i>N</i> -[2-(diméthylamino)éthyl]iminométhyl} -4-méthylphénol	22
Figure 3 : les ligands phénolates	23
Figure 4 : structures des ligands H ₃ L, H ₂ L et H ₃ L'	25
Figure 5 : différents stéréo-isomères du lactide	26
Figure 6 : tacticités possibles pour les PLA	27
Figure 7 : polylactide.....	28
Figure 8 : octanoate d'étain.....	34
Figure 9 : Zn(DMH) ₂	35
Figure 10 : structures des complexes 2 et 4	37
Figure 11 : complexes binucléaires actifs en ROP.....	38
Figure 12 : structures des complexes de zinc et de cobalt	41
Figure 13 : structures des ligands	50
Figure 14 : structure de A02.....	51
Figure 15: structure des complexes.....	54
Figure 16 : spectre RMN ¹ H du composé A01.....	58
Figure 17 : spectre RMN ¹ H du composé A.03.....	59
Figure 18 : spectre IR du ligand L ¹	61
Figure 19 : spectre RMN ¹ H du ligand L ¹ dans du CDCl ₃	61
Figure 20 : spectre RMN ¹³ C du ligand L ¹ dans du CDCl ₃	62
Figure 21 : spectre de masse du ligand L ¹	62
Figure 22 : spectre IR du ligand L ⁴	64
Figure 23 : spectre RMN ¹ H du ligand L ⁴ dans du CDCl ₃	65
Figure 24 : spectre RMN ¹³ C du ligand L ⁴ dans du CDCl ₃	65
Figure 25 : spectre de masse du ligand L ⁴	66

Figure 26 : spectre RMN ^1H du complexe C_1 dans du CDCl_3	67
Figure 27 : spectre RMN ^{13}C du complexe C_1 dans du CDCl_3	68
Figure 28 : spectre de masse du complexe C_1	68
Figure 29 : structures cristallines des complexes C_2 et C_1	69
Figure 30 : spectre IR du complexe C_5	70
Figure 31 : spectre RMN ^1H du complexe C_5	71
Figure 32 : structures cristallines du complexes C_5	71
Figure 33 : spectre IR du complexe C_7	73
Figure 34 : spectre RMN ^1H du complexe C_7	73
Figure 35 : structures cristallines des complexes C_8 et C_9	74
Figure 36 : structures des ligands L0_1 , L0_2 , L0_3	78
Figure 37 : structure des composés synthétisés	85
Figure 38 : spectre RMN ^1H de 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans du CDCl_3	86
Figure 39 : spectre RMN ^{13}C de 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans du CDCl_3	87
Figure 40 : spectre RMN ^1H du ligand L0_1 dans du CDCl_3	88
Figure 41 : spectre RMN ^{13}C du ligand L0_1 dans du CDCl_3	88
Figure 42 : spectre RMN ^1H du ligand L0_2 dans du CDCl_3	89
Figure 43 : spectre RMN ^{13}C du ligand L0_2 dans du CDCl_3	90
Figure 44 : spectre RMN ^1H du ligand L0_3 dans du CDCl_3	91
Figure 45 : spectre RMN ^{13}C du ligand L0_3 dans du CDCl_3	91
Figure 46 : spectre RMN ^1H du complexe $(\text{L0}_1)\text{Zn}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2$	92
Figure 47 : Structure cristalline du complexe $(\text{L0}_1)\text{Zn}_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}_2$	93
Figure 48 : spectre RMN ^1H du composé 1a dans CDCl_3	94
Figure 49 : spectre RMN ^1H du composé 1c dans CDCl_3	95
Figure 50 : spectre RMN ^{13}C du composé 1c dans CDCl_3	95
Figure 51 : spectre IR du composé 2a	97

Figure 52 : spectre RMN ^1H du composé 2a dans CDCl_3	97
Figure 53 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2a dans CDCl_3	98
Figure 54 : spectre de masse du composé 2a	98
Figure 55 : spectre IR du composé 2c	99
Figure 56 : spectre RMN ^1H du composé 2c dans du CDCl_3	100
Figure 57 : spectre RMN ^{13}C du composé 2c dans du CDCl_3	100
Figure 58 : spectre de masse du composé 2c	101
Figure 59 : spectre IR du composé 2b.....	102
Figure 60 : spectre RMN ^1H du composé 2b dans CDCl_3	102
Figure 61 : spectre RMN ^1H du composé 2b dans CDCl_3	103
Figure 62 : spectre de masse du composé 2b	103
Figure 63 : spectre RMN ^1H du composé 2f dans CDCl_3	105
Figure 64 : spectre RMN ^1H des composés 3f et 4' dans CDCl_3	106
Figure 65 : spectre RMN ^1H du composé 3g dans CDCl_3	107
Figure 66 : spectre RMN DEPT du composé 3g dans CDCl_3	108
Figure 67 : structure cristalline du composé 3g	108
Figure 68 : chromatogramme CPV du lactide commercial [1]	112
Figure 69 : spectre RMN ^1H du lactide commercial	113
Figure 70 : purification du lactide par sublimation.....	113
Figure 71 : complexes utilisés en polymérisation ROP	114
Figure 72 : spectre RMN ^1H du polymère obtenu avec l'initiateur C2.....	117
Figure 73 : spectre RMN ^1H du polymère obtenu avec l'initiateur L2C5 (C5).....	118
Figure 74 : GPC du PLA obtenu avec l'initiateur C2 dans le THF	119
Figure 75 : GPC du PLA obtenu avec l'initiateur C5 dans le THF	120

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1 : réaction de polymérisation par ouverture de cycle de lactide	14
Schéma 2 : acylation en deux étapes de composés aromatiques et hétéroaromatiques riches en électrons	17
Schéma 3 : acylation de pyrrole et de N-méthylpyrrole avec le tétrafluoroborate-1,3-Benzoxatholium	18
Schéma 4 : synthèse de 2-acylpyrroles	18
Schéma 5 : acylation de pyrroles catalysés par le palladium	18
Schéma 6 : Procédures rapportées pour la synthèse de diacylpyrroles	19
Schéma 7 : diacylation de Pyrrole avec le tétrafluoroborate-1,3-Benzoxatholium	19
Schéma 8 : protection par transformation en acétal cyclique de la fonction aldéhyde	20
Schéma 9 : protection par condensation avec du cyanoacétate d'éthyle de la fonction aldéhyde suivie d'une déprotection	20
Schéma 10 : synthèse de dérivés de 2- benzoylpyrrole via C-H fonctionnalisation adjacent à l'azote du pyrrole	21
Schéma 11 : synthèse des ligands HL et HL'	23
Schéma 12 : synthèse de Ligands Heterodentates amines et imines de type pince.	24
Schéma 13 : synthèse des ligands CO ₂ EtH ₃ L1 et CO ₂ EtHL2.....	25
Schéma 14 : synthèse du ligand H ₂ L.....	25
Schéma 15 : méthode de synthèse du PLA	29
Schéma 16 : schéma général d'une polymérisation par ouverture de cycle.....	29
Schéma 17 : réaction de redistribution	30
Schéma 18 : mécanisme de polymérisation cationique du lactide	31
Schéma 19 : mécanisme d'amorçage anionique du lactide.....	32
Schéma 20 : mécanisme de coordination insertion	32
Schéma 21 : mécanisme de polymérisation du lactide amorcée par Al(OiPr) ₃	33
Schéma 22 : structures des complexes utilisés comme initiateur.....	36

Schéma 23 : ROP de L-lactide initié par les complexes 19 et 20 dans le toluène	37
Schéma 24 : polymérisation de Lactide contrôlée catalysée par les complexes Bis (imino) pyridine fer Bis (alcoxyde)	40
Schéma 25 : structures des complexes 27, 28, 29, 30, 31, 32.	42
Schéma 26 : polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de rac-lactide	43
Schéma 27 : synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01)	51
Schéma 28 : synthèse de 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldehyde (A03).....	52
Schéma 29 : Mécanisme proposé pour la synthèse de A03 :	52
Schéma 30 : synthèse des ligands imines L^1, L^2, L^3	53
Schéma 31 : synthèse des ligands L^4, L^5, L^6	53
Schéma 32 : synthèse des complexes C_1, C_2, C_3	55
Schéma 33 : synthèse des complexes C_4, C_5, C_6	55
Schéma 34 : synthèse des complexes C_7, C_8	56
Schéma 35 : synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01)	57
Schéma 36 : synthèse 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldehyde (A03)	58
Schéma 37 : synthèse des ligands L^1, L^2, L^3	59
Schéma 38 : synthèse des ligands L^4, L^5, L^6	63
Schéma 39 : synthèse des complexes C_1, C_2, C_3	66
Schéma 40 : synthèse des complexes C_4, C_5, C_6	69
Schéma 41 : synthèse des complexes C_7, C_8, C_9	72
Schéma 42 : synthèse du précurseur (34).....	78
Schéma 43 : synthèse du ligand $L0_1$	79
Schéma 44 : synthèse du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$	80
Schéma 45 : synthèse des 2-acétylpyrroles 1a-c	80
Schéma 46 : mécanisme proposé pour la réaction d'acylation sur le pyrrole.	81
Schéma 47 : synthèse des dicétones	81
Schéma 48 : synthèse des dicétones catalysée par les métaux Al, Fe, Mn et Mg	82

Schéma 49 : synthèse des dicétones catalysée par le Zn.....	83
Schéma 50 : synthèse des dicétones catalysée par le Zn.....	84
Schéma 51 : Synthèse des produits de monoacylation.....	93
Schema 52 : Synthèse des composés de diacylation	96
Schéma 53: mécanisme proposé pour l'ouverture du cycle du dérivé cyclopropylique (3f)..	104
Schéma 54 : polymérisation du DL-lactide à la micro-onde amorcée par les complexes du zinc en absence de solvant.	114
Schéma 55 : polymérisation du DL-lactide amorcée par les complexes.....	115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : effet des groupes initiateurs (BDI-I)ZnX sur le rac lactide.....	37
Tableau 2 : ROP de L-lactide initié par les complexes 19 et 20 dans le toluène	38
Tableau 3 : ROP de lactide initié par les complexes du type $[L^nZn_2(\mu-OEt)X_2]$	39
Tableau 4 : ROP de L-lactide initié par des complexes de Co et de Zn.....	41
Tableau 5 : Test des catalyseurs métalliques.	82
Tableau 6 : test des solvants, catalysé par les métaux :.....	83
Tableau 7 : 1,2-dichloroéthane, Catalyseur Zn, à la température ambiante :.....	84
Tableau 8: polymérisation du DL-lactide amorcée par les complexes du zinc en présence de BnOH.	116

TABLE DES MATIERES

DEDICACES	I
LISTE DES ABREVIATIONS	IV
LISTE DES FIGURES	1
LISTE DES SCHEMAS.....	4
LISTE DES TABLEAUX.....	7
TABLE DES MATIERES	8
INTRODUCTION GENERALE.....	12
REFERENCES.....	15
CHAPITRE I.....	16
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	16
Etude bibliographique	17
I. Acylation du pyrrole	17
II. Les ligands phénols diamines et les complexes.....	21
III. Le lactide	26
IV. Le polylactide.....	28
IV.1. Synthèse du polylactide	28
IV.2. Mécanismes de la polymérisation du lactide par ouverture de cycle.....	29
IV.2.1. Mécanisme cationique de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide.....	30
IV.2.2. Mécanisme anionique de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide	31
IV.2.3. Mécanisme de polymérisation par coordination/insertion	32
IV.2.3.1. Les amorceurs à base d'aluminium.....	33
IV.2.3.2. Les amorceurs à base d'étain	33
IV.2.3.3. Les amorceurs à base de zinc	34
IV.2.3.4. Les amorceurs à base de complexes	36
RÉFÉRENCES.....	44

CHAPITRE II.....	49
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES COMPLEXES DE ZINC ET DE LEURS PRECURSEURS.....	49
Synthèse et caractérisation des complexes de zinc et de leurs précurseurs	50
A. Synthèse.....	50
I. Structure des ligands	50
II. Synthèse des précurseurs	50
II.1. Synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01).....	50
II.2. Synthèse 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldehyde (A03).....	51
III. Synthèse des ligands.....	52
III.1. Synthèse des ligands L^1, L^2, L^3	52
III.2. Synthèse des ligands L^4, L^5, L^6	53
IV. Synthèse des complexes.....	54
IV.1. Synthèse des complexes C_1, C_2, C_3	54
IV.2. Synthèse des complexes C_4, C_5, C_6	55
B. Caractérisation	57
I. Caractérisation des précurseurs.....	57
I.1. Etude du composé A01	57
I.2. Etude du composé A03	58
II. Caractérisation des ligands	59
II.1. Etude des ligands L^1, L^2, L^3	59
II.2. Etude des ligands L^4, L^5, L^6	63
III. Caractérisation des complexes	66
III.1. Etude des complexes $[(L^nZn_2(OAc)_2][PF_6])$ (n= 1, 2, 3)	66
III.2. Etude des complexes $[L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2]$ (n= 1, 2, 3)	69
III.3. Etude des complexes $[L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2]$ (n= 4, 5)	72
CONCLUSION.....	75

RÉFÉRENCES	76
CHAPITRE III	77
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS D'ACYLATION DU PYRROLE	77
Synthèse et caractérisation des produits d'acylation du pyrrole	78
I. Synthèse	78
I.1. Synthèse du dialdéhyde 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (34)	78
I.1.2. Synthèse des ligands du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (34).....	78
I.1.3. Synthèse du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$ (35).....	79
I.2. Synthèse des produits de monoacylation du pyrrole.....	80
I.3. Synthèse des produits de diacylations du pyrrole : les dicétones	81
II. Caractérisation	86
II.1. Caractérisation du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (34)	86
II.2. Caractérisation des ligands du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde	87
II.2.1. Etude du ligand $L0_1$	87
II.2.2. Etude du ligand $L0_2$	89
II.2.3. Etude du ligand $L0_3$	90
II.3. Caractérisation du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$	92
II.4. Caractérisation des produits de monoacylation : les 2-acétylpyrroles	93
II.5. Caractérisation des dicétones.....	96
CONCLUSION	109
REFERENCES	110
CHAPITRE IV	111
POLYMERISATION DU DL-LACTIDE	111
Polymérisation du D,L-lactide	112
I. Purification du D,L-lactide	112
II. Polymérisation par ouverture de cycle	114

II.1. Activité des complexes de zinc en ROP	114
II.2. Caractérisation	117
II.2.1. Caractérisation du polylactide obtenu avec le catalyseur $[L^2Zn_2(\mu\text{-Ac})_2][PF_6]$ (C ₂)... 117	117
II.2.2. Caractérisation du polylactide obtenu avec le catalyseur $[L^2Zn_2(\mu\text{-Cl})Cl_2]$ (C5)	118
CONCLUSION	121
REFERENCES	122
PARTIE EXPERIMENTALE	123
Synthèse des précurseurs A01 et A03	125
1-Synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01)	125
2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldéhyde	126
CONCLUSION GENERALE	152
RESUME.....	155

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'homme a toujours utilisé des matériaux à base de polymères tels que le bois, les os, les fibres, les peaux, sans se soucier de la nature et de la composition de ces matériaux.

Le concept de macromolécule a été introduit pour la première fois en 1919 par le chimiste allemand Hermann Staudinger (prix Nobel en 1953). Dix ans après, en 1930, les premiers matériaux polymères commencent à être fabriqués à une échelle industrielle.

Les polyesters sont ainsi connus dès 1950 mais leurs propriétés intéressent peu, car ils ne sont pas résistants [1]. Cependant, plus de 90% de ces matériaux sont issus de ressources pétrochimiques [2] non renouvelables et ils ne sont pas tous recyclables.

Mais grâce à la photosynthèse, les organismes vivants produisent environ 200 milliards de tonnes de produits carbonés chaque année [3]. Ces biomatériaux servent de plateformes pour obtenir toute une variété de molécules de plus petites tailles. La polymérisation de telles molécules permettrait de produire des matières plastiques bio-ressourcées et donc de s'affranchir de l'utilisation du pétrole [4]. Parmi les monomères issus de la biomasse, le lactide est un composé important. De nombreux systèmes catalytiques / initiateurs de polymérisation par ouverture de cycle ou ROP (Ring Opening Polymerization) du lactide (LA) ont été ainsi développés parce que le polylactide (PLA) est un dérivé de matériaux biodégradables importants et renouvelables [5]. Parmi les variétés de polymères biodégradables synthétisés à partir de ressources renouvelables, le polylactide est aujourd'hui le polymère le plus prometteur [6, 7, 8, 9]. Ces polymères, dérivent de 100 % de ressources renouvelables, comme le maïs ou des betteraves à sucre. D'autre part, les polylactides ont des propriétés physiques et mécaniques qui peuvent être modulées à travers l'architecture du polymère [10, 11]. D'énormes progrès ont été réalisés, dans le contrôle de la polymérisation de ces PLA synthétiques.

Bien que plusieurs méthodes existent pour la synthèse de PLA [7], la plus prometteuse est la polymérisation par ouverture de cycle de lactide [12]. Différentes stratégies ont été proposées pour la polymérisation par ouverture de cycle de lactide impliquant des initiateurs anioniques, ou cationiques. Cependant, la polymérisation par ouverture de cycle de lactide contrôlée par des catalyseurs à base de métaux bien définis est la méthode la plus étudiée.

Depuis la polymérisation dite de Ziegler-Natta, de nombreux complexes métalliques ont été développés pour les réactions de polymérisations [13], dont des complexes de cobalt actifs en polymérisation des oléfines par un mécanisme de coordination [14]. De nouveaux complexes

portant des ligands azotés ont été développés et ont montré des activités catalytiques dans diverses applications (asymétriques ou non), incluant la polymérisation stéréosélective d'oléfines ainsi que de monomères polaires [15].

L'objectif de notre travail de thèse est de réaliser la synthèse et la caractérisation de complexes bi-nucléaires de zinc pour des applications en catalyse de polymérisation du lactide. Le zinc a une très faible toxicité et il est présent sous forme d'ions dans de nombreux métabolismes humains [16].

Dans le premier chapitre nous ferons de manière exhaustive une étude bibliographique sur l'acylation du pyrrole, sur les ligands à base de phénol et leur coordination, sur le lactide et le polylactide. Dans le deuxième chapitre, nous décrirons la synthèse de complexes bi-nucléaires de zinc à partir des ligands phénolates polydentés renfermant des cavités pourvues d'atomes électro-donneurs (azote et oxygène) L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 et L^6 . Dans le troisième chapitre nous décrirons d'abord une nouvelle méthode de synthèse de diacyl-pyrroles, ensuite la synthèse de ligands diimines et enfin la synthèse d'un nouveau complexe de zinc. Dans le dernier chapitre, l'activité des complexes de zinc sera étudiée sur la polymérisation par ouverture de cycle de lactide (Schéma 1).

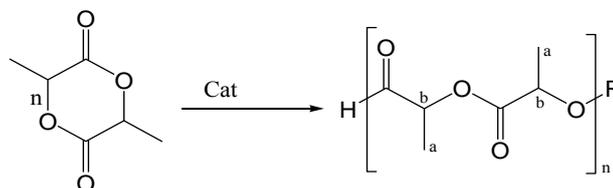


Schéma 1 : réaction de polymérisation par ouverture de cycle de lactide

REFERENCES

- [1] Plastics Europe, www.plasticseurope.org, **2008**.
- [2] M. Stefan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1078.
- [3] a) A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411; b) J. F. Jenck, F. Agterberg, M. J. Droescher, *Green Chem.* **2004**, *6*, 544.
- [4] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press: Ithaca, **1953**.
- [5] a) R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton. *Adv Mater* **2000**,*12*, 1841. b) E. Chiellini, R. Solaro, *Adv Mater* **1996**, *8*, 305.
- [6] M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 87.
- [7] (a) R. A. Gross, B. Kalra, *Science*, **2002**, *297*, 803; (b) H. Danner, R. Braun, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 395.
- [8] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147.
- [9] R. E. Drumright, P. R. Gruber and E. Henton, *Adv. Mater.*, **2000**,*12*, 1841.
- [10] M. Hiljanen-Vainio, P. Varpomaa, J. Seppala and P. Tormala, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 1503.
- [11] J.-R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne and N. Spassky, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3895.
- [12] C. M. Thomas, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 165.
- [13] V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [14] J. Lai, W. Zhao, W. Yang, C. Redshaw, T. Liang, Y. Liu, W.H. Sun, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 787.
- [15] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [16] M. Vert, F. Chabot, J. Leray, P. Christel, *Makromol. Chem. Suppl.*, **1981**, *5*, 30.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Etude bibliographique

I. Acylation du pyrrole

Les pyrroles sont des unités importantes que l'on retrouve dans de nombreux produits naturels biologiquement actifs, dans la chimie des polymères et dans des composés pharmaceutiques, par exemple le X-14547A [1] et la calcimycine [2] (figure 1).

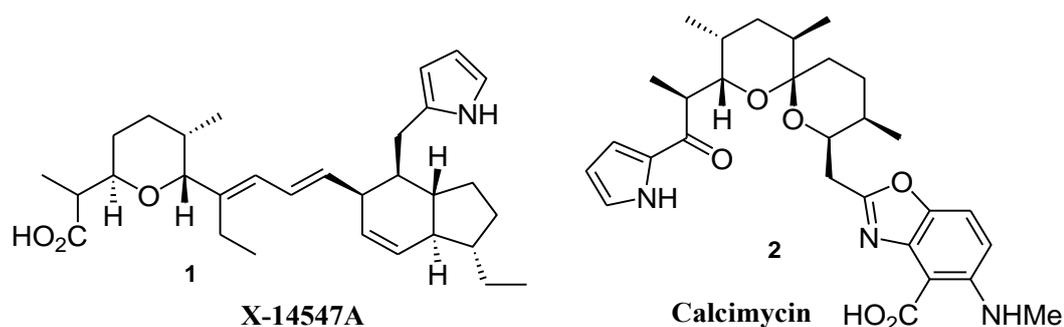


Figure 1 : structure des composés X-14547A et calcimycine

Leur synthèse et leur fonctionnalisation sont d'une importance considérable [3,4]. L'acylation de pyrroles est une réaction largement étudiée [5-9]. L'accent principal a été en monoacylation et, plus récemment, à mettre en place les conditions et les facteurs qui contrôlent l'orientation de la substitution dans cette réaction.

En 1987, Rita Fochi et son équipe ont montré l'efficacité du tétrafluoroborate-1,3-benzoxathiolium (**3**) comme agent masqué d'acylation [10].

En particulier, ils ont montré que, dans certains cas, les sels **3** peuvent être avantageusement utilisés pour une acylation en deux étapes de composés aromatiques et riches en électrons. Divers produits **I** ont d'abord été obtenus par substitution électrophile aromatique de la réaction de **3** avec **4**, ensuite l'hydrolyse de **I** donne les dérivés acylés **II** (Schéma 2). Les dérivés **II** sont obtenus avec des rendements compris entre 38 et 82%.

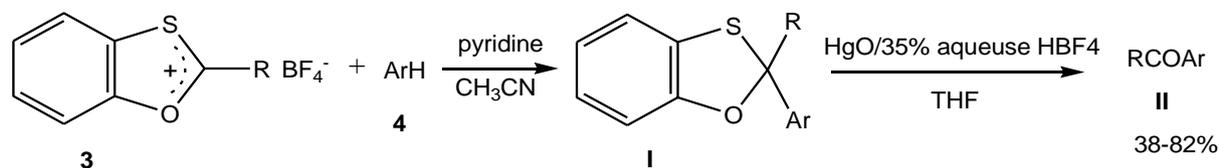


Schéma 2 : acylation en deux étapes de composés aromatiques et hétéroaromatiques riches en électrons

Rita Fochi et son équipe ont aussi montré qu'il était possible de réaliser

la monoacylation sur le pyrrole et sur le N-méthylpyrrole en utilisant le tétrafluoroborate-1,3-benzoxathiolium(3), dans l'acétonitrile en présence de pyridine à la température ambiante [11]. Les produits **IV** sont obtenus avec des rendements compris entre 90 et 93% (Schéma 3).

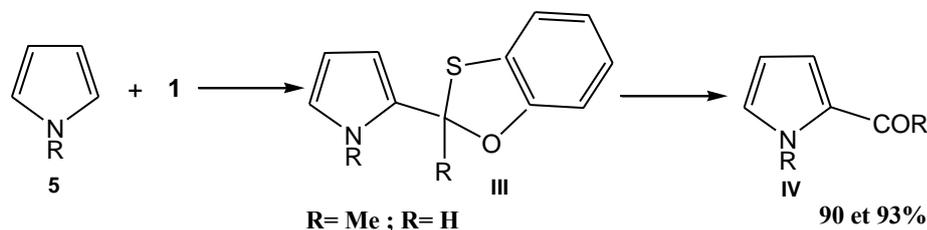


Schéma 3 : acylation de pyrrole et de N-méthylpyrrole avec le tétrafluoroborate-1,3-Benzoxathiolium

Une nouvelle méthode très efficace pour la préparation de 2-acylpyrroles a été apportée en 2002 par l'équipe de J. S. Yadav. Cette méthode consiste à faire réagir un pyrrole et un chlorure d'acide dans du toluène en présence de poudre de zinc métallique en tant que promoteur dans des conditions très douces et neutres [12] (Schéma 4). Les acylpyrroles (**V**) sont obtenus avec des rendements compris entre 87 et 89%.

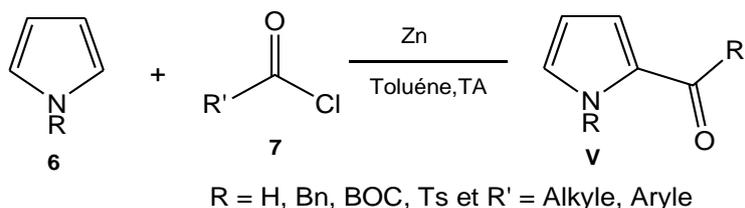


Schéma 4 : synthèse de 2-acylpyrroles

En 2014, l'équipe de Farnaz Jafarpour a réalisé la synthèse régiosélective efficace de composés 2-acylpyrroles (**VI**). Elle consiste à faire réagir un pyrrole avec un benzonitrile [13] en présence d'une quantité catalytique d'un complexe de palladium, suivie d'une hydrolyse (Schéma 5).

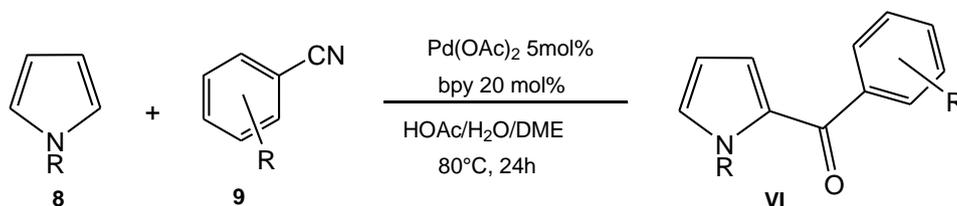


Schéma 5 : acylation de pyrroles catalysés par le palladium

Cependant peu d'exemples de pyrroles diacylés ont été décrits dans la littérature

[14-17] et les méthodes pour leur préparation sont limitées et longues (Schéma 6).

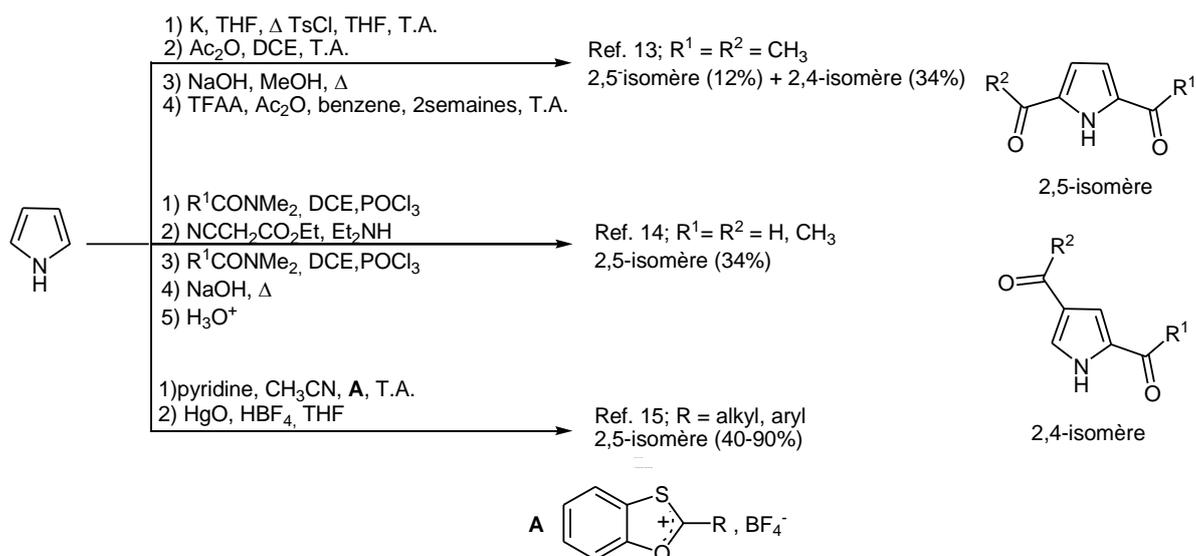


Schéma 6 : Procédures rapportées pour la synthèse de diacylpyrroles

Une nouvelle méthode de synthèse de diacylpyrroles identique à la monoacylation sur le pyrrole a été réalisée par Rita Fochi et son équipe [11], où des groupes acyles en position 2 et 5 représentent la première voie générale pour ces dérivés (Schéma 7). Le produit final (VIII) est obtenu avec un rendement de 19%.

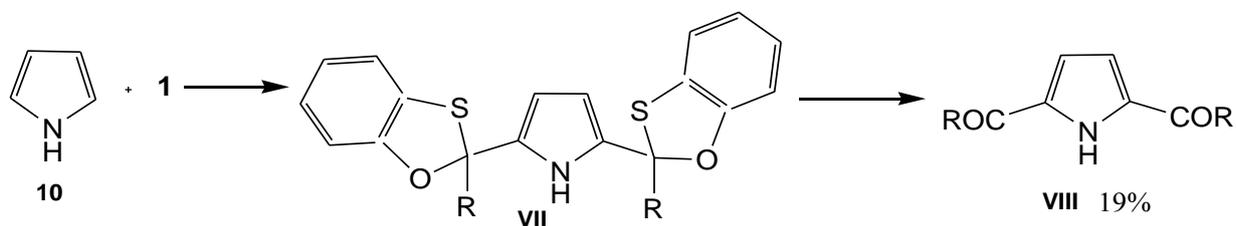


Schéma 7 : diacylation de Pyrrole avec le tétrafluoroborate-1,3-Benzoxathiolium

En effet, l'introduction du deuxième groupe acyle par acylation électrophile de 2-acylpyrrole a lieu avec attaque majoritaire sur la position 4, en accord avec le comportement habituel de pyrroles portant un substituant attracteur d'électrons en position 2. Ainsi, l'acétylation de 2-acétylpyrrole avec de l'acide acétique, catalysée par l'anhydride trifluoroacétique, donne le 2,4-diacétylpyrrole comme produit majoritaire, accompagné de 2,5-diacétylpyrrole comme produit minoritaire. Par contre la formation de 2,5-diacétylpyrrole par une réaction de l'anhydride acétique avec le pyrrole à une température élevée donne un meilleur rendement [18]. Mais cette réaction se déroule probablement par réarrangement

thermique de 1,2- diacétylpyrrole [19]. Lorsque les sels **1** sont utilisés, on observe à la fois les produits de mono et disubstitution par attaque électrophile.

En 2006, V.A. Knizhnikov et son groupe ont décrit plusieurs synthèses en plusieurs étapes d'un composé diacylé (**11**) à partir de 2-formylpyrrole [20]. Dans la mesure où la formylation directe de 1H-pyrrole-2-carbaldéhyde sur la position 5 ne peut être effectuée avec un rendement élevé, la fonction aldéhyde est préalablement protégée par transformation en acétal cyclique [21] (Schéma 8) ou par condensation avec du cyanoacétate d'éthyle [22] (Schéma 9) suivie d'une formylation sur la position 5 selon Villsmeier et de la déprotection [21, 22]. Ces deux procédures sont caractérisées par des rendements faibles du produit cible (**11**) et 38%, respectivement, calculés par rapport au 1 H-pyrrole-2-carbaldéhyde initial). Par conséquent, l'emploi du composé **11** dans la chimie des bases de Schiff est fortement limité (Schémas 8 et 9) [23].

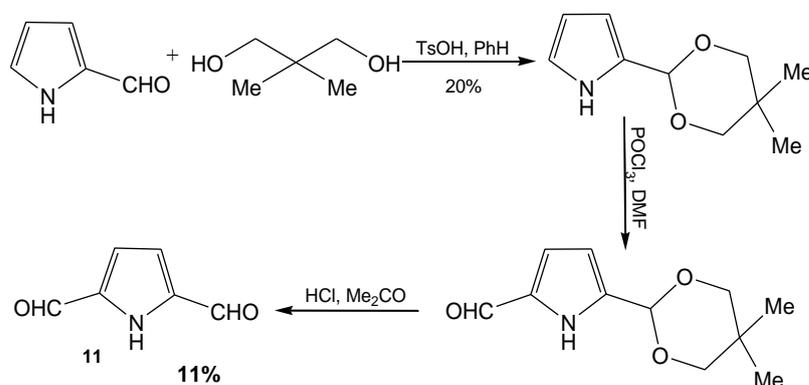


Schéma 8 : protection par transformation en acétal cyclique de la fonction aldéhyde

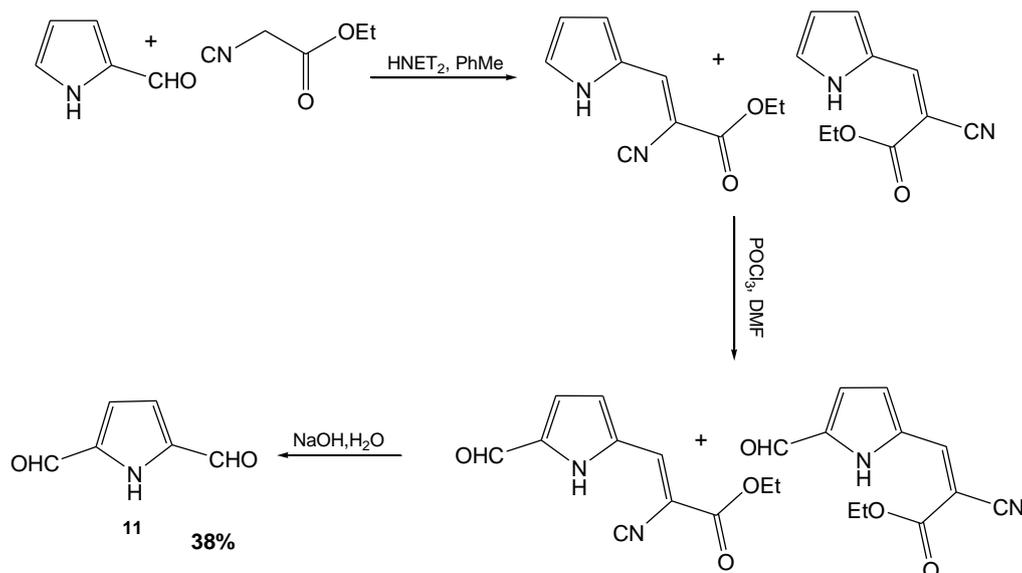


Schéma 9 : protection par condensation avec du cyanoacétate d'éthyle de la fonction aldéhyde suivie d'une déprotection

La réaction de benzylation en position 2 ou 5 du pyrrole attire beaucoup d'attention dans la synthèse organique. Ce sont des intermédiaires clés et présents dans les structures de base des médicaments, dans de nombreux dérivés biologiquement actifs [4]. En général, les protocoles de synthèses traditionnelles pour les dérivés du 2-benzoylpyrrole comprennent principalement les acylations de Friedel-Crafts [24], les réactions de Villsmeier [25] et les réactions de Grignard [26].

Récemment une nouvelle méthode de synthèse de dérivés de 2-benzoylpyrrole via une C-H fonctionnalisation adjacente à l'atome d'azote du pyrrole a été rapportée par l'équipe de Xuehong Wei [27] (Schéma 10). L'activation de la liaison C-H directe en α de l'atome d'azote du pyrrole suivie par la formation de la liaison C-C est la construction la plus efficace et prometteuse des dérivés de 2-benzoylpyrrole (**12**). Ce produit est obtenu avec un rendement de 90%.

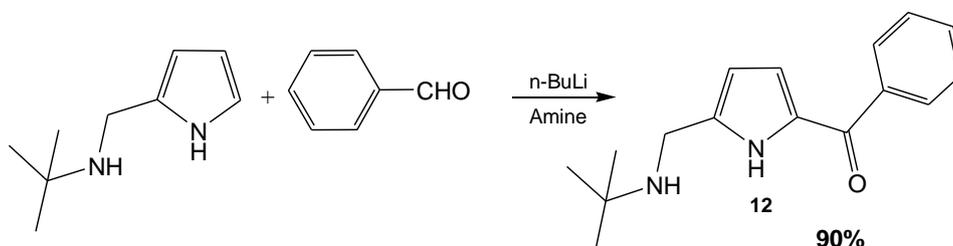


Schéma 10 : synthèse de dérivés de 2- benzoylpyrrole via C-H fonctionnalisation adjacent à l'azote du pyrrole

II. Les ligands phénols diamines et les complexes

La chimie de coordination est née des travaux d'*Alfred WERNER* (prix Nobel en 1913) [28] au début du XXème siècle. Elle étudie les espèces moléculaires appelées complexes.

Les complexes sont des édifices polyatomiques constitués d'un ou de plusieurs ions ou atomes métalliques sur lesquels viennent se fixer généralement des molécules organiques appelées ligands possédant des atomes donneurs de doublets d'électrons (sens base de Lewis). Ils forment des édifices appelés clusters lorsque leurs atomes métalliques sont liés les uns aux autres.

Avec les métaux de transition, la chimie de coordination a fait l'objet de nombreuses études depuis que Shulman et Dwyer [29] ont montré dans les années soixante l'existence de la chélation métallique dans beaucoup de processus biologiques. Il a été démontré que beaucoup de substances naturelles se présentent sous forme de complexes métalliques par exemple l'hémoglobine, la vitamine B12, les métalloenzymes naturelles ...

Au cours des dernières décennies, il y a eu de nombreuses recherches sur les complexes bimétalliques en raison de leurs propriétés intéressantes découlant de la proximité des deux centres métalliques [30]. Elles comprennent des études sur leurs propriétés magnétiques, électroniques, spectroscopiques, ainsi que leurs réactivités [30,31].

Les complexes binucléaires du zinc imitent les structures importantes du site actif d'une gamme de métalloenzymes [32], telles que les aminopeptidases dépendantes du zinc, des métallo- β -lactamases, et alcalino phosphatases [33]. En outre, ces complexes synthétiques du zinc ont permis le développement de nouveaux procédés catalytiques qui vont au-delà de la portée des enzymes naturels. Ces processus comprennent des réactions de Mannich [34], les réactions d'aldolisation [35], les alkylations de Friedel-Crafts [36], les réactions d'alcylation [37], ainsi que la polymérisation catalysée [38].

Les ligands à base de phénol sont souvent utilisés pour stabiliser les noyaux métalliques di-nucléaires. L'équipe de T. Koga a réalisé en 1998 la synthèse de ligands à base de Schiff [39]. Ces ligands à base de Schiff relient deux ions de zinc à travers l'oxygène phénolique déprotoné, offrant ainsi trois atomes donneurs pour chaque centre métallique (figure 2). Des complexes bimétalliques du zinc du type $[Zn_2(bdaip)(\mu-Cl)Cl_2]$ et $[Zn_2(bdaip)(\mu-CH_3CO_2)_2]ClO_4$ ont été obtenus à partir de ce ligand.

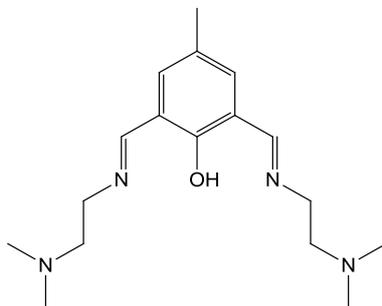


Figure 2 : ligand 2,6-bis{N-[2-(dimethylamino)ethyl]iminomethyl}-4-methylphenol

En 1999 Rabindranath Gupta et son groupe ont réalisé la synthèse de ligands phénolate en se basant sur la méthode de Sorrell *et al.* [40] (Schéma 11). Ces ligands phénolates sont utilisés pour la synthèse de complexes bimétalliques du cuivre (II) qui ont un intérêt particulier [41-43] en raison de leur pertinence pour les enzymes contenant du cuivre telles que la tyrosinase et la catéchol-oxydase et / ou en raison de leurs propriétés magnétiques intéressantes. Les ligands HL (**13**) et HL' (**14**) sont obtenues respectivement avec des rendements de 94% et 96%.

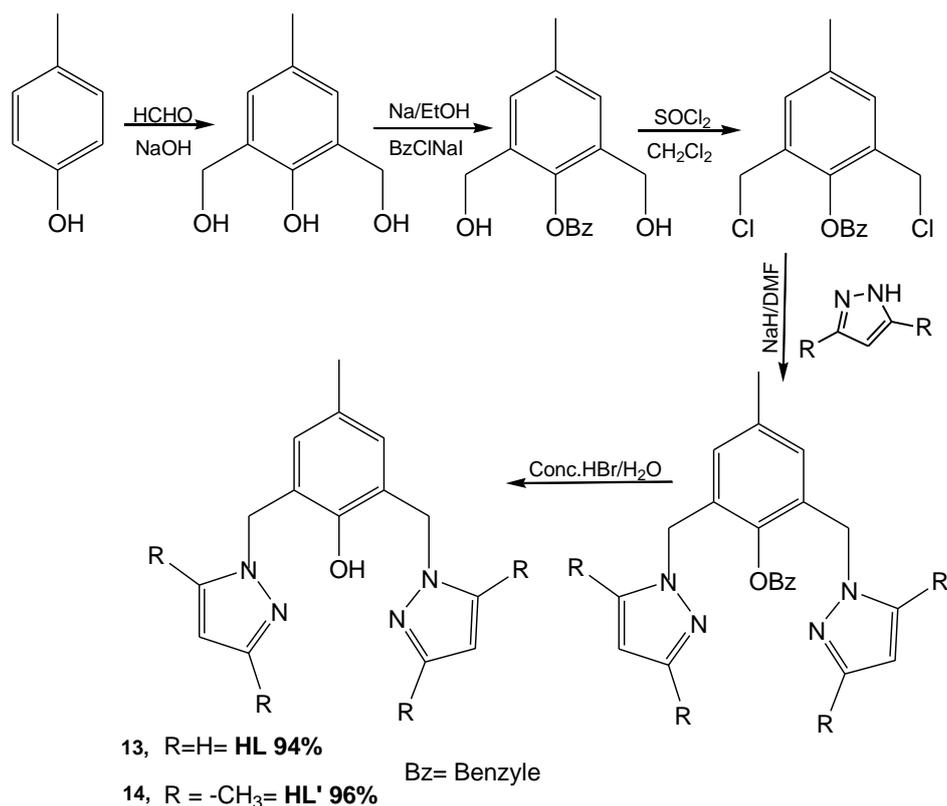


Schéma 11 : synthèse des ligands HL et HL'

En 2000, des ligands phénolates ont été préparés par A. Erxleben et son équipe [44]. Ces ligands phénolates offrent trois atomes donneurs pour chaque centre métallique (figure 3) et sont obtenus avec un rendement élevé.

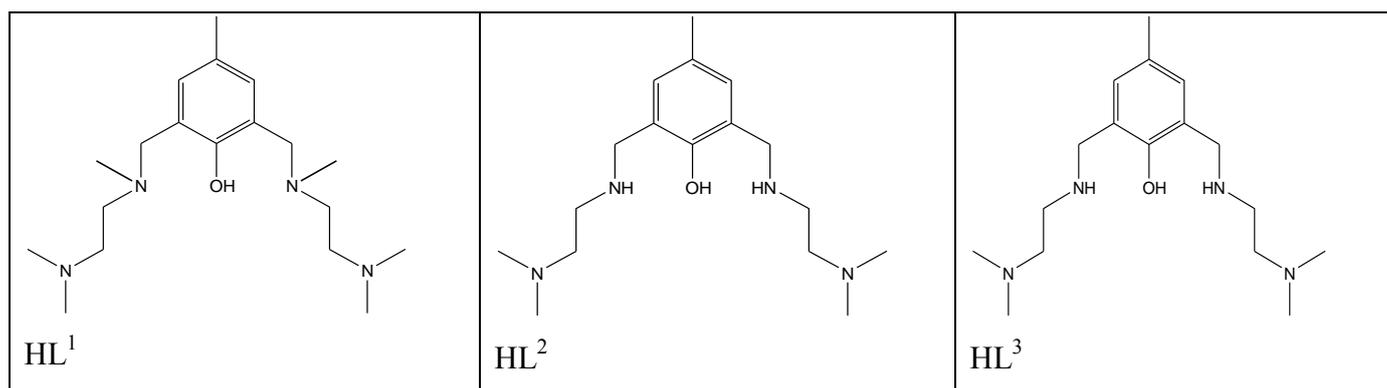


Figure 3 : les ligands phénolates

Des polyamines de type pince contenant différentes fonctions constituent une classe importante de composés en synthèse organique. Ils sont d'un intérêt particulier en tant que blocs de construction utiles pour la création d'imines macrocycliques. En 2007, un protocole

de synthèse simple et efficace a été développé par Nataliya E. Borisova. Pour la préparation de ligands d'imines hétérodentate portant diverses fonctions ils ont réalisé la condensation de dialdéhydes avec une diamine monoprotégée suivie d'une réduction de l'imine et la déprotection [45].

En fait, lors d'études préliminaires, il a été montré que la réaction de la N-acétyl-O-phénylènediamine **14** avec le diformylphénol **13** dans un rapport 2 :1 conduit au produit **15** qui, par réduction avec du NaBH₄, donne la diamine **16** avec un bon rendement (84%) (Schéma 12).

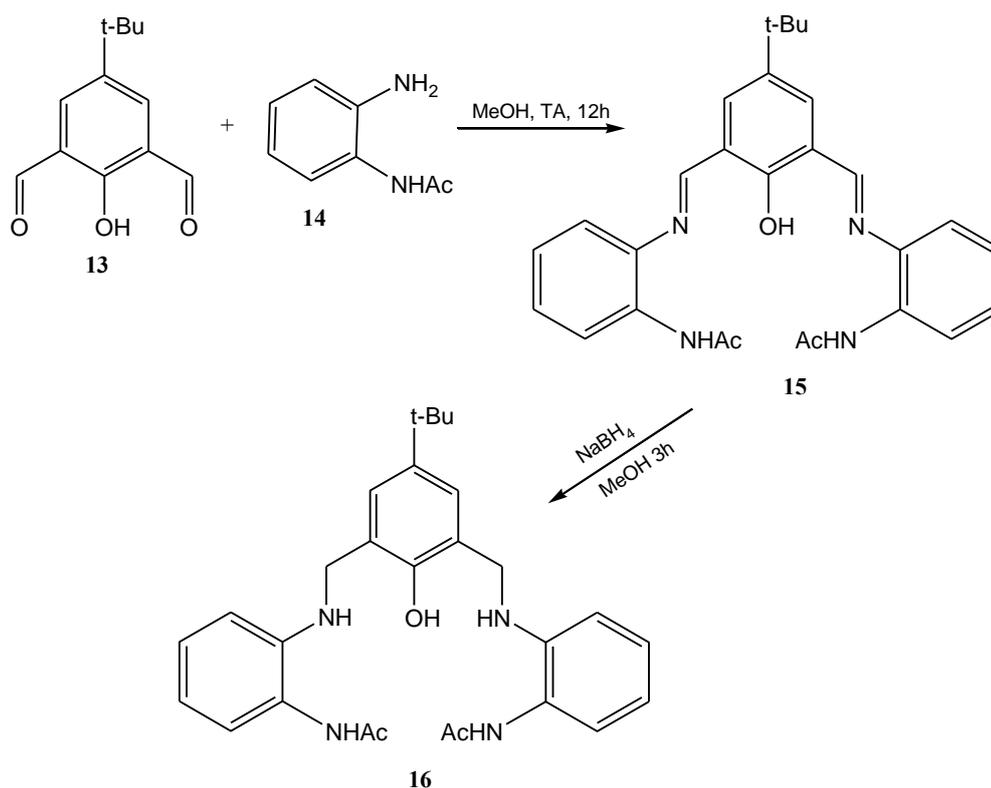


Schéma 12 : synthèse de Ligands Hétérodentates amines et imines de type pince.

En 2012, l'équipe de Lawrence. R. Gahan a décrit la synthèse de deux ligands (CO₂EtH₃L₁) et (CO₂EtHL₂) (Schéma 13). Ces ligands possèdent un groupement en position para par rapport au groupe -OH phénolique [46]. Le (CO₂EtHL₂) possède des groupements méthoxy contrairement au (CO₂EtH₃L₁) qui possède des fonctions hydroxyles potentiellement nucléophiles (schéma 13). (CO₂EtH₃L₁) et (CO₂EtHL₂) sont obtenus avec des rendements respectifs de 72% et 60%.

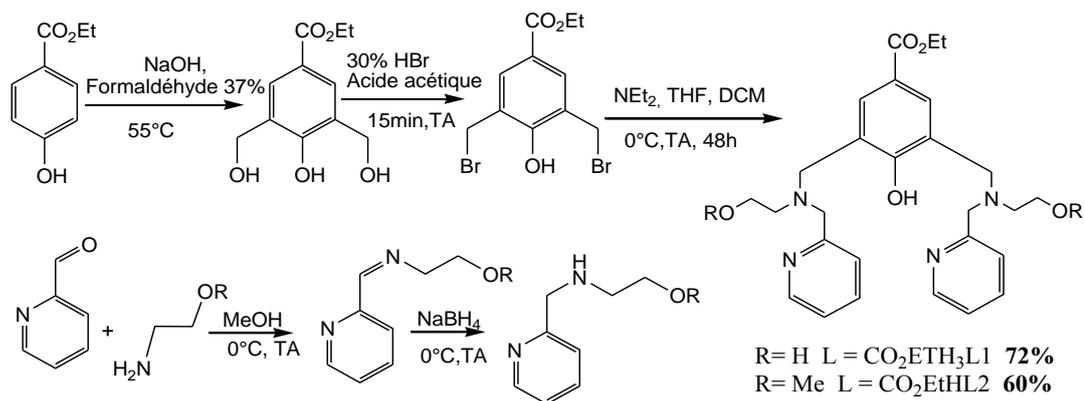


Schéma 13 : synthèse des ligands CO₂EtH₃L1 et CO₂EtHL2.

Au sein de notre laboratoire, une variété de ligands polydentates cycliques ou acycliques pouvant être complexés à un ou plusieurs cations métalliques a été préparée (figure 4). Ces ligands sont ensuite utilisés pour la préparation des complexes mononucléaires et homodinuéaires de métaux de transition mais aussi des complexes hétérodinucléaires des métaux de transition [47, 48, 49].

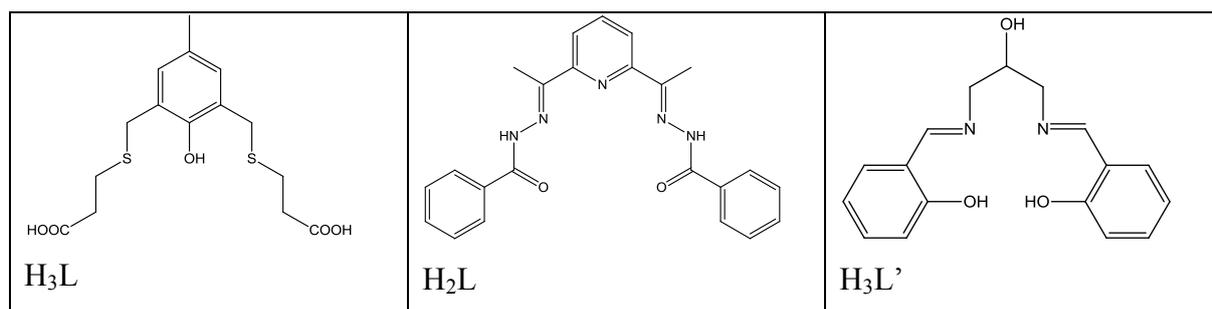


Figure 4 : structures des ligands H₃L, H₂L et H₃L'

Pour réaliser la synthèse du ligand H₂L, O. DIOUF et al ont réalisé la condensation du benzohydrazide (2 éq) **17** sur le 2,6 –acétylpyridine (1 éq) **18** dans de l'éthanol à reflux pendant 3H en présence de deux gouttes d'acide acétique glacial (schéma 14).

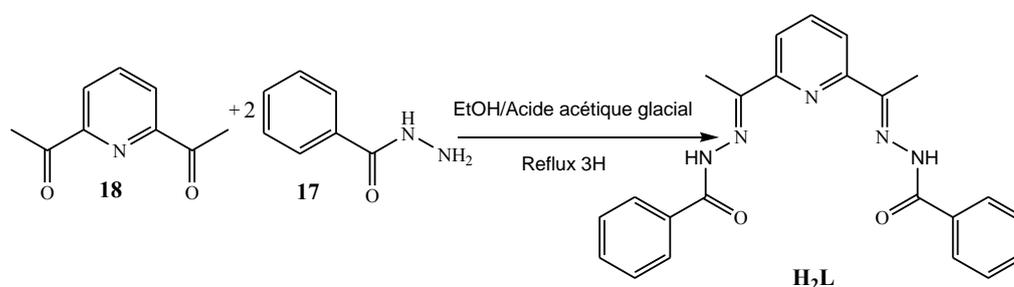


Schéma 14 : synthèse du ligand H₂L

III. Le lactide

Le lactide est le diester cyclique de l'acide lactique. Il est la matière première pour la synthèse de Polylactide (PLA), polymère d'origine renouvelable et présente la particularité d'être compostable. Il existe trois isomères du lactide ou 3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione, le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide (Figure 5). Seuls les deux premiers isomères sont optiquement actifs. Le L-lactide polarise la lumière vers la gauche, il est noté L(-), le D-lactide polarise la lumière vers la droite, il est noté D(+).

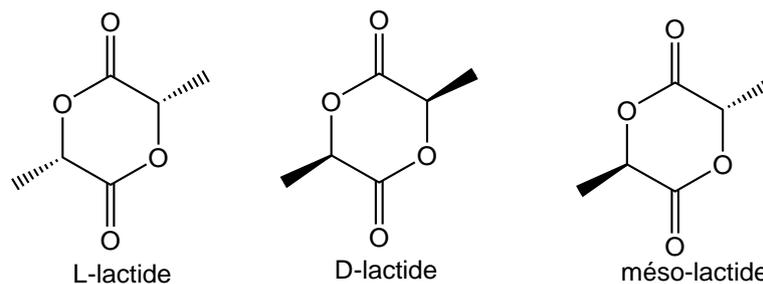


Figure 5 : différents stéréo-isomères du lactide

Selon la stéréochimie du monomère utilisé et le catalyseur choisi (métallique ou organique), des polymères de tacticités différentes peuvent être préparés (Figure 6). La polymérisation à partir du *L* ou *D*-lactide donne accès à des PLA isotactiques. A partir de *D*, *L*-lactide, si un catalyseur n'induisant pas d'asymétrie est utilisé, la répartition des centres stéréochimiques est aléatoire conduisant à des PLA atactiques. A l'inverse, certains systèmes permettent de contrôler l'alternance ou la répétition de stéréochimie pour amener respectivement à des PLA hétérotactiques ou isotactiques (stéréocomplexes ou stéréoblocs). A partir du *méso*-lactide, des polymères syndiotactiques peuvent être obtenus [50].

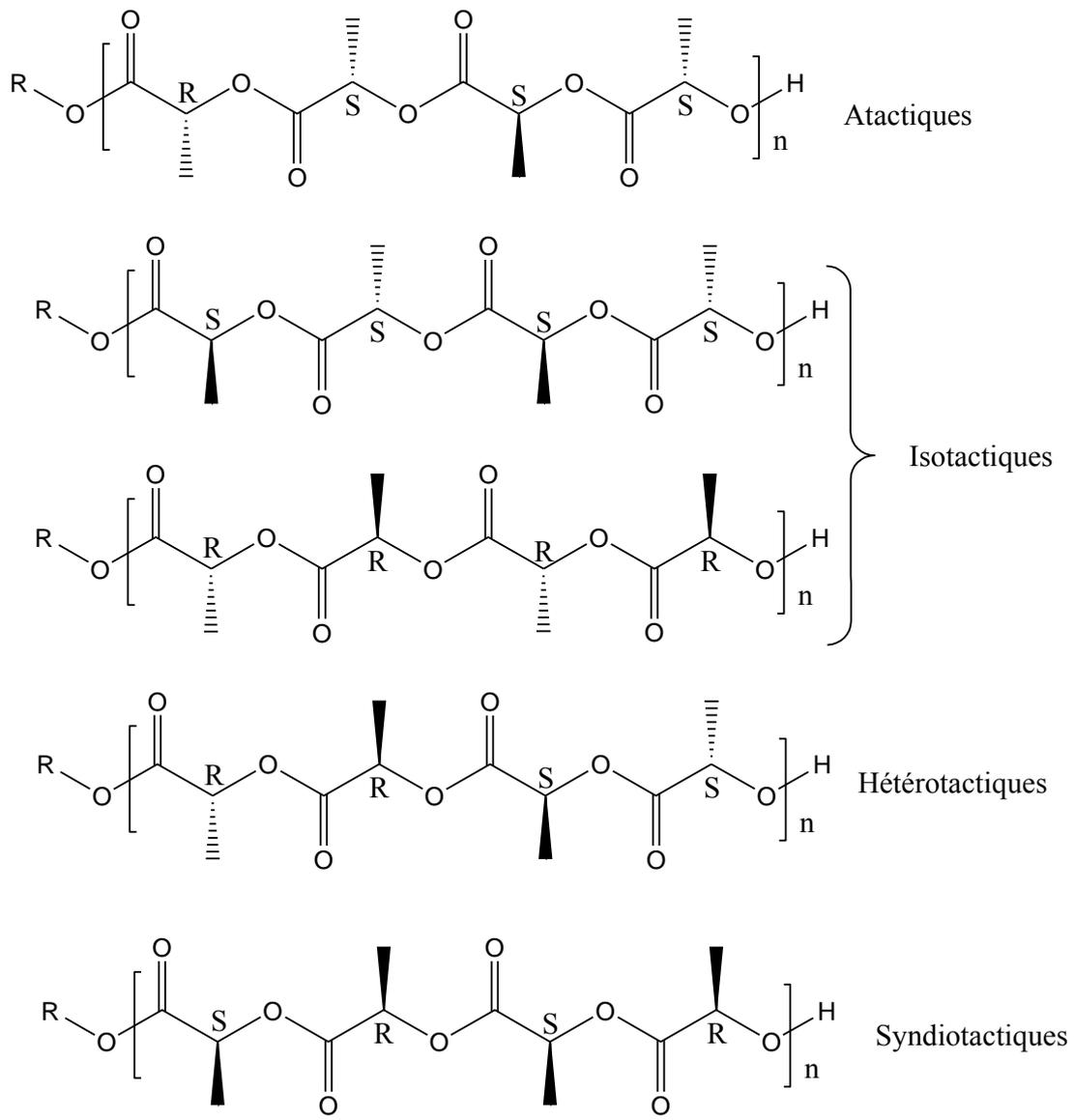


Figure 6 : tacticités possibles pour les PLA

IV. Le polylactide

Le polylactide (figure 7) est un polyester aliphatique synthétisé généralement soit par condensation à partir d'un α -hydroxyacide (l'acide lactique), soit par polymérisation par ouverture de cycle, à partir d'un monomère cyclique : le lactide.

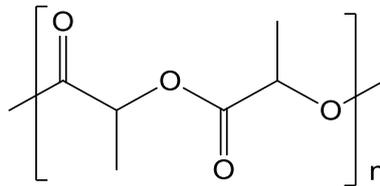


Figure 7 : polylactide

Le polylactide est un polymère bio-résorbable aux propriétés thermoplastiques, de module et de résistance élevés. Cependant, ses propriétés mécaniques dépendent fortement de la voie de synthèse et de la qualité du polymère synthétisé (composition, pureté, masse molaire, contrôle de la stéréochimie...). La dégradation normale de ce polymère résulte d'une simple hydrolyse à pH neutre, sans avoir recours à des enzymes. Selon la composition du polymère, la taille et l'épaisseur de l'échantillon, l'hydrolyse peut être terminée en quelques mois ou en quelques années. Le taux d'hydrolyse dépend bien sûr de la température, de la quantité de monomère résiduel et d'acide présent. Cette vitesse de dégradation contrôlable est d'un grand intérêt pour les applications biomédicales et pharmaceutiques [51].

IV.1. Synthèse du polylactide

Avant 1997, la production d'acide lactique et de polylactide se fait encore principalement à partir de ressources pétrolières [52]. C'est seulement en 2002 que Natureworks, suite aux recherches de Cargill, construit la première usine de traitement du sucre (issu du maïs) pour la production de PLA. Actuellement le polylactide peut être obtenu par synthèse selon deux voies principales [53] (Schéma 15). Dans la première voie, l'acide lactique est polymérisé par polycondensation, ce qui donne un polymère de faible masse molaire. Dans la deuxième voie le polylactide est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) d'une dilactone à 6 atomes, le lactide. Cette deuxième voie permet de préparer des polyesters de manière contrôlée. C'est la méthode que nous avons utilisée dans ce travail.

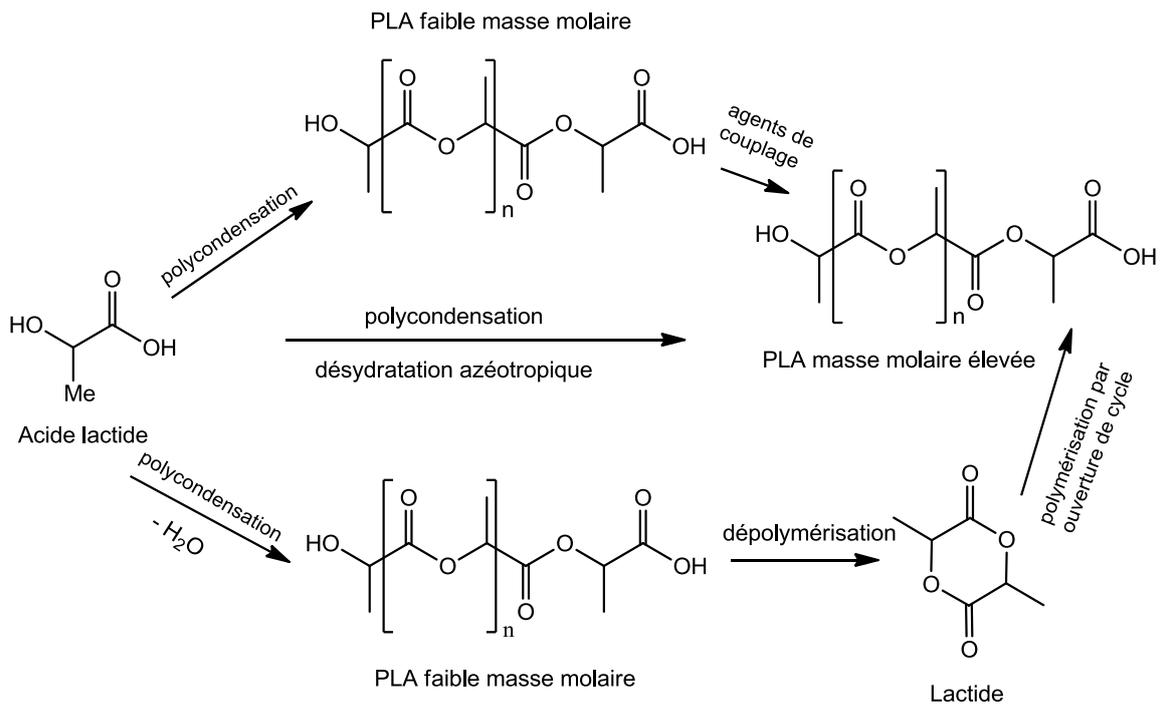


Schéma 15 : méthode de synthèse du PLA

IV.2. Mécanismes de la polymérisation du lactide par ouverture de cycle

La polymérisation par ouverture de cycle s'affranchit des limitations bien connues de la polymérisation des hydroxyacides. Avec des conditions douces, on peut synthétiser des polyesters de masses molaires élevées en peu de temps, tant que l'étape de propagation ne s'accompagne d'aucun transfert ni de réaction de terminaison (Schéma 16).

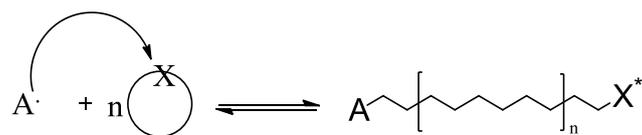


Schéma 16 : schéma général d'une polymérisation par ouverture de cycle

La polymérisabilité du monomère cyclique, le lactide dépend simultanément de facteurs thermodynamiques et cinétiques. D'autres réactions équilibrées ont lieu au cours de la polymérisation, il s'agit de réactions secondaires : rétroscissions ou transestérifications intra-moléculaires et redistributions ou transestérifications inter-moléculaires [54] (Schéma 17).

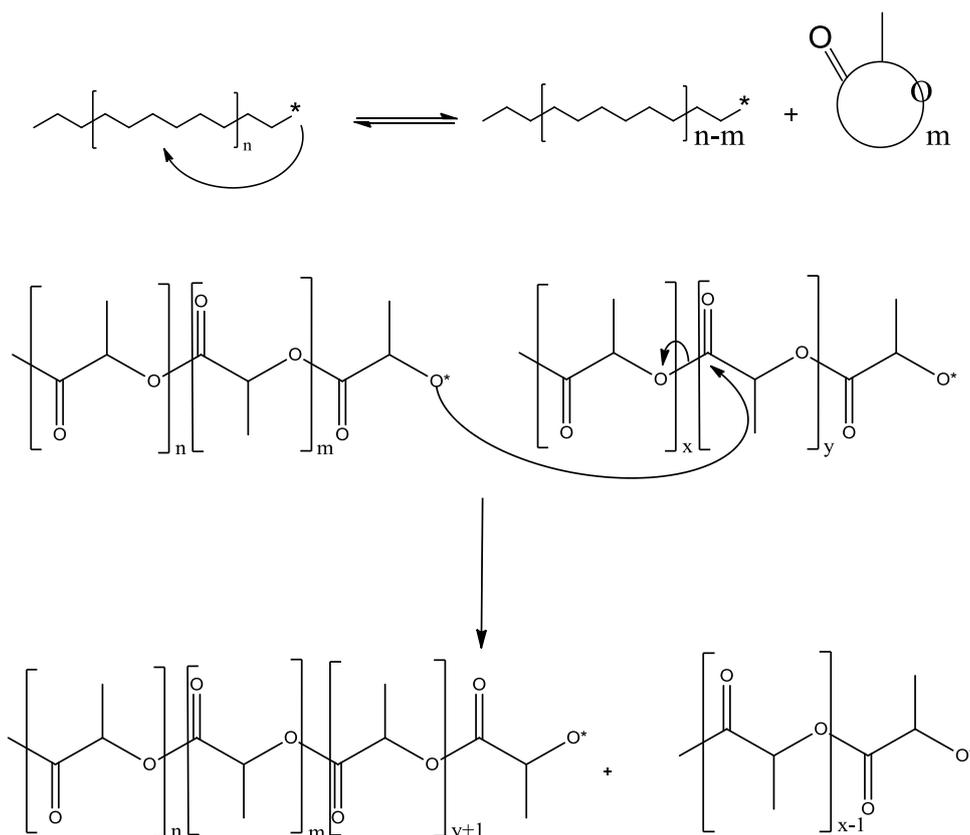


Schéma 17 : réaction de redistribution

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide peut s'effectuer selon différents mécanismes (cationique, anionique, coordination/insertion).

IV.2.1. Mécanisme cationique de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide

Le mécanisme de polymérisation cationique des lactones qui avait d'abord été proposé par Cherdron *et al.* [55] a longtemps été considéré comme exact. Il consistait en une attaque électrophile sur l'oxygène endocyclique de la lactone qui entraînait la rupture de la liaison acyl-oxygène avec la formation d'un ion acyl carbonium susceptible de propager la réaction. Ce mécanisme a été remis en cause par Penczek *et al.* en 1984 [56]. En effet, une analyse des bouts de chaînes polymères par RMN et par IR montrait l'existence d'extrémités fonctionnalisées ester de méthyle. Penczek suggère que le mécanisme réel procède par un intermédiaire dialcoxy carbocation cyclique. La lactone est en fait méthylée dans un premier temps avant la rupture de la liaison oxygène-alkyl de l'hétérocycle [57] (Schéma 18). En ce qui concerne la polymérisation du lactide, Kricheldorf et Dunsing ont comparé l'efficacité d'une large gamme d'amorceurs parmi lesquels des acides de Brønsted, de Lewis ou des

agents d'alkylation. Seuls l'acide trifluorométhanesulfonique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) et le trifluorométhane sulfonate de méthyle ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$) se sont révélés efficaces. Cette particularité du lactide serait due à la moins grande sensibilité de l'atome de carbone secondaire du lactide, vis-à-vis d'une attaque nucléophile, comparée à celle des carbones primaires situés en α de l'atome d'oxygène dans les lactones [54].

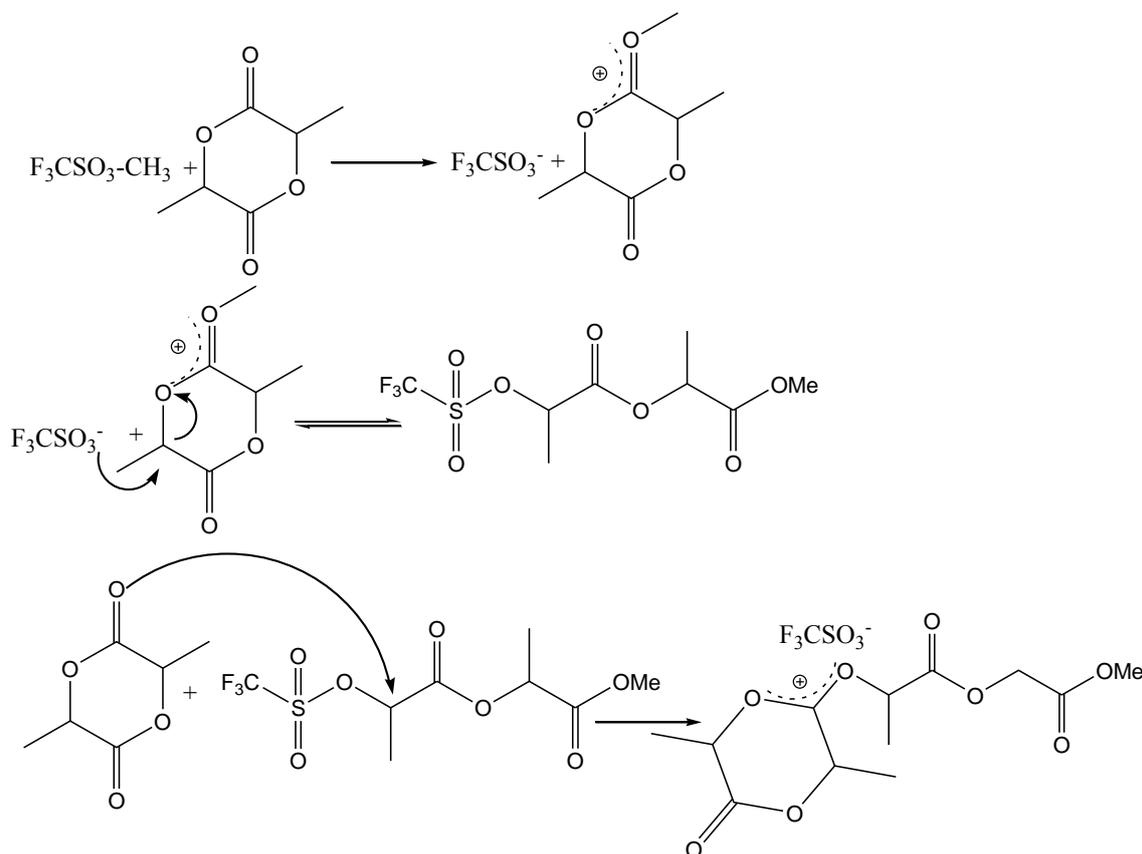


Schéma 18 : mécanisme de polymérisation cationique du lactide

IV.2.2. Mécanisme anionique de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide

Le mécanisme de la polymérisation anionique repose sur une attaque nucléophile de l'amorceur sur le carbone électropositif du groupement carbonyle du monomère, suivie de la coupure de la liaison oxygène–acyl (Schéma 19). La propagation procède donc par des espèces actives de type alcoolate [58]. Ce mécanisme a été confirmé par les études de Kricheldorf [59] et d'Hofman [60] qui ont prouvé par RMN l'existence de groupements esters de méthyle et hydroxyles aux extrémités des polymères amorcés par du méthanolate de potassium. Malgré tous les essais réalisés, le contrôle de la polymérisation par cette voie est difficile. Les réactions de trans-estérifications inter- et intramoléculaires ne peuvent être évitées, ce qui rend aléatoire la synthèse de copolymères à blocs [61].

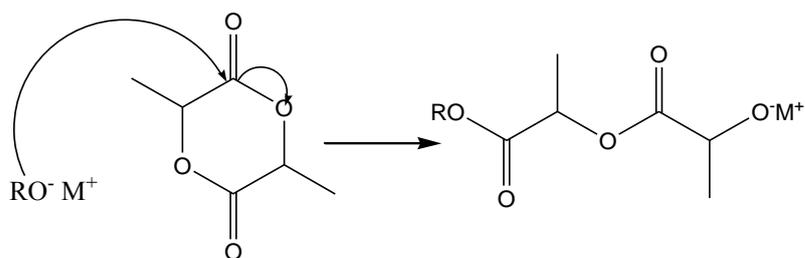


Schéma 19 : mécanisme d'amorçage anionique du lactide

IV.2.3. Mécanisme de polymérisation par coordination/insertion

Les réactions de trans-estérifications intermoléculaires et intramoléculaires sont dues à une réactivité trop élevée du centre actif alcoolate qui amorce et propage la polymérisation. La réactivité de l'alcoolate peut être diminuée en modifiant la nature du contre ion, afin d'éliminer ces réactions. De nombreux groupes de recherche ont utilisé comme amorceurs des alcoolates et des dérivés organométalliques, des métaux de transition des groupes II, III et IV de la classification périodique, tels que le zinc, le titane, le germanium et surtout l'aluminium et l'étain [62, 63]. En fait, quel que soit le type d'alcoolate de métal, la polymérisation se produit selon un processus de coordination/insertion analogue qui implique la coordination du monomère sur le métal et son insertion dans la liaison Métal–Oxygène. Dans un mécanisme de coordination/insertion avec un complexe métallique, l'ajout d'un monomère se déroule en quatre étapes successives (Schéma 20). Dans un premier temps, le monomère se coordonne sur le centre métallique acide de Lewis. Dans un second temps, l'alcoolate s'insère dans la liaison $C=O \rightarrow M$ par addition nucléophile du groupement RO^- sur le carbonyle. Enfin, il y a ouverture de cycle par rupture de la liaison $C(acyl)-O$. Le lactide peut de nouveau se coordonner sur l'alcoolate de métal généré conduisant ainsi à l'ouverture d'un autre monomère. L'hydrolyse de la liaison $O-M$ permet la libération de l'alcool terminal.

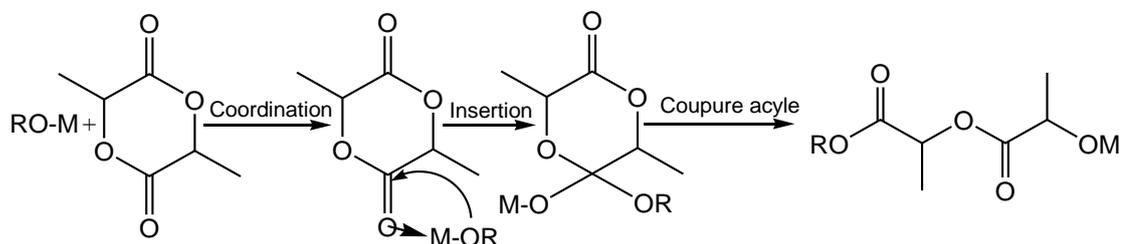


Schéma 20 : mécanisme de coordination insertion

IV.2.3.1. Les amorceurs à base d'aluminium

Un des systèmes d'amorçage de la polymérisation du lactide selon un mécanisme par coordination/insertion fait appel aux composés à base d'aluminium et surtout à l'isopropanolate d'aluminium qui permet d'obtenir des polymères avec une faible polymolécularité et des masses molaires contrôlées dans des temps relativement courts [64, 65]. Le mécanisme d'une telle polymérisation a été étudié en détail par Dubois [66-69] (Schéma 21).

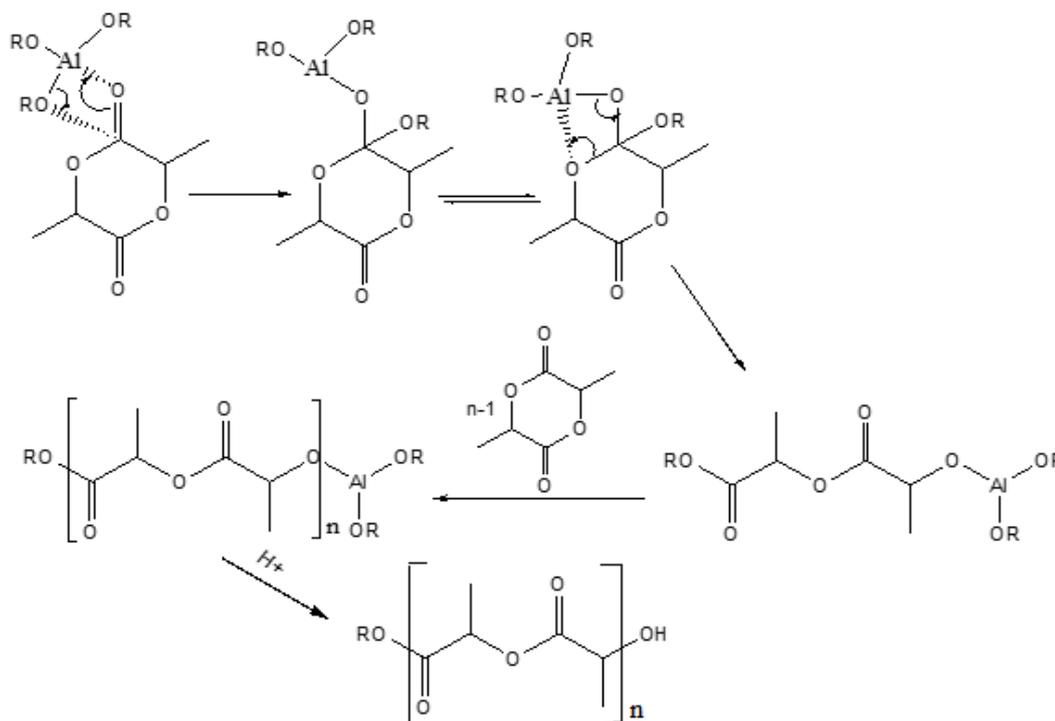


Schéma 21 : mécanisme de polymérisation du lactide amorcée par $\text{Al}(\text{OiPr})_3$

IV.2.3.2. Les amorceurs à base d'étain

Les carboxylates de métaux sont aussi utilisés pour amorcer les polymérisations des lactones selon un mécanisme de coordination/insertion mais ils bénéficient d'un caractère moins nucléophile que les alcoolates et se comportent comme des catalyseurs et non comme de réels amorceurs. Pour que ces carboxylates puissent amorcer la polymérisation du lactide, il faut ajouter au milieu réactionnel des composés acides (alcools en particulier). Ce sont ces composés qui vont jouer le rôle d'amorceurs, la coordination au monomère étant catalysée par les carboxylates [70]. Si on n'introduit pas de co-amorceur, ce sont des impuretés présentes dans le milieu réactionnel qui vont jouer ce rôle [71]. Ces polymérisations sont le plus souvent réalisées en masse, à des températures proches de 120-150°C.

L'octanoate d'étain (2-éthyl hexanoate d'étain) (Figure 8) est l'amorceur le plus employé et sûrement le plus étudié de tous ceux qui permettent de polymériser le lactide.

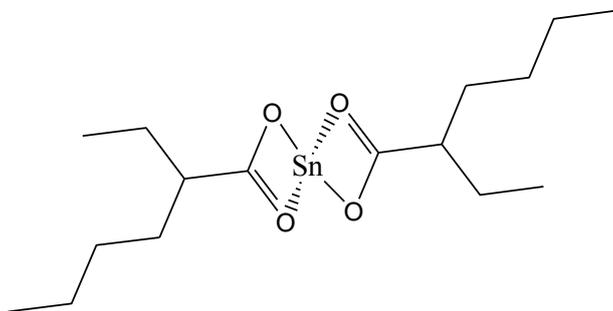


Figure 8 : octanoate d'étain

IV.2.3.3. Les amorceurs à base de zinc

Les catalyseurs les plus répandus, utilisés dans l'industrie, pour la synthèse de polylactides destinés à des applications biomédicales, sont l'octanoate d'étain et le zinc métal. Le premier est très efficace, mais l'utilisation de l'étain, tout comme celle de l'aluminium, est sujette à caution quand il s'agit de procédés biomédicaux en raison de la toxicité de ces métaux vis-à-vis du métabolisme humain [72]. L'idéal serait un catalyseur ou un amorceur qui puisse être métabolisé par le corps humain. Les sels ou les complexes dérivés du zinc sont très prometteurs de ce point de vue, car le zinc est un oligo-élément qui peut être présent dans le corps humain à des taux élevés [73] et ses dérivés organiques sont souvent très réactifs. Plusieurs de ces composés ont été testés pour la polymérisation du lactide ces quarante dernières années, mais la plupart d'entre eux ont beaucoup d'inconvénients.

La poudre de zinc est un bon amorceur, facile à manipuler, mais il faut la séparer du polylactide après la polymérisation [74]. En ce qui concerne le diéthyle zinc, il est auto-inflammable à l'air, très réactif et pose des problèmes de contrôle des masses molaires [75]. Kleine [76] a utilisé le chlorure de zinc pour amorcer du L- lactide et du DL-lactide mais son étude ne mentionne ni les valeurs des rendements, ni celles de la viscosité de la solution, ni celles de la masse molaire des polymères obtenus. Bero a utilisé l'oxyde de zinc et le stéarate de zinc qui ne permettent d'obtenir que des oligomères et entraînent des réactions de racémisation partielle du polylactide, surtout quand ils sont utilisés à des concentrations assez élevées [74]. Une étude de cette réaction de polymérisation par ouverture de cycle en masse du L-lactide à 110°C, amorcée par le Zn(DMH)₂ (le zinc bis(2,2-diméthyl-3,5-heptanedionato-O,O')) (figure 8), a été réalisée par M. Trollsas. Les résultats obtenus semblent corrects mais le

ligand du zinc utilisé n'appartient pas au métabolisme humain et sa toxicité est inconnue [77] (Figure 9). Ces résultats sont comparés à ceux enregistrés pour un amorceur à base d'octanoate d'étain, l'amorçage par le dérivé de l'étain conduit à une polymérisation initialement plus rapide.

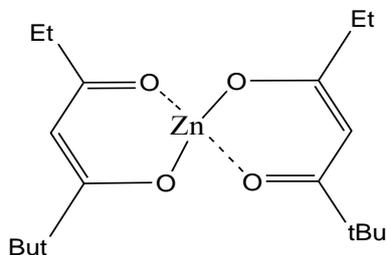


Figure 9 : Zn(DMH)₂

Vert et son équipe ont étudié la polymérisation en masse du D,L-lactide, à 140°C, amorcée par le zinc métal [51]. Les polylactides obtenus présentent des degrés de polymérisation (DP_n) élevés. Cette même équipe a fait une étude comparative des résultats obtenus en utilisant le zinc métal et le lactate de zinc. Ils ont constaté que les taux de conversion pour les polymérisations amorcées par le lactate de zinc sont bien supérieurs à ceux atteints en présence de zinc métal.

Plus récemment, Kricheldorf [78] a mené une étude comparative de la polymérisation du L-lactide en présence de divers amorceurs à base de zinc (lactate, glycolate et mandelate de zinc; chlorure, bromure et iodure de zinc). Les résultats de ces travaux montrent que ce type de polymérisations réalisées, en masse, à 120°C et 150°C, ne permettent d'atteindre que des conversions limitées au bout de temps de polymérisation assez longs (20 à 200 heures). Ces valeurs ne sont données et discutées que dans le cas d'un amorçage par le lactate de zinc avec des alcools utilisés comme co-amorceurs (alcool benzylique, testostérone...). Dans ce cas, en masse à 150°C, Kricheldorf remarque que la polymérisation est mieux contrôlée qu'en l'absence de co-amorceur mais les valeurs des masses molaires expérimentales et théoriques restent quand même bien différentes.

IV.2.3.4. Les amorceurs à base de complexes

Lors de la polymérisation en chaîne, il est nécessaire de maîtriser la réactivité de la chaîne en croissance afin d'avoir un maximum de contrôle. Depuis la polymérisation dite de Ziegler-Natta, de nombreux complexes métalliques ont été développés pour les réactions de polymérisations [79]. Des progrès remarquables ont été rapportés concernant le développement de catalyseurs à site unique en métal pour la polymérisation d'oléfines, relativement peu de catalyseurs métalliques bien définis sont disponibles pour la polymérisation par ouverture de cycle comme le lactide [80].

En 2001, Geoffrey W. Coates et son équipe ont étudié la réaction de polymérisation de lactide initiée par les complexes de zinc et de magnésium β -Diiminato [81]. Les Complexes $[(\text{BDI-1})\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2]$, $[(\text{BDI-1})\text{ZnOiPr}]_2$, $[(\text{BDI-1})\text{ZnOCH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}]$, $[(\text{BDI-1})\text{ZnEt}]$, et $[(\text{BDI-1})\text{ZnOAc}]_2$ (Schéma 22) ont été testés en polymérisation de rac-lactide (Tableau 1). D'après les données du tableau, l'identité de l'initiateur affecte significativement à la fois le poids moléculaire et la polydispersité des polymères.

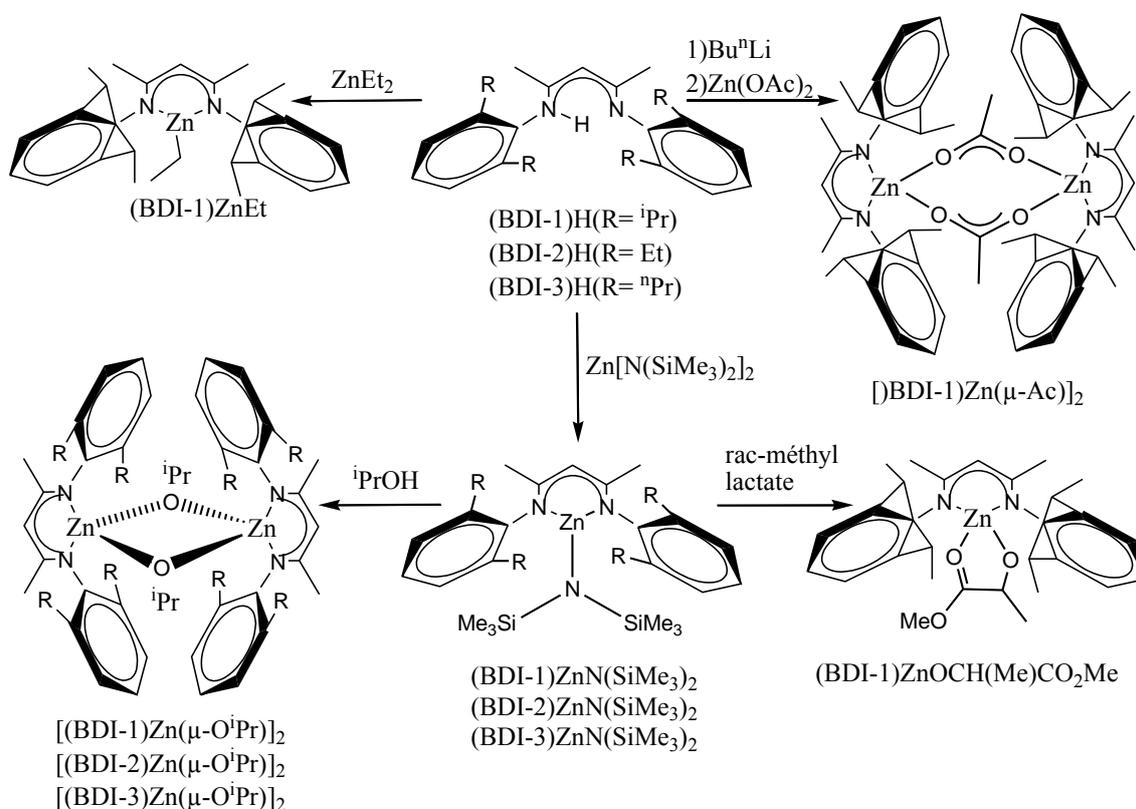


Schéma 22 : structures des complexes utilisés comme initiateur

Tableau 1 : effet des groupes initiateurs (BDI-1)ZnX sur le rac lactide.

Entrée	Catalyseurs	Temps (h)	Conv.%	Mn(kg/mol)	Mw/Mn
1	(BDI-1)ZnN(SiMe ₃) ₂	10	97	33,6	2,95
2	[(BDI-1)Zn(μ-O ^t Pr) ₂	0,33	95	37,9	1,10
3	rac-(BDI-)ZnOCH(Me)CO ₂ Me	0,33	97	30,5	1,14
4	(BDI-1)ZnEt	20	97	63,3	1,83
5	[(BDI-1)Zn(μ-Ac) ₂	70	92	61,4	2,07

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide initiée par des alcoolates de magnésium et de zinc, a été étudiée par J.-C. Wu *et al*, en 2005 [82] (Schéma 23). Cette réaction de ROP de L-lactide, catalysée par les complexes **19** et **20** (Figure 10) a été réalisée dans le toluène ou le dichlorométhane.

Les résultats expérimentaux (Tableau 2) indiquent que **19** et **20** sont des amorceurs efficaces.

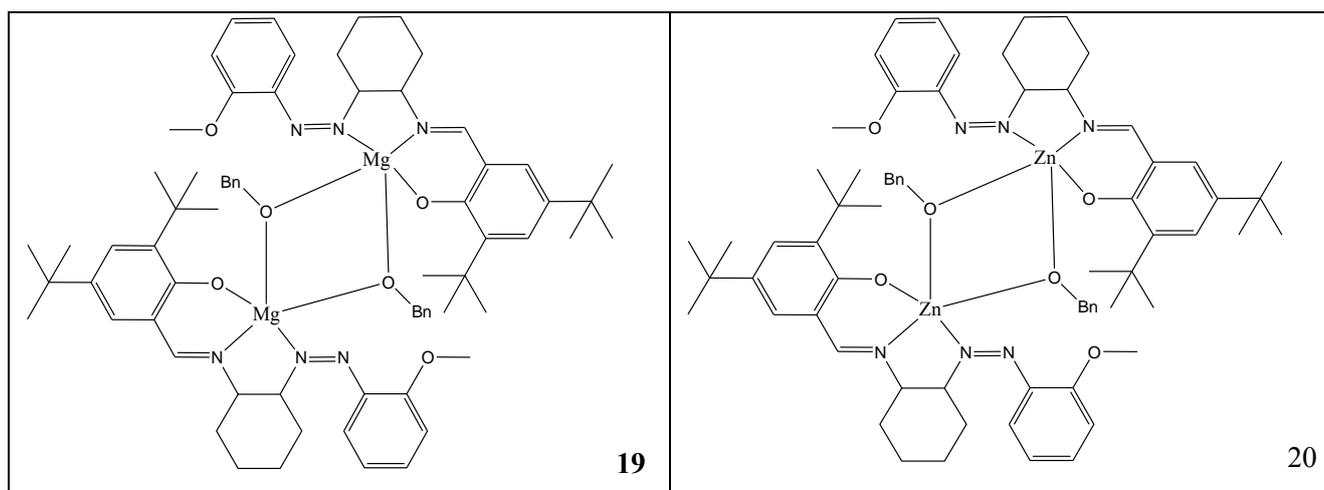


Figure 10 : structures des complexes **2** et **4**

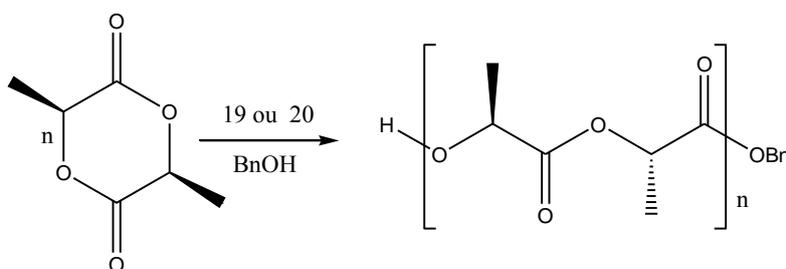


Schéma 23 : ROP de L-lactide initié par les complexes **19** et **20** dans le toluène

Tableau 2 : ROP de L-lactide initié par les complexes 19 et 20 dans le toluène

Entrée	Complexes	[M] ₀ /[I] ₀	T(°C)	t(h)	Conversions	PDI
1	19	25 :1	25	0,75	98	1,10
2	19	50 :1		0,75	98	1,07
3	19	75 :1		0,75	94	1,05
4	19	100 :1		0,75	96	1,09
5	20	25 :1	60	3,5	93	1,09
6	20	50 :1		3,5	90	1,05
7	20	100 :1		4	95	1,03
8	20	150 :1		4,5	89	1,03

En 2006, des complexes bi-nucléaires de cobalt synthétisés par L.E. Breyfogle ont montré une bonne activité en polymérisation par ouverture de cycle du lactide et de la caprolactone [83] (Figure 11).

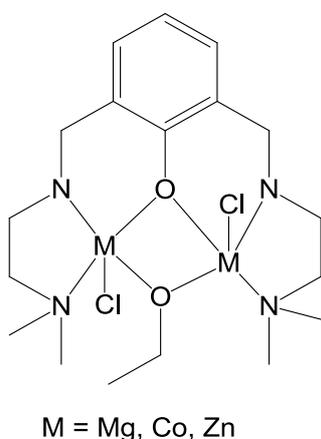


Figure 11 : complexes binucléaires actifs en ROP

Récemment, le complexe $[L^1Zn_2(\mu-OEt)Cl_2]$ obtenu à partir du ligand L^1 donné à la figure 2 a été testé en catalyse pour la polymérisation de lactide, il est un initiateur efficace [84], ses analogues, le Mg(II) et Co(II) étaient moins efficaces [85].

En 2008 Charlotte K. Williams et son équipe ont amélioré la synthèse des complexes du type $[L^nZn_2(\mu-OEt)X_2]$ [86] et ces nouveaux complexes ont été testés comme initiateurs pour la polymérisation de lactide (tableau 3). Les réactions de polymérisations ont été

effectuées dans le chlorure de méthylène à température ambiante dans un rapport initiateur/lactide 1/200. Les initiateurs ont tous été produits *in situ* par réaction entre $[L^nZn_2(\mu-X)X_2]$ et KOEt, suivie d'une élimination du sous-produit KX et l'excès KOEt par filtration.

Tableau 3 : ROP de lactide initié par les complexes du type $[L^nZn_2(\mu-OEt)X_2]$

complexes	Conversion ^b (%)	Temps (min)	M _n ^c	PDI ^c
$[L^1Zn_2(\mu-Et)Cl_2]$	90	183	18 500	1.15
$[L^1Zn_2(\mu-Et)Br_2]$	91	22	18 500	1.15
$[L^1Zn_2(\mu-OEt)I_2]$	98	1453	18 200	1.15
$[L^2Zn_2(\mu-Et)Br_2]$	91	4299	14 200	1.06
$[L^3Zn_2(\mu-Et)Br_2]$	92	1	23 800	1.06

En 2013, les complexes alcoolates bis(imino) bispyridine de fer ont été synthétisés et utilisés comme catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle dans la polymérisation de rac- lactide pour la première fois par l'équipe de Jeffery A. Byers [87]. Les activités des catalyseurs sont particulièrement sensibles à la nature de l'alcoolate. La réaction a affiché les caractéristiques d'une polymérisation vivante avec la production de polymères qui présentaient des distributions de poids moléculaires bas, des relations linéaires entre le poids et la conversion moléculaire et la croissance du polymère observé pour un maximum de quinze additions séquentielles de monomères de lactide à la réaction de polymérisation.

Le mécanisme réactionnel a révélé que les complexes bis(imino) bispyridine de fer à ligand phénolate amorcent la polymérisation avec un ligand anionique phénolate, alors que les complexes alcoolates bis(imino) bispyridine de fer amorcent la polymérisation avec deux ligands alcoolates. L'oxydation du fer (II), précurseur de catalyseur, conduit à un complexe de fer cationique (III) bis-alcoolate complètement inactif en polymérisation de lactide (Schéma 24).

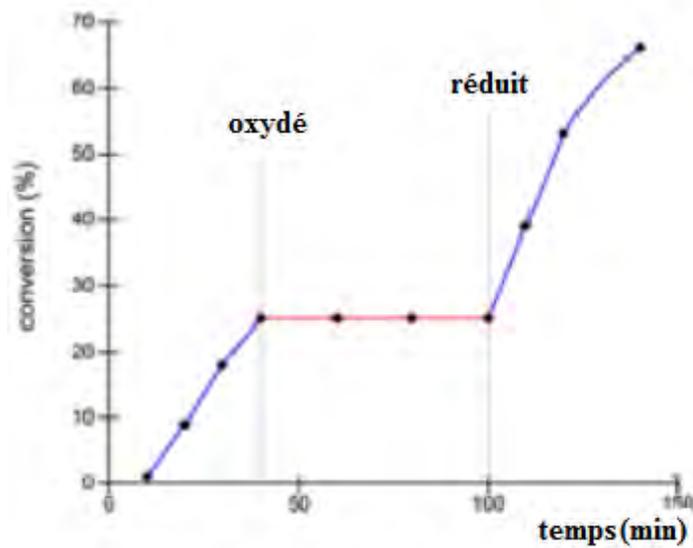
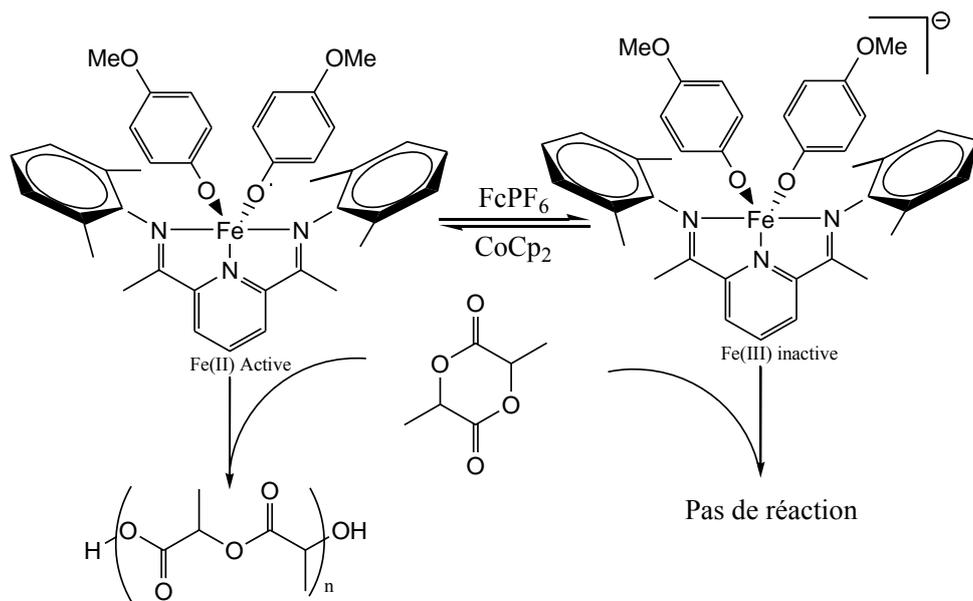


Schéma 24 : polymérisation de Lactide contrôlée catalysée par les complexes Bis (imino) pyridine fer Bis (alcoxyde)

En 2014, Christophe M. Thomas et son équipe ont synthétisé et utilisé des complexes de zinc et de cobalt à base de ligands tripodaux (figure 12) comme catalyseurs pour la polymérisation du rac-lactide à 130°C, dans des conditions sans solvant. Les polymères obtenus ont des masses moléculaires contrôlées et des polydispersités étroites [88].

Tableau 4 : ROP de L-lactide initié par des complexes de Co et de Zn

Entrée	[LA]/[I]	[BnOH]/[I]	Temps(h)	Conversion	PDI
1	1000	10	3	11	ND
2	1000	10	3	0	ND
3	1000	10	3	13	1,06
4	1000	–	0,25	28	2,02
5	1000	10	0,25	75	2
6	5000	10	0,25	44	1,71

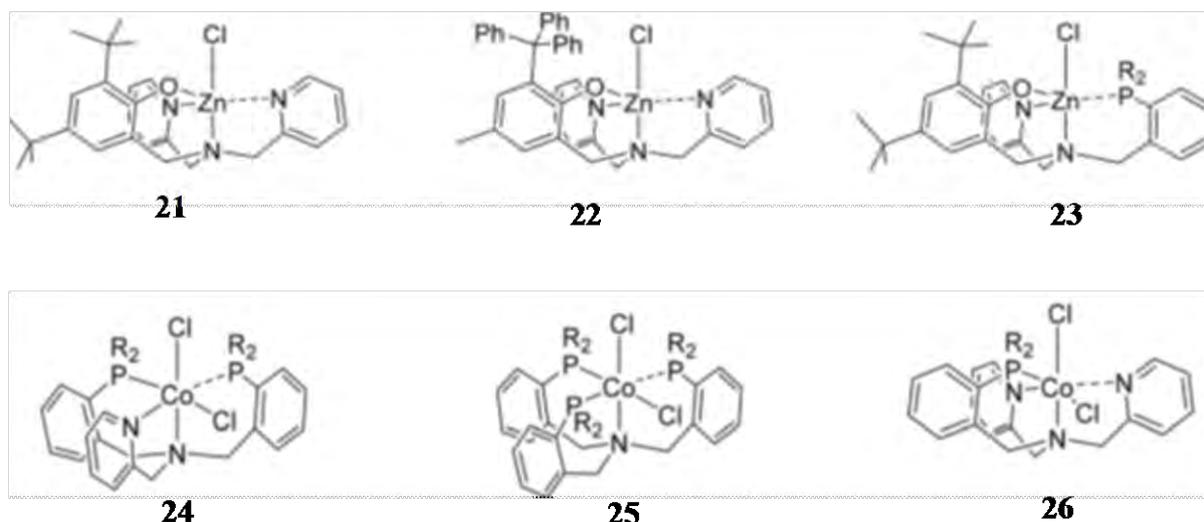


Figure 12 : structures des complexes de zinc et de cobalt

Haiyan Ma et son équipe ont étudié, en 2014, la stéréosélectivité dans la réaction de polymérisation de rac-lactide initiée par le zinc et le magnésium [89]. Les Complexes 7 à 12 (Schéma 25) ont été testés dans la polymérisation par ouverture de cycle catalytique de rac-lactide à température ambiante dans différents solvants. Les complexes de zinc 7 à 10 ont montré des activités catalytiques modérées en polymérisation. 90-480 min sont nécessaires

pour atteindre des conversions élevées. Les complexes silylamido ont donné des polymères ayant de larges distributions de poids moléculaires plus élevés que les valeurs théoriques. En revanche, la polymérisation initiée par des systèmes alcoolates est bien contrôlée, le PLA est obtenu avec des distributions de poids moléculaires étroites ($M_w/M_n = 1,03-1,12$) et des valeurs de M_n proches des valeurs théoriques.

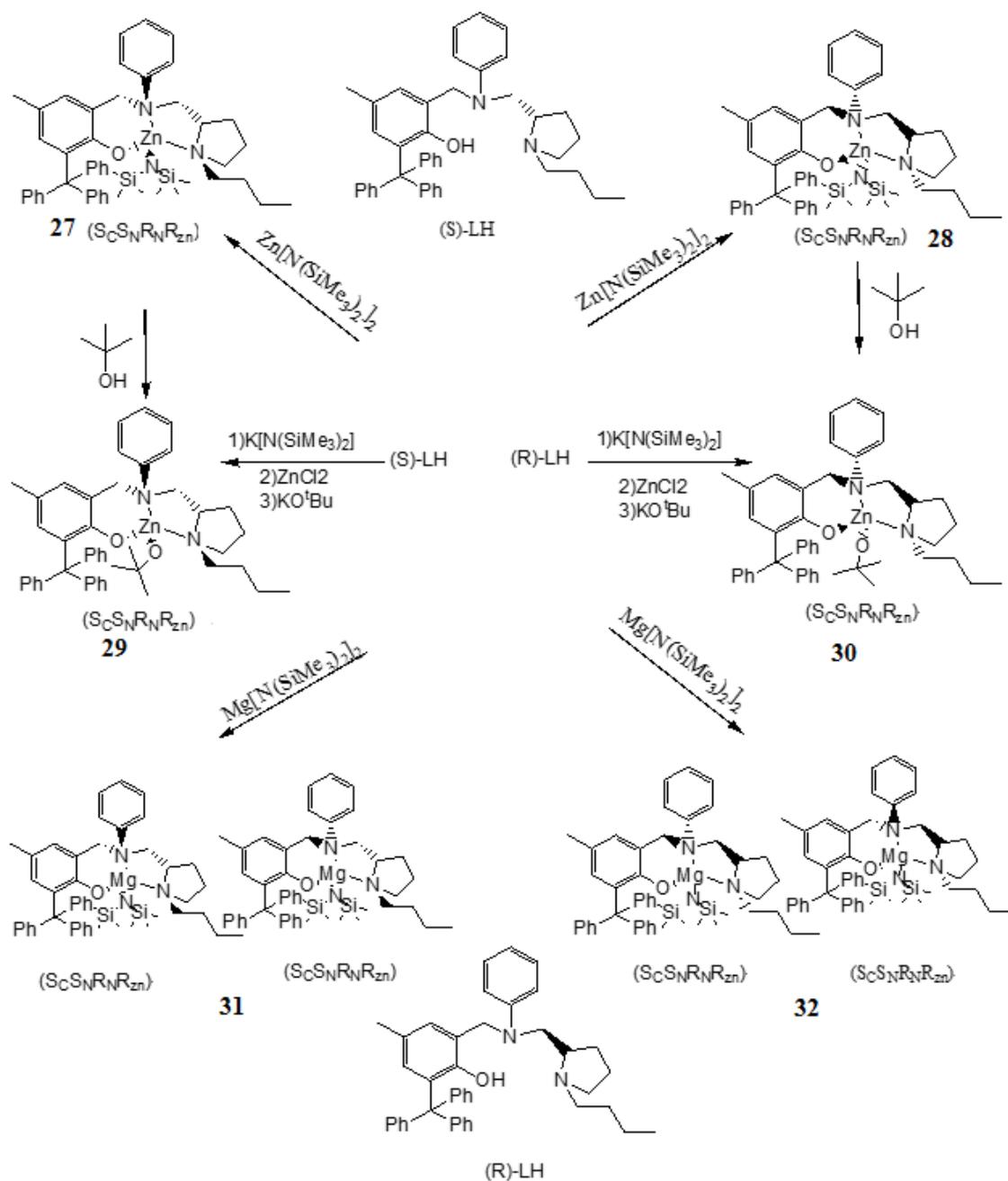


Schéma 25 : structures des complexes 27, 28, 29, 30, 31, 32.

Récemment des complexes avec des ligands phenoxy-imines ont été synthétisés par l'équipe de Vanessa Taberero [90]. Ces complexes sont extrêmement actifs en catalyse de polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de rac-lactide (schéma 26), des conversions de 100 % ont été obtenues en moins de 1min.

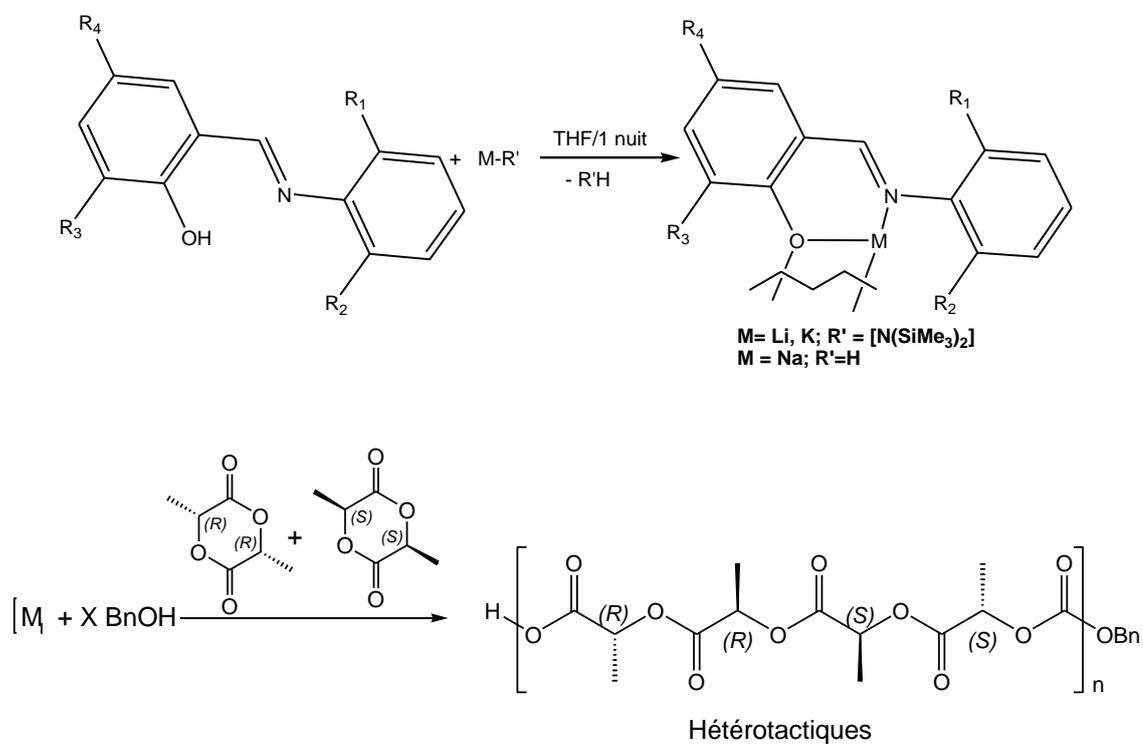


Schéma 26 : polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de rac-lactide

RÉFÉRENCES

- [1] a) J.M. Westley, R.H. Evans Jr., C.M. Liu, T.E. Hermann, J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6784; b) C.M. Liu, T.E. Hermann, M. Liu, D.N. Bull, N.J. Palleroni, B.L.T. Prosser, J.M. Westley, P.A.J. Miller, *Antibiotics*, **1979**, *32*, 95; c) K.C. Nicolaou, D.P. Papahatjis, D.A. Claremon, R.E. Dolle III, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6967; d) K.C. Nicolaou, D.A. Claremon, D.P. Papahatjis, R.L. Magolda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 6969.
- [2] a) M.O. Chaney, P.V. Demarco, N.D. Jones, J.L. Orrolowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1932; b) R.K. Boeckmann Jr., A.B. Charette, T. Asberom, B.H. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7553.
- [3] a) B. A. Trofimov, L. N. Sobenina, A.P. Demenev, A. I. Mikhaleva, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2481. b) T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1831. c) N. R. Candeias, L. C. Branco, P. M.P. Gois, C. A. M. Afonso, A. F. Trindade, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2703. d) A. V. Gulevich, A. S. Dudnik, N. Chernyak, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3084.
- [4] a) S. Tamaru, L. H. Yu, W. J. Youngblood, K. Muthukumar, M. Taniguchi, J. S. J. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 765. b) K. Muthukumar, M. Ptaszek, B.Noll, W. R. Scheidt, J. S. J. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5354. c) S. H. H. Zaidi, K.Muthukumar, S. Tamaru, J. S. J. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8356. d) H. Kikuchi, M. Sekiya, Y.Katou, K. Ueda, T. Kabeya, S. Kurata, Y. Oshima, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1693. e) R. J. Wakeham, J. E. Taylor, S.D. Bull, J. A. Morris, J. M. J. Williams, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 702.
- [5] a) R. A. Jones, In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds. Pergamon: Oxford, **1984**, Vol. 4, Chapter 3.3. b) A. R. Katritzky, In *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, 1986, Chapter 3.3. c) H. Anderson, C. E. Loader, *Synthesis* **1985**, *3*, 353.
- [6] M. Kakushima, P. Hamel, R. Frenette, J. Rokach, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3214.
- [7] J. M. Muchowski, D. R. J. Solas, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 203.
- [8] H. J. Anderson, C. E. Loader, R. X. Xu, N. Le, N. Gogan, R. McDonald, L. G. Edwards, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 896.
- [9] M. C. Harsanyi, R. K. J. Norris, *J. Org. Chem.* **1988**, *52*, 2209.
- [10] G. Aimo, I. Degani, R. Fochi, *Synthesis* **1979**, *51*, 223.
- [11] I. Degani, R. Fochi, V. Regondi, *Synthesis* **1988**, *53*, 2245.

- [12] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, G. Kondaji, R. Srinivasa Rao, S. Praveen Kumar, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8133.
- [13] F. Jafarpour, H. Hazrati, M. Darvishmolla, *Synthesis et catalysis*, **2014**, *356*, 1.
- [14] G. L. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 881.
- [15] D. G. Durham, C. G. Hughes, A. H. Rees, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3223.
- [16] A. G. Anderson, M. M. J. Exner, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3952.
- [17] P. Belanger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2505.
- [18] G. L. Ciamician, P. Silber, *Chem. Ber.* **1885**, *18*, 881.
- [19] a) R. A. Jones, G. P. Bean, *In The Chemistry of Pyrroles; Academic: London*, **1977**; Chapter 4. b) R. A. Jones, *In Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds. Pergamon: Oxford, **1984**; Vol. 4, Chapter 3.3.
- [20] V.A. Knizhnikov, N.E. Borisova, N. Ya. Yurashevich, L. A. Popova, A. Yu. Chernyad'ev, Z. P. Zubreichuk, and M. D. Reshetova, *Russian J. Org Chem*, **2007**, *43*, 858.
- [21] C. E. Loader, H.J. Anderson, *Synthesis*. **1978**, 295.
- [22] a) K. Olson, et P. A. Pernemalm, *Acta Chem. Scand, Ser. B* **1979**, *33*,125 ; R. Miller, et K. Olson, *Acta Chem. Scand, Ser. B* **1981**, *35*, 303.
- [23] S. Kumar, G. Mani, S. Mondal, and P. K. Chattaraj, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12527.
- [24] a) C. H. Lee, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427. b) K. O. Jeon, J. H. Jun, J. S. Yu, C. K. J. Lee, *Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 763.
- [25] a) S.Massa, R. Ragno, G. C. Porretta, A. Mai, A. Retico, *Arch. Pharm.* **1993**, *326*, 539.
b) D. M. Wallace, S. H. Leung, M. O. Senge, K. M. J. Smith, *Org. Chem.* **1993**, *58*, 7245.
c) A. Loussouarn, G. Servant, J. Guervenou, G. Sturtz, *Phosphorus, Sulfur* **1996**, *113*, 275.
d) Y. Kuroda, H. Murase, Y. Suzuki, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2411.
e) X. J. Shi, W. K. Su, W. G. Shan, *J. Indian Chem. Soc.* **2005**, *82*, 1019.
- [26] J. Bergman, L. Venemalm, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3741.
- [27] a) Q. Q. Xia, W. Z. Chen, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 9366 b) X. G. Liu, B. Sun, Z. Y. Xie, X. J. Qin, L. Liu, H. X. Lou, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3104.
- [28] *La vie des sciences CRAS*; **1998**, tome 5, n° 3 p. 188.
- [29] A. Shulman; F. P. Dwyer; D. P. Meuer, Eds. *Chelating agents and metals chelates*, Academic press; New York. **1964**, p.38.
- [30] A. L Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349.
- [31] a) H. Adams, L.R. Cummings, D. E. Fenton, P. E. McHugh, *Inorg. Chem .Commun.* **2003**, *6*, 19. b) B. Dutta, P. Bag, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 147. c) K.

- Shanmuga Bharathi, Kalilur A. Rahiman, K. Rajesh, S. Sreedaran, P. G. Aravindan, D. Velmurugan, V. Narayanan, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2859. d) P. Biswas, M. Ghosh, S. K. Dutta, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4830. e) G. Ambrosi, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, A. Guerri, M. Micheloni, P. Paoli, R. Pontellini, P. Rossi, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 309.
- [31] a) G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699. b) H. Vahrenkamp, *Dalton Trans.* **2007**, 4751.
- [32] a) R. Jikido, H. Shiraishi, K. Matsufuji, M. Ohba, H. Furutachi, M. Suzuki, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 1795. b) H. Sakiyama, K. Ono, T. Suzuki, K. Tone, T. Ueno, Y. Nishida, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 372. c) A. Tamilselvi, M. Nethaji, G. Mugesh, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7797. d) N. Mitixæ, S. J. Smith, A. Neves, L. W. Guddat, L. R. Gahan, G. Schenk, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3338.
- [33] (a) B. M. Trost, J. Jaratjaroonphong, V. Reutrakul, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2778. (b) B. M. Trost, D. W. Lupton, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2023.
- [34] B. M. Trost, S. Shin, J. A. Sclafini, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8602.
- [35] B. M. Trost, C. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2438.
- [36] B. M. Trost, A. H. Weiss, A. J. von Wangelin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8.
- [37] L. E. Garner, H. Zhu, M. L. Hlavinka, J. R. Hagadorn, E. Y.-X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14822.
- [38] Y. D. M. Champouret, W. J. Nodes, J. A. Scrimshire, K. Singh, G. A. Solan, I. Young, *Dalton Trans.* **2007**, 4565.
- [39] T. Koga, H. Furutachi, T. Nakamura, N. Fukita, M. Ohba, K. Takahashi, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 989.
- [40] R. Gupta, S. Mukherjee, R. Mukherjee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4025.
- [41] a) J. D. Crane, D. E. Fenton, J.-M. Latour and A. J. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 2979. b) S. Uozumi, M. Ohba, H. Okawa, D. E. Fenton, *Chem. Lett.*, **1997**, 673.
- [42] P. Amudha, M. Kandaswamy, L. Govindasamy, D. Velmurugan, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4486.
- [43] S. K. Dutta, K. K. Nanda, U. Flörke, M. Bhadbhade, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2371.
- [44] A. Erxleben, J. Hermann, *Dalton Trans.* **2000**, 569.
- [45] E. Nataliya, Borisova, D. Marina, Reshetova, V. Maxim, Kuznetcov, A. Yuri, Ustynyuk ; *Synthesis.*, **2007**, *8*, 1169.
- [46] J. Lena Daumann, R. L. Gahan, P. Comba, G. Schenk, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7669.

- [47] O. Diouf, D. G. Sall, M. Gaye, A. S. Sall and V. D. Noto, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **1999**, *13*, 39.
- [48] F. B. Tamboura, P. M. Haba, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, T. Jouini, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1191.
- [49] M. Dieng, I. Thiam, M. Gaye, A. S. Sall, A. H. Barry, *Acta. Chim. Slov.* **2006**, *53*, 418.
- [50] O. Dechy-Cabaret, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, *Handbook of Ring-Opening Polymerization - Polyesters from dilactones*, Vol. 10, **2009**.
- [51] M. Vert, S. Li, H. Garreau, *J. Controlled Release*, **1991**, *16*, 15.
- [52] J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 145.
- [53] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **1995**, *3*, 225.
- [54] Thèse S. CAILLOL. *Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*, **2002**.
- [55] H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chem.*, **1962**, *56*, 179.
- [56] A. Hofman, R. Szyranski, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.*, **1984**, *185*, 655.
- [57] A. Hofman, S. Slomkowski, S. Penczek, *Makromol. Chem.*, **1987**, *188*, 2027.
- [58] Y. Yamashita, *Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanism and Synthesis*, Mc Grath Ed. *ACS Symposium Series*, **1981**, 166-199.
- [59] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*, 1057.
- [60] H.R. Kricheldorf, C. Boettcher, *Makromol. Chem.*, **1993**, *194*, 1665.
- [61] R.D. Lundberg, F.F. Cox, *Ring Opening Polymerization*, **1969**, *11*, *Frisch and Reegen Ed. New York*.
- [62] H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte, *Makromol. Chem.*, **1962**, *56*, 179.
- [63] H.R. Kricheldorf, M. Berl, N. Scharnagl, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 286.
- [64] Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, *42/43*, 103
- [65] Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1991**, *42/43*,
- [66] N. Ropson, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 6378.
- [67] Ph. Dubois, C. Jacobs, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2266.
- [68] J. Heushen, R. Jerome, Ph. Teyssié, *Macromolecules*, **1981**, *14*, 242
- [69] M.B. Bassi, A.B. Padias, H.K. Hall, *Polym. Bull.*, **1990**, *24*, 227
- C. Jacobs, Ph. Dubois, R. Jerome, Ph. Teyssie, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 3027.
- [70] A.J. Nijenhuis, D.W. Gripjma, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 6419.

- [71] M.C. Tanzi, P. Verderio, M.G. Lampugnani, M. Resnati, E. Dejana, E. Sturani, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **1994**, *5*, 393.
- [72] R.D. Ethel-Browning, *Toxicity of Industrial Metal*, Butterworths, London, **1961**, *44*, 313.
- [73] G. Schwach, J. Coudane, R. Engel, M. Vert, *Polym. Bull.*, **1994**, *29*, 617.
- [74] M. Bero, J. Kasperczyk, Z. Jedlinski, *Makromol. Chem.*, **1990**, *191*, 2287.
- [75] J. Kleine, H. Kleine, *Makromol. Chem.*, **1959**, *30*, 23.
- [76] A. Nijenhuis, D.W. Grijpma, A.J. Pennings, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 6419.
- [77] R.D. Ethel-Browning, *Toxicity of Industrial Metal*, Butterworths, London, **1961**, *44*, 313
- [78] H.R. Kricheldorf, D-O. Damrau, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 1753.
- [79] G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
- [80] M. H. Chisholm, N. W. Eilerts, J. C. Huffman, S. S. Iyer. M. Pacold, K. Phomphrai, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11845.
- [81] M. Bradley Chamberlain, M. Cheng, D. R. Moore, T. M. Ovitt, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3229.
- [82] J.-C. Wu. *Polymer* **46**, **2005**, 9784.
- [83] L. E. Breyfogle, C. K. Williams, V. G. Young, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2006**, 928.
- [84] C. K. Williams, N. R. Brooks, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2002**, 2132.
- [85] L. E. Breyfogle, C. K. Williams, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Dalton Trans.* **2006**, 928.
- [86] P. D. Knight, J. P. Andrew White, K. Charlotte Williams, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 11711.
- [87] B. A. Biernesser, B. Li, A. J. Byers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16553.
- [88] Thèse de doctorat de G. DURIEUX de l'Université Pierre et Marie Curie, Janvier, **2013**.
- [89] H. Wang, Y. Yang, H. Ma, *Macromolécules.* **2014**, *47*, 7750.
- [90] V. Tabernero, J. Cano, *Organometallics.* **2015**, *34*, 477.

CHAPITRE II
SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
COMPLEXES DE ZINC ET DE LEURS
PRECURSEURS

Synthèse et caractérisation des complexes de zinc et de leurs précurseurs

A. Synthèse

I. Structure des ligands

Afin de stabiliser électroniquement et stériquement le centre métallique, les ligands polydentés (figure 13) sont favorisés. La méthode utilisée pour la synthèse de ces ligands est celle de l'amination et de l'amination réductrice en deux étapes. Elle nécessite une amine secondaire, primaire ou de l'ammoniac ainsi qu'un composé carbonylé, (une cétone ou un aldéhyde). Le triacétoxyborohydrure de sodium permet de réaliser l'amination réductrice en une étape [1]. Dans ce travail le tétrahydroaluminate de lithium (LiAlH_4) a été utilisé pour la réduction des imines en amines.

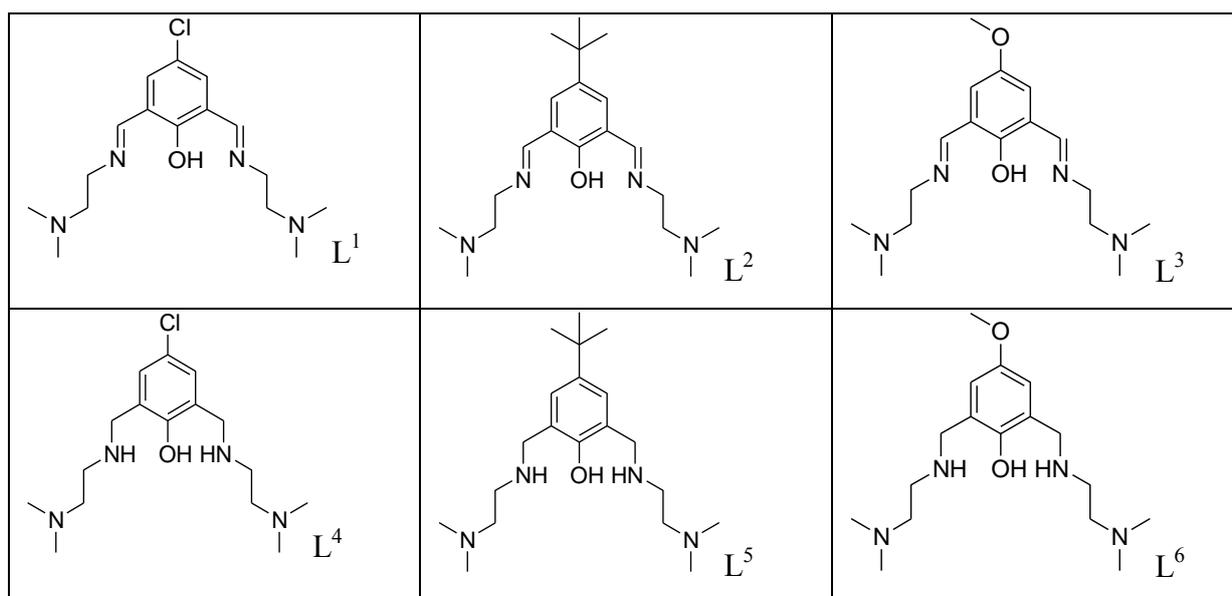


Figure 13 : structures des ligands

II. Synthèse des précurseurs

II.1. Synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtaldéhyde (A01)

Les alcools primaires peuvent être oxydés en aldéhydes et en acides carboxyliques. En solution aqueuse, l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques requiert habituellement des oxydants moins puissants que ceux nécessaires à l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes. Il est donc difficile d'arrêter l'oxydation à l'étape de l'aldéhyde. Ainsi pour la

majorité des préparations au laboratoire, l'emploi d'oxydants doux pour préparer des aldéhydes à partir des alcools primaires doit être encouragé [2]. Pour réaliser la synthèse du ligand L^1 , le précurseur 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (**A01**) a été préparé au laboratoire par action du MnO_2 sur le 4-chloro-2,6-bis(hydroxyméthyl)phénol à la température ambiante dans du chloroforme ($CHCl_3$), pendant 24h (Schéma 27). Ce dialdéhyde a été isolé avec 62% de rendement.

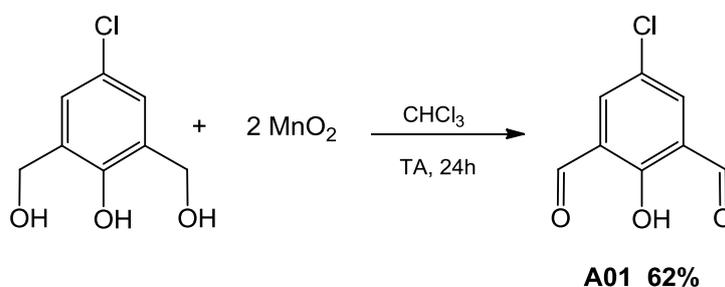


Schéma 27 : synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01)

Pour réaliser la synthèse du ligand L^2 , le précurseur le 5-tert-butyl-2-hydroxybenzene-1,3-dialdéhyde (**A02**) est commercial (Figure 14).

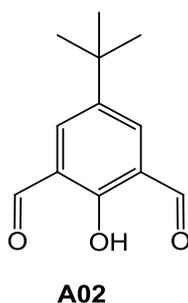


Figure 14 : structure de A02

II.2. Synthèse 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldéhyde (**A03**)

Pour réaliser la synthèse du ligand L^3 , le précurseur 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldéhyde (**A03**) a été réalisé à partir du méthoxyphénol en utilisant la formylation aromatique en présence d'hexamine [3-5] (Schéma 28). Ainsi nous avons mélangé du para- méthoxyphénol, de l'héxaméthylènetétramine dans 10 mL d'acide trifluoroacétique (TFA) à 150°C. Après traitement **A03** est obtenu avec un rendement de 25%.

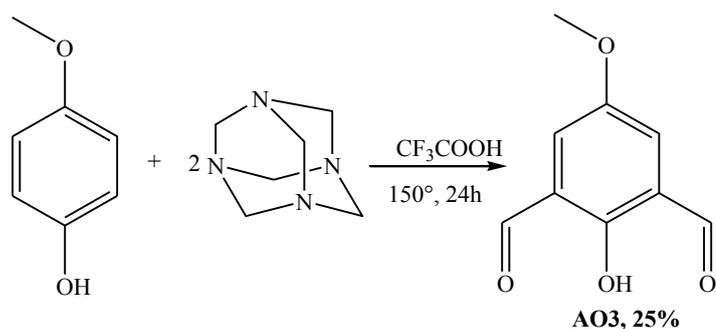


Schéma 28 : synthèse de 2-hydroxy-5-méthoxyisophthalaldehyde (A03)

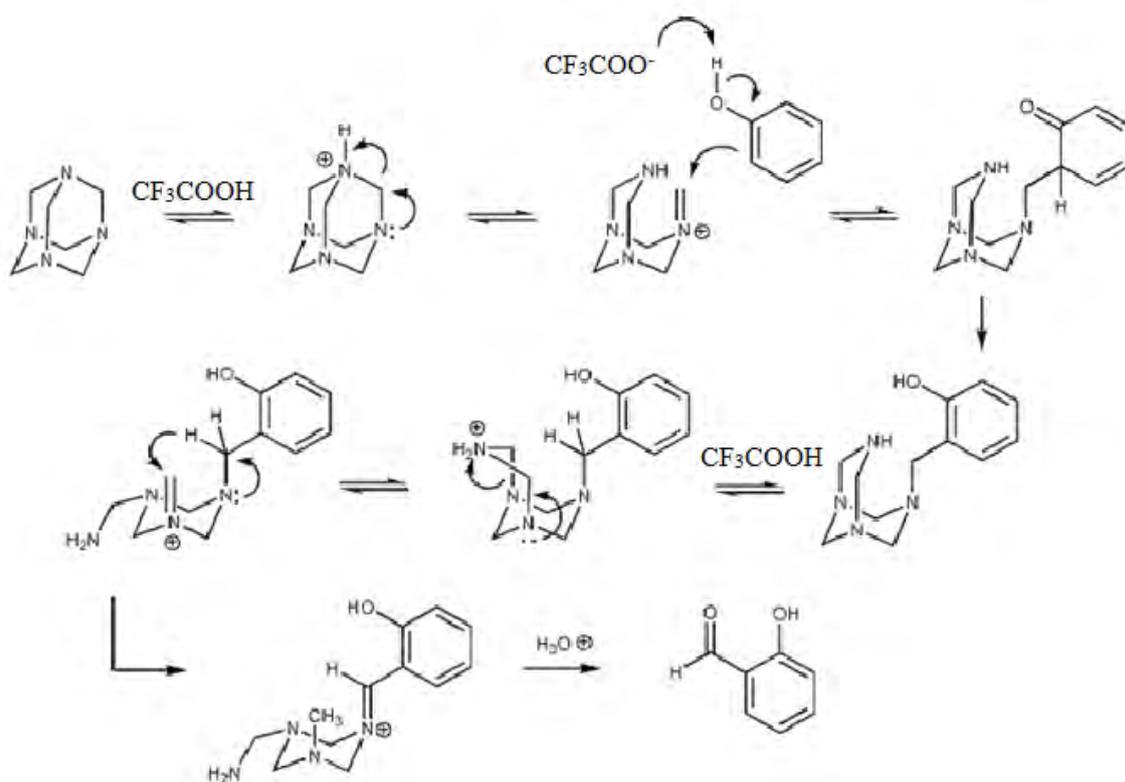


Schéma 29 : Mécanisme proposé pour la synthèse de A03 :

III. Synthèse des ligands

III.1. Synthèse des ligands L^1 , L^2 , L^3

Pour synthétiser les ligands L^1 , L^2 , L^3 (voir Tableau 2) nous avons réalisé la condensation de la *N,N*-diméthyléthane-1,2-diamine respectivement sur les précurseurs **A01**, **A02**, **A03** en présence NH_4PF_6 dans de l'éthanol à reflux (80°C) sous agitation pendant 2h (Schéma 30). Le produit obtenu est dissous dans de l'éther, après concentration et séchage sous vide on obtient une huile de couleur jaune.

Les ligands L^1 , L^2 , L^3 sont obtenus avec des rendements compris entre 78% et 88%.

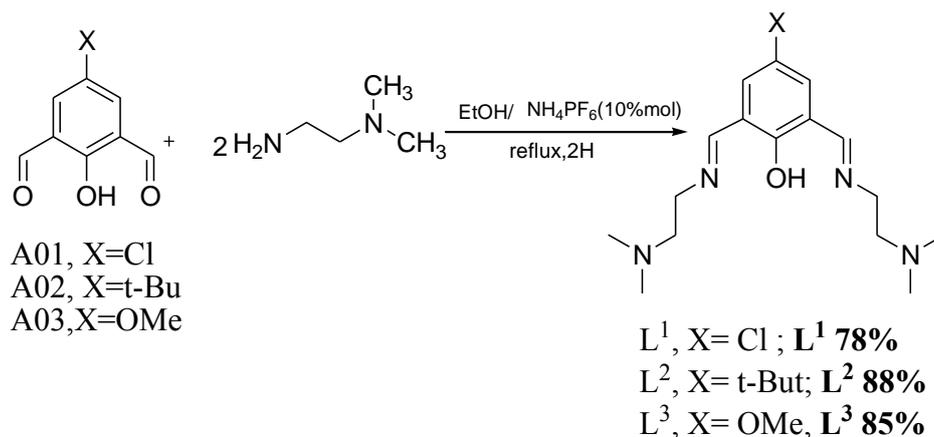


Schéma 30 : synthèse des ligands imines L^1 , L^2 , L^3 .

III.2. Synthèse des ligands L^4 , L^5 , L^6

Pour les ligands L^4 , L^5 , L^6 (voir Tableau 2) nous avons réalisé une amination réductrice en deux étapes respectivement sur les précurseurs $A01$, $A02$, $A03$ (schéma 31). Les imines L^1 , L^2 , L^3 sont isolées avec des rendements compris entre 78% et 88%. L'action du $LiAlH_4$ sur ces imines à température ambiante dans le THF, donne les ligands L^4 , L^5 , L^6 avec des rendements compris entre 91% et 95%.

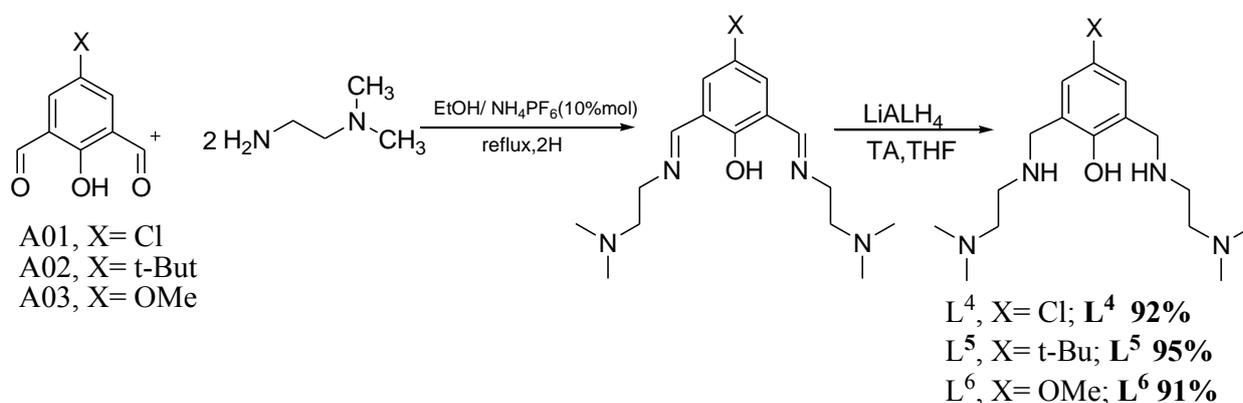


Schéma 31 : synthèse des ligands L^4 , L^5 , L^6 .

IV. Synthèse des complexes

Nous avons réalisé la synthèse de ligands polydentés et neutres L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 et L^6 (Schémas 30 et 31). Ces ligands renferment des cavités pourvues d'atomes électro-donneurs (azote et oxygène) pouvant complexer un ou plusieurs ions métalliques. Les complexes sont obtenus par addition d'un sel métallique, soit le chlorure de zinc soit l'acétate de zinc. Les différents complexes réalisés sont présentés ci-dessous (figure 15).

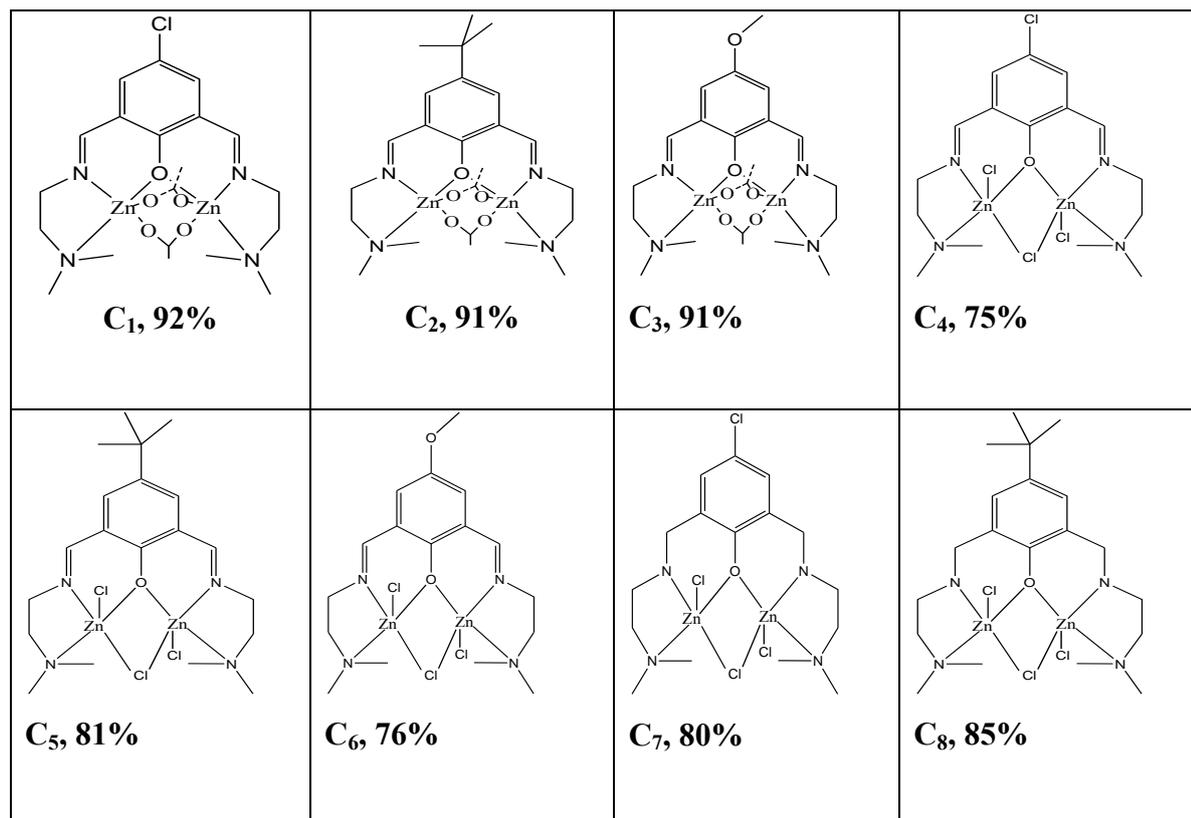


Figure 15: structure des complexes

IV.1. Synthèse des complexes C_1 , C_2 , C_3

Les complexes C_1 , C_2 , C_3 ont été synthétisés à partir des ligands L^1 , L^2 , L^3 , et de l'acétate de zinc dihydraté (schéma 32), à température ambiante en présence de KPF_6 dans du méthanol. Le solide obtenu est cristallisé par diffusion lente dans un mélange chloroforme-pentane. Les cristaux obtenus nous ont permis de caractériser ces complexes par diffraction des rayons X (voir paragraphe III page 57). Les complexes C_1 , C_2 et C_3 sont obtenus avec des rendements compris entre 91% et 94%.

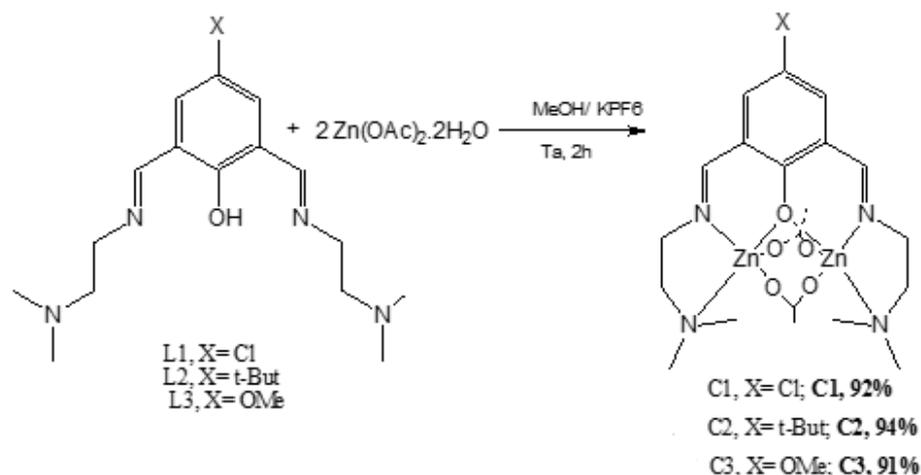


Schéma 32 : synthèse des complexes C₁, C₂, C₃.

IV.2. Synthèse des complexes C₄, C₅, C₆

Les complexes C₄, C₅, C₆, de zinc ont été synthétisés à partir des ligands L¹, L², L³, et du chlorure de zinc dans du méthanol (schéma 33). Pour cela nous avons réalisé un mélange méthanolate de sodium (MeONa), ligand dans du méthanol et du chlorure de zinc. Le solide jaune obtenu est cristallisé par diffusion lente dans un mélange chloroforme-pentane. Les cristaux obtenus nous ont permis de caractériser ces complexes par diffraction des rayons X, et les techniques spectroscopiques usuelles (RMN, IR, masse) voir paragraphe III. Les complexes C₄, C₅ et C₆ sont obtenus avec des rendements compris entre 75% et 81%.

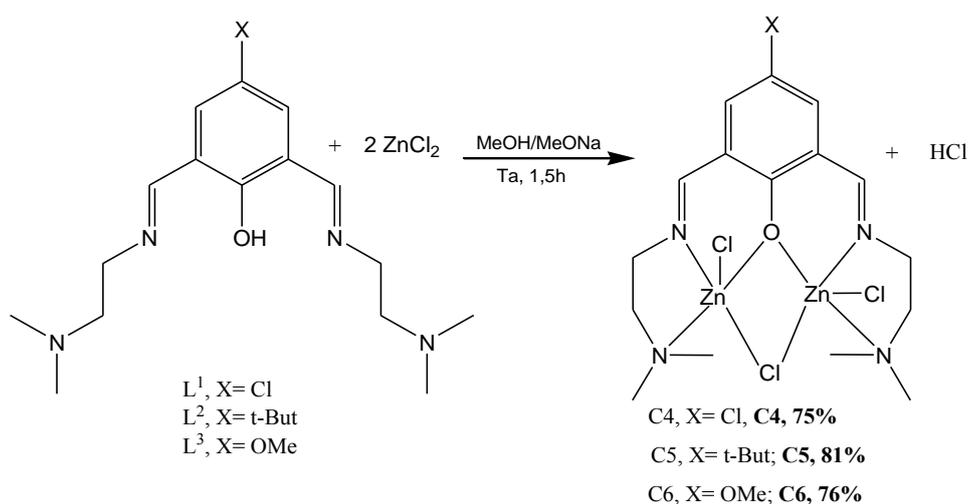


Schéma 33 : synthèse des complexes C₄, C₅, C₆.

Les complexes **C**₇, **C**₈ et **C**₉ ont été synthétisés respectivement à partir des ligands amine **L**⁴, **L**⁵, **L**⁶ et du chlorure de zinc, dans les mêmes conditions que les complexes **C**₄, **C**₅, **C**₆ (schéma 34). Ils sont obtenus avec des rendements compris entre de 80% et 85%.

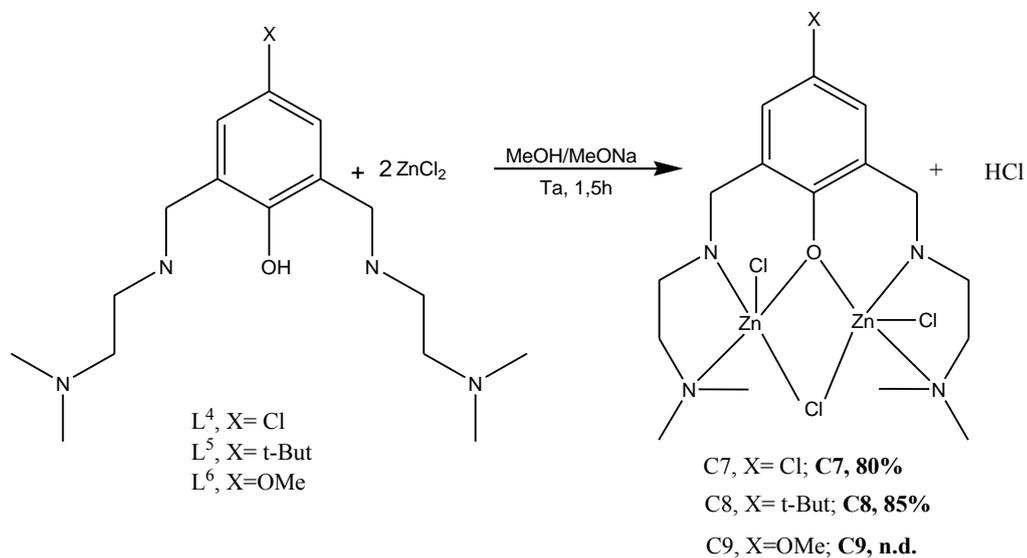


Schéma 34 : synthèse des complexes **C₇, **C**₈.**

B. Caractérisation

Les composés sont caractérisés par les techniques complémentaires et usuelles de spectrométrie :

- Infrarouge (IR)
- Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN¹H) et du carbone (RMN¹³C)
- Spectrométrie de masse.

I. Caractérisation des précurseurs

I.1. Etude du composé A01

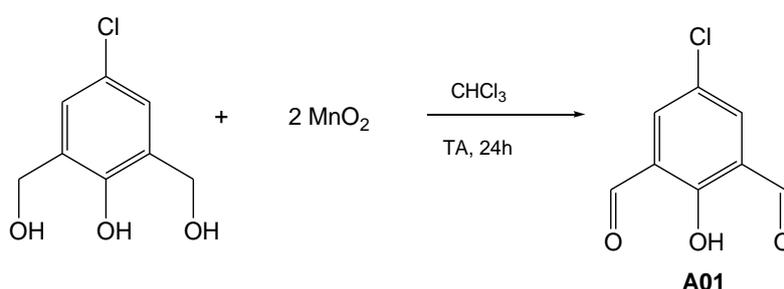


Schéma 35 : synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01)

Nous observons sur le spectre IR de **A01** une bande à 1682 cm⁻¹ attribuée à la vibration ν (C=O).

Le spectre RMN ¹H (figure 16) réalisé dans le chloroforme deutéré (CDCl₃) révèle la présence de trois signaux à 7,92 ppm, 10,20 ppm et 11,53 ppm attribués respectivement aux protons Ar-H, -CH=O et à l'atome d'hydrogène phénolique. Ces trois singulets observés sur le spectre RMN ¹H et la bande à 1682cm⁻¹ de la vibration ν (C=O), confirment la structure du composé **A01**.

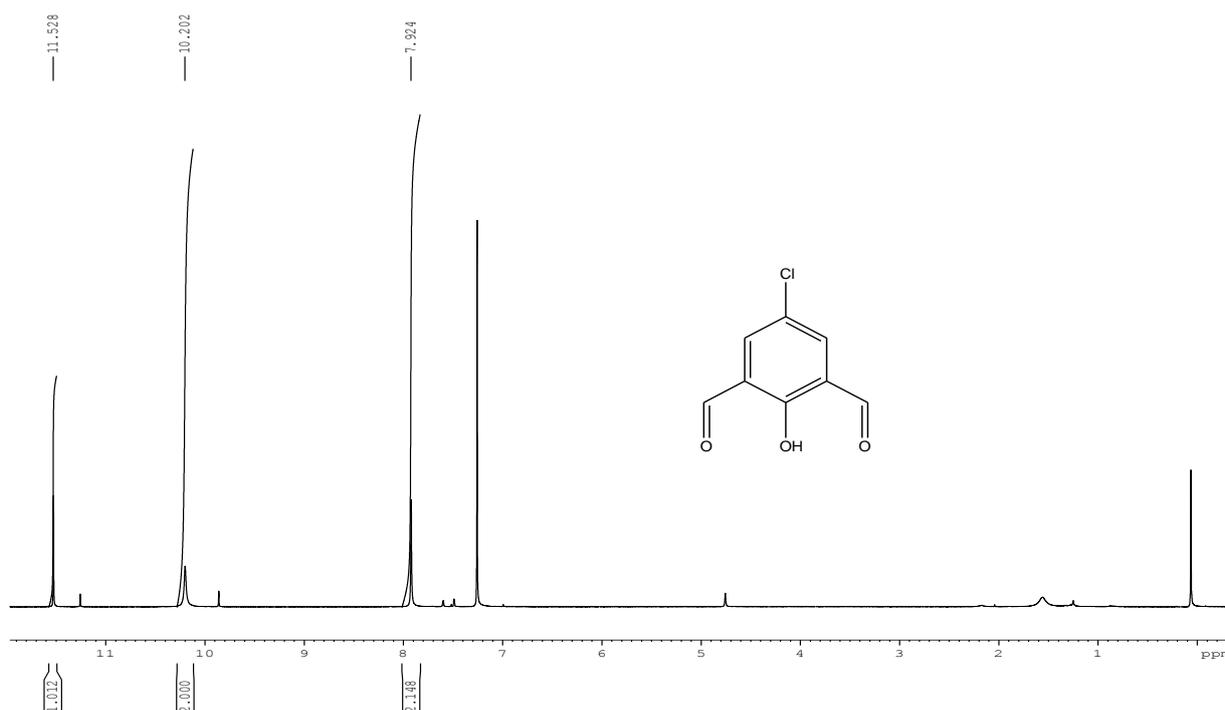


Figure 16 : spectre RMN ^1H du composé A01

I.2. Etude du composé A03

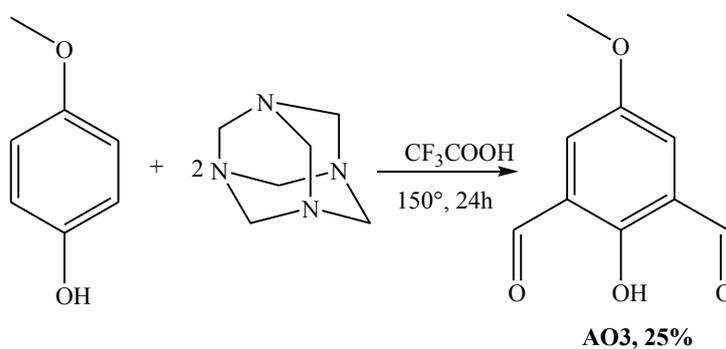


Schéma 36 : synthèse 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldehyde (A03)

Nous observons sur le spectre IR de **A03** une bande à 1672 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. Le spectre RMN ^1H (figure 17) est réalisé dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Les déplacements chimiques observés à 3,86 ppm, 7,51 ppm, 10,22 ppm et 11,13 ppm sont attribués respectivement aux protons $-\text{CH}_3$, Ar-H, $-\text{CH}=\text{O}$ et à l'atome d'hydrogène phénolique. L'apparition d'une bande à 1672 cm^{-1} et les cinq signaux sous forme de singulets observés sur le spectre RMN ^1H confirment la structure du composé **A03**.

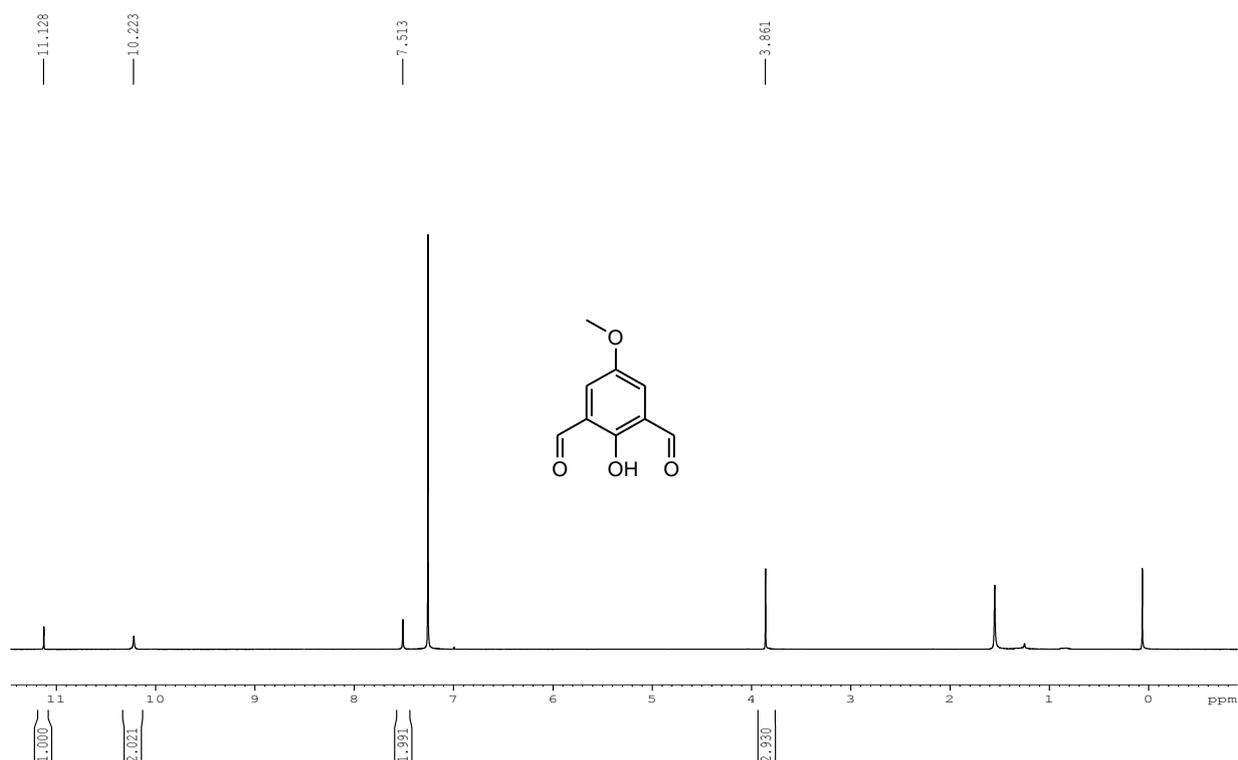


Figure 17 : spectre RMN ^1H du composé A.03

II. Caractérisation des ligands

II.1. Etude des ligands L^1 , L^2 , L^3

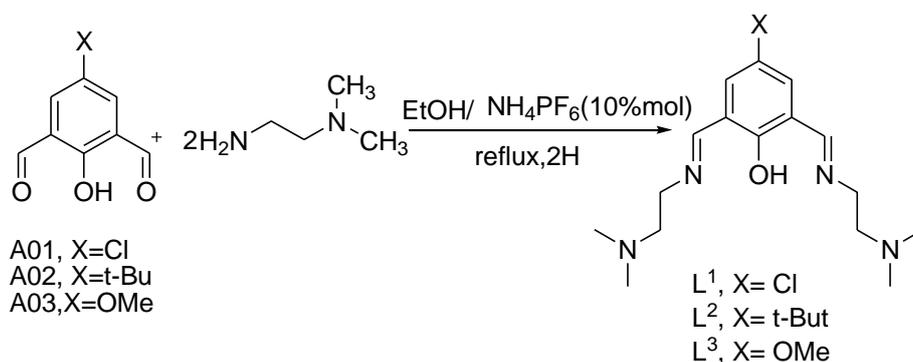


Schéma 37 : synthèse des ligands L^1 , L^2 , L^3 .

Nous observons sur le spectre IR (figure 18) du ligand L^1 une bande à 1637 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine [6], et l'absence de la bande correspondant à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ du précurseur (A01) de ce ligand. Le spectre RMN ^1H (figure 19) révèle la présence de deux signaux sous forme de triplets à 2,63 ppm et à 3,73 ppm attribués respectivement aux

protons $-\text{CH}_2\text{-N}$ et $=\text{N-CH}_2$, et un autre signal sous forme de singulet, à 8,50 ppm intégrant deux protons attribués aux protons imines. Le spectre RMN ^{13}C de L^1 , enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence huit signaux (Figure 20), 163,5 ppm (Carbone $\text{C}=\text{N}$), 159,5 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 4$), 130,3 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 2$), 122,1 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 1$), 121,6 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 3$), 58,8 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 7$), 57,3 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 6$), 44,7 ppm (Carbone $\text{N}^\circ 8$), correspondant aux huit types d'atomes de carbone de la molécule.

La présence de la bande à 1637 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$, l'absence de la bande de fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ sur le spectre IR, la disparition du signal à 10,20 ppm des protons du carbonyle ($\text{CH}=\text{O}$) l'apparition d'un nouveau signal à 8,50 ppm sur le spectre RMN ^1H , et les signaux observés à 163,5 ppm et à 44,7 ppm sur le spectre RMN ^{13}C qui sont attribués respectivement aux carbones 5 et 8, indiquent la formation du ligand L^1 .

Nous retrouvons sur les spectres IR des ligands L^2 et L^3 les mêmes caractéristiques observées sur le ligand L^1 . On observe la présence d'une bande à 1637 cm^{-1} pour le ligand L^2 et à 1638 cm^{-1} pour L^3 attribuée chacune à la vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ imine. La disparition de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ était observée sur les spectres IR des précurseurs des ligands L^2 et L^3 . Sur le spectre RMN ^1H du ligand L^2 , on observe deux triplets à 2,64 ppm et à 3,74 ppm attribué respectivement aux protons $-\text{CH}_2\text{-N}$ et $=\text{N-CH}_2$ et un singulet à 8,57 ppm attribué aux protons imines.

Ces trois signaux sont observés aussi sur le spectre RMN ^1H du ligand L^3 . Ces informations recueillies sur les spectres IR et RMN ^1H confirment les structures des ligands L^1 , L^2 et L^3 . Les composés L^1 , L^2 et L^3 ont été également caractérisés par spectrométrie de masse. Le spectre de masse du ligand L^1 (figure 21), révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à 325,1785 correspondant à la masse moléculaire du ligand L^1 .

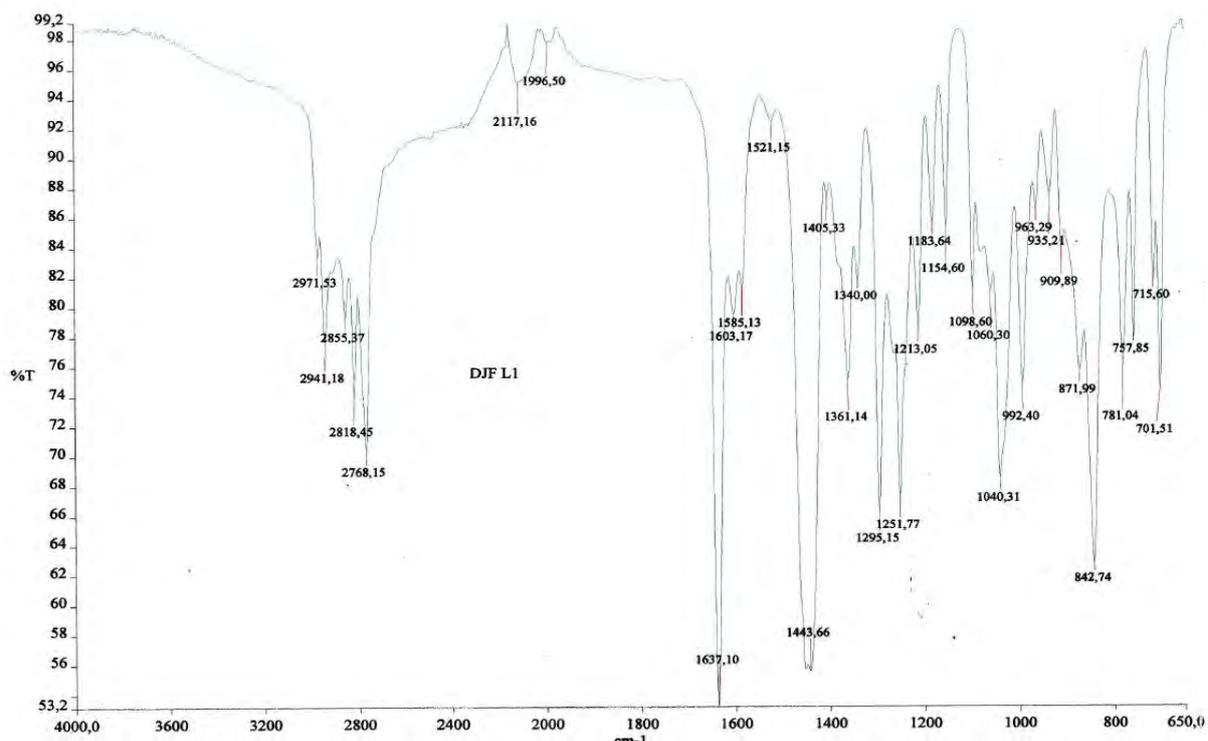


Figure 18 : spectre IR du ligand L¹.

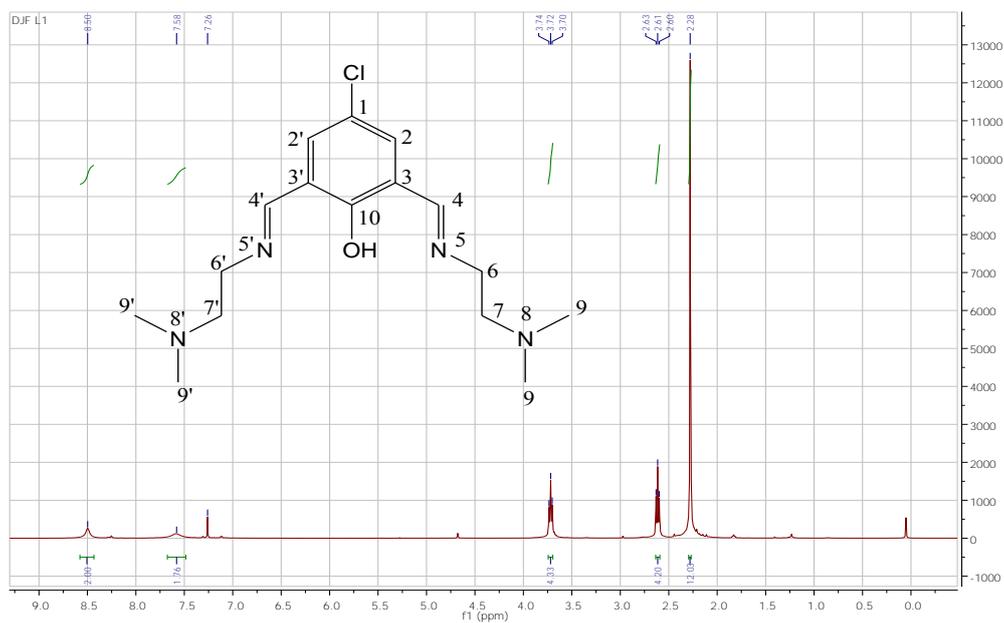


Figure 19 : spectre RMN ¹H du ligand L¹ dans du CDCl₃

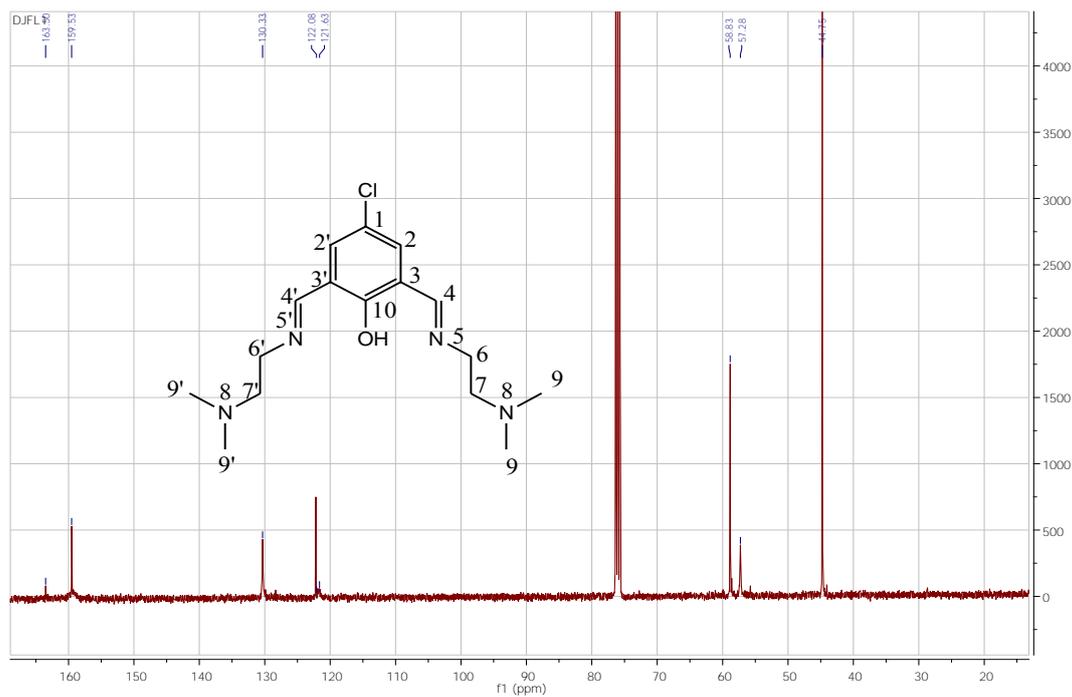


Figure 20 : spectre RMN ^{13}C du ligand L^1 dans du CDCl_3

Monoisotopic Mass, Even Electron Ions

5 formula(e) evaluated with 1 results within limits (up to 50 best isotopic matches for each mass)

Elements Used:

C: 1-16 H: 10-80 N: 1-4 O: 1-1 Cl: 1-1

27-Mar-2015

DJFL1 21 (0.663) AM (Cen,5, 80.00, Ar,5000,0.392,92,0.70,LS 10); Sm (Mn, 2x1.00); Cm (14:24)

11:05:51

1: TOF MS ES+

5.14e+004

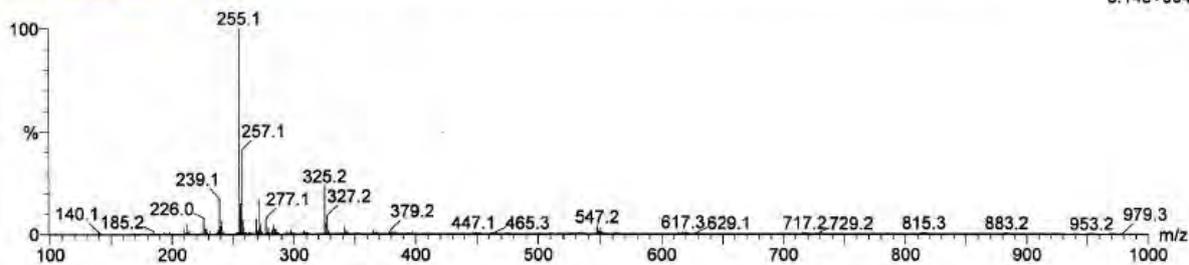


Figure 21 : spectre de masse du ligand L^1 .

II.2. Etude des ligands L⁴, L⁵, L⁶

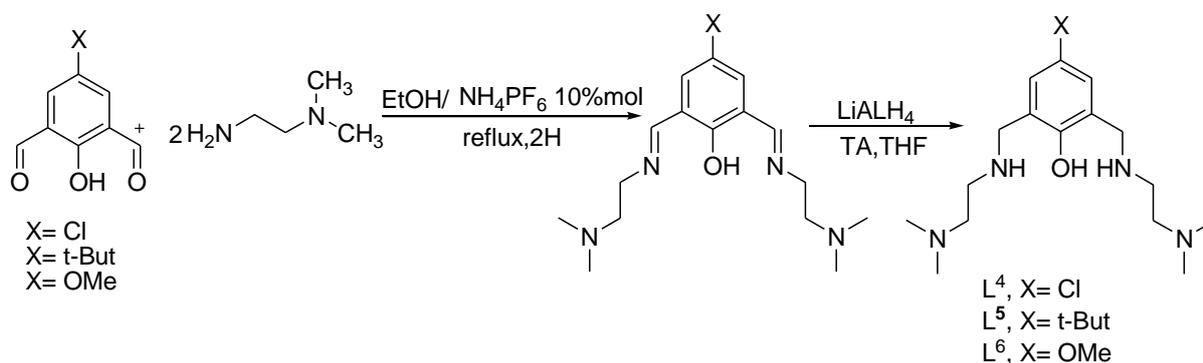


Schéma 38 : synthèse des ligands L⁴, L⁵, L⁶.

Le spectre IR du ligand L⁴ (figure 22) obtenu après réduction du ligand L¹ est différent de celui de ce dernier. Une bande à 1039 cm⁻¹ est observée et attribuée à la vibration $\nu(\text{C-N})$ [7]. La bande à 1637 cm⁻¹ attribuée à la vibration $\nu(\text{C=N})$ a quant à elle disparu.

Le spectre RMN ¹H (figure 23) révèle la présence de deux signaux sous forme de triplets à 2,42 ppm et à 2,67 ppm attribués respectivement aux protons -CH₂-N et =N-CH₂, disparition du signal à 8,40 ppm attribué aux protons imine, apparition d'un nouveau signal à 3,84 ppm attribué aux protons Ar-CH₂-.

Le spectre RMN ¹³C de L⁴ enregistré dans du CDCl₃, met en évidence huit signaux (Figure 24) à 155,1 ppm (Carbone N°4), 131,9 ppm (Carbone N°2), 128,0 ppm (Carbone N°1), 126,5 ppm (Carbone N°3), 68,2 ppm (Carbone N°7), 58,7 ppm (Carbone N°6), 50,4 ppm (Carbone N°8) et 45,7 ppm (Carbone N°5), correspondant aux huit types d'atomes de carbone de L⁴. La disparition de la bande à 1637 cm⁻¹, l'absence du signal à 8,40 ppm, la présence d'un nouveau signal sous forme de singulet à 3,84 ppm attribué aux protons Ar-CH₂- sur le spectre RMN ¹H et l'apparition d'un nouveau signal à 45,7 ppm attribué au carbone 5, l'absence du signal à 163,5 ppm (Carbone C=N) du ligand L¹ sur le spectre RMN ¹³C montrent que le ligand L¹ est sous sa forme réduite. Toutes ces informations recueillies sur les spectres confirment la structure de L⁴.

Les mêmes caractéristiques sont observées sur les spectres IR des ligands L⁵ et L⁶. Une bande de vibration à 1040 cm⁻¹ est observée sur le spectre IR de L⁵, une bande de vibration identique à 1040 cm⁻¹ sur le spectre IR de L⁶ est attribuée à la vibration $\nu(\text{C-N})$. Sur

les deux spectres, la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ observée sur les spectres IR des ligands L^2 et L^3 a disparu.

Le spectre RMN ^1H du ligand L^5 révèle la présence d'un nouveau signal sous forme de singulet à 3,88 ppm attribué aux protons Ar-CH_2- , la disparition du signal à 8,57 ppm attribué aux protons imine. De même sur le spectre RMN ^1H du ligand L^6 , un nouveau signal à 3,73 ppm et la disparition du signal à 8,54 ppm sont observés.

L'absence du signal à 8,54 ppm attribué aux protons imines, l'apparition d'un nouveau signal à 3,88 ppm attribué aux protons Ar-CH_2- sont observées sur le spectre RMN ^1H ; l'apparition d'une nouvelle bande de vibration $\nu(\text{C}-\text{N})$ et la disparition de la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ sur le spectre IR sont aussi notées. Toutes ces informations recueillies sur les spectres confirment les structures des ligands L^5 et L^6 .

Les composés L^4 , L^5 et L^6 ont été également caractérisés par la spectrométrie de masse. Le spectre de masse du ligand L^4 (figure 25), révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à 329,2099 correspondant à la masse moléculaire expérimentale du ligand L^4 .

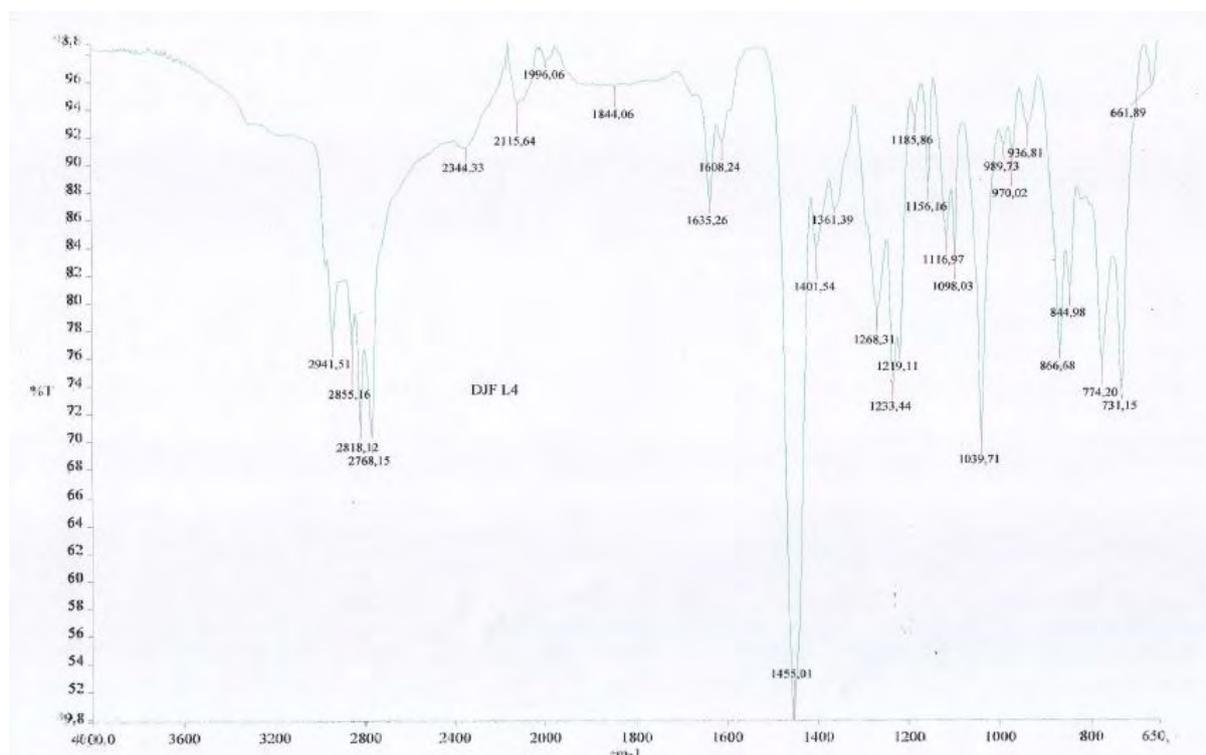


Figure 22 : spectre IR du ligand L^4

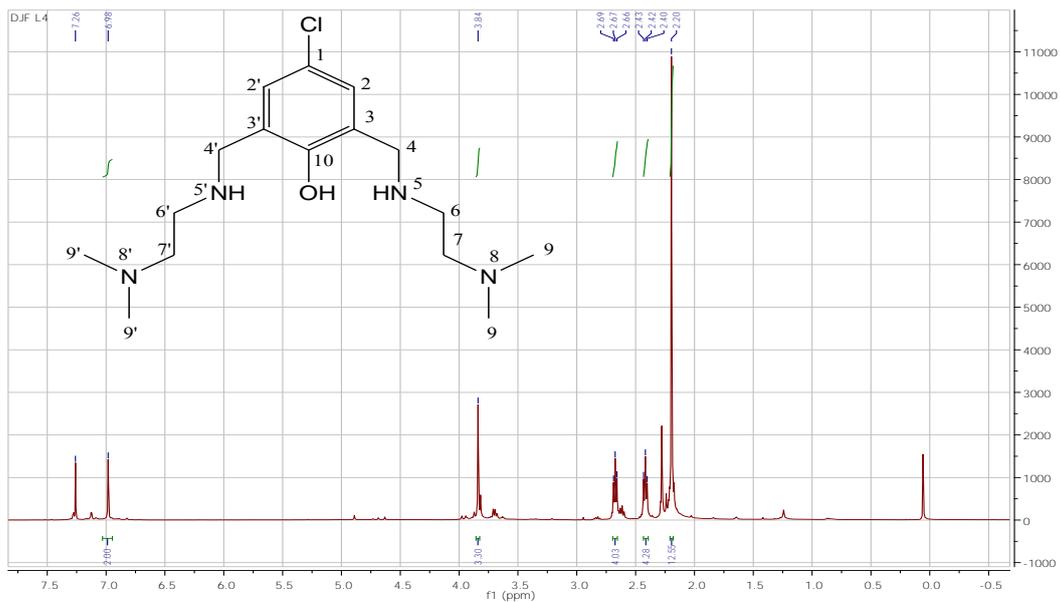


Figure 23 : spectre RMN ^1H du ligand L^4 dans du CDCl_3

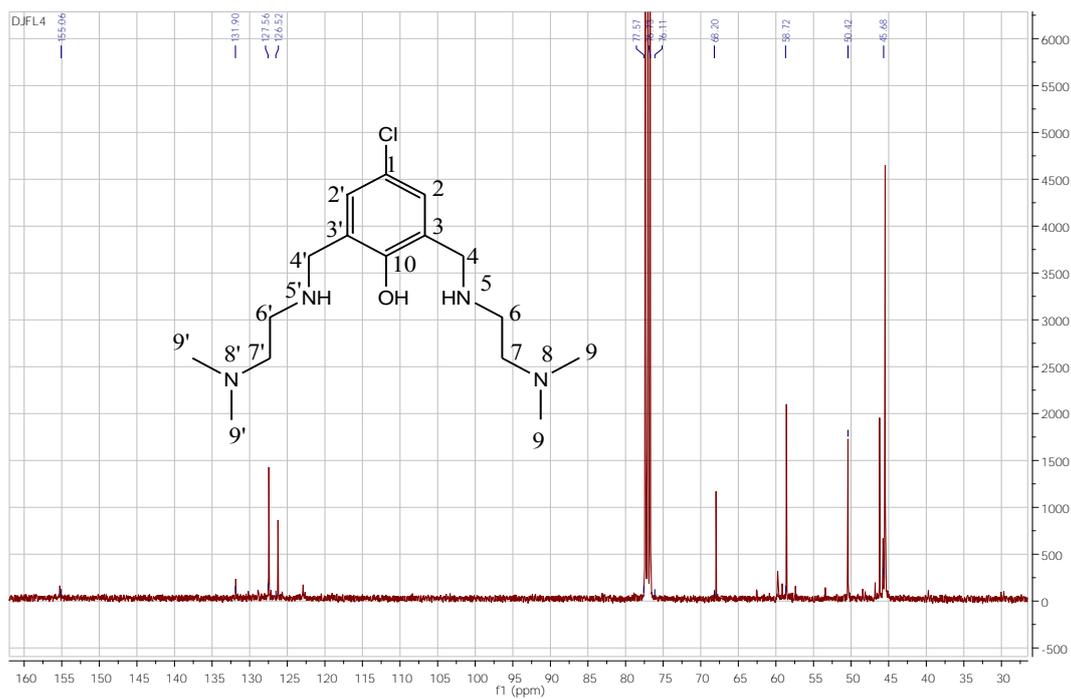


Figure 24 : spectre RMN ^{13}C du ligand L^4 dans du CDCl_3

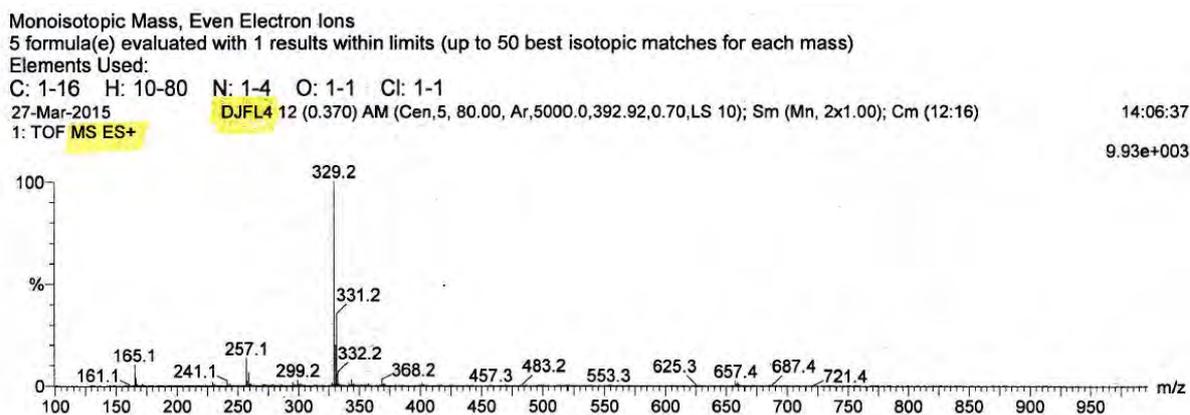


Figure 25 : spectre de masse du ligand L⁴

III. Caractérisation des complexes

L'insertion de chaque ligand dans la sphère de coordination, de l'acétate de zinc et du chlorure de zinc, est réalisée dans le méthanol à la température ambiante pendant 2h.

III.1. Etude des complexes ([LⁿZn₂(OAc)₂][PF₆]) (n= 1, 2, 3)

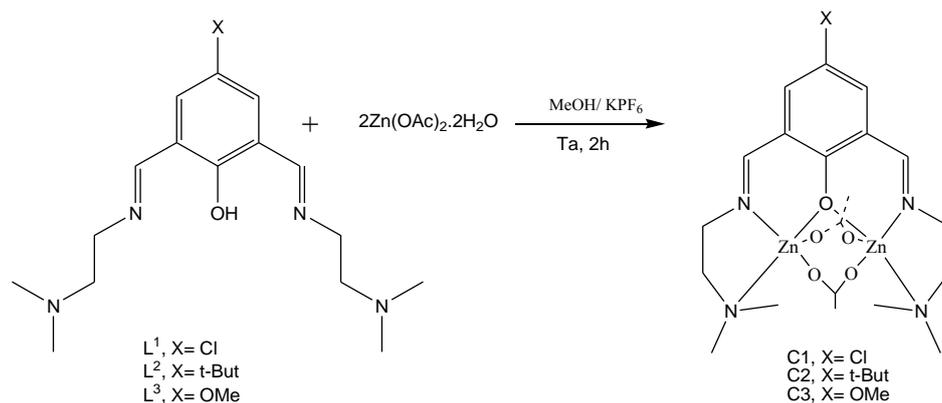


Schéma 39 : synthèse des complexes C₁, C₂, C₃.

Le spectre RMN ¹H du complexe C₁ (figure 26) est différent de celui du ligand L¹. Les signaux des protons -CH₂-N et =N-CH₂ qui apparaissent respectivement à 2,61 ppm et à 3,72 ppm pour le ligand libre ont subi un décalage respectivement de + 0,20 et + 0,15. Les protons de l'imine résonnent à 8,50 ppm soit - 0,12 ppm de décalage par rapport à leur réponse sur le ligand L¹ libre.

Le spectre RMN ¹³C de C₁ enregistré dans du CDCl₃ (figure 27), met en évidence 10 signaux à 180,1 ppm (OAc), 171,5 ppm (C=N), 167,0 ppm (Ar), 141,2 ppm (C_{Ar}-O), 122,3 ppm (Ar), 120,0 ppm (Ar), 57,6 ppm (NCH₂), 52,5 ppm (NCH₂), 45,5 ppm (NMe₂) et 23,5 ppm (OAc) [8] correspondant aux 10 types d'atomes de carbone du complexe C₁.

L'ensemble de ces décalages induits par la réaction entre L^1 et l'acétate de zinc deux fois hydraté, l'apparition des signaux à 180,1 ppm (OAc), 23,5 ppm (OAc) sur le spectre RMN ^{13}C montrent qu'il y a coordination.

Nous retrouvons sur le spectre RMN 1H du complexe C_2 les mêmes caractéristiques observées sur le complexe C_1 . Le signal des protons $-CH_2-N$ est déblindé de + 0,16 ppm, celui des protons $=N-CH_2$ est déblindé de + 0,19 ppm. Les protons de l'imine ont subi un blindage de $-0,03$ ppm.

De même nous retrouvons aussi sur le spectre RMN 1H du complexe C_3 les mêmes caractéristiques que celles observées sur le complexe C_1 . Le signal des protons $-CH_2-N$ est déblindé de + 0,16 ppm, celui des protons $=N-CH_2$ est déblindé de + 0,17 ppm. Les protons de l'imine ont subi un décalage de $-0,03$ ppm.

Les composés C_1 , C_2 et C_3 ont été également caractérisés par spectrométrie de masse. Le spectre de masse du ligand C_1 (figure 28) révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à 569,0469 correspondant à la masse moléculaire expérimentale du ligand C_1 .

Les structures des complexes C_1 et C_2 sont confirmées par la diffraction des rayons X (figure 29). Elles montrent une coordination faisant intervenir les cinq hétéroatomes de L^1 et L^2 .

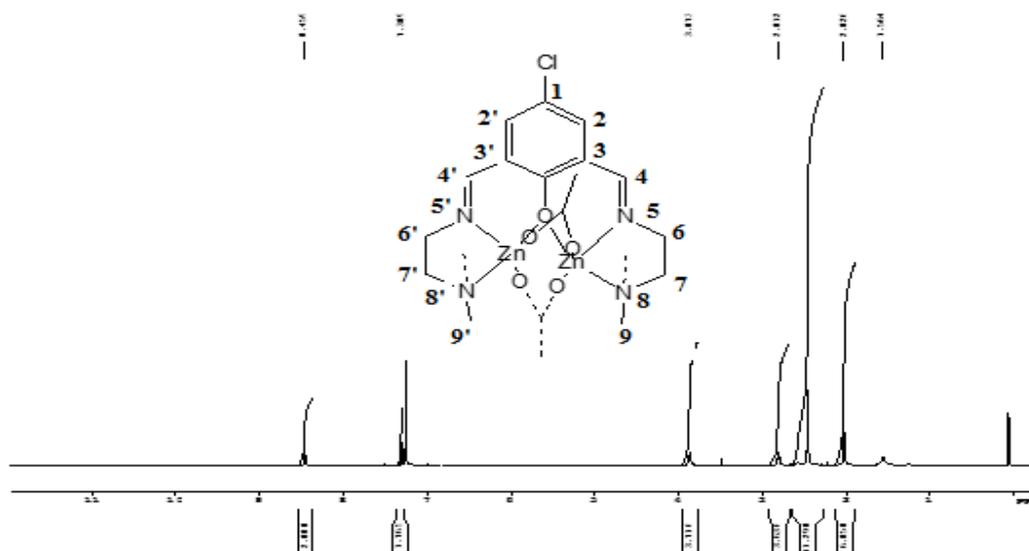


Figure 26 : spectre RMN 1H du complexe C_1 dans du $CDCl_3$

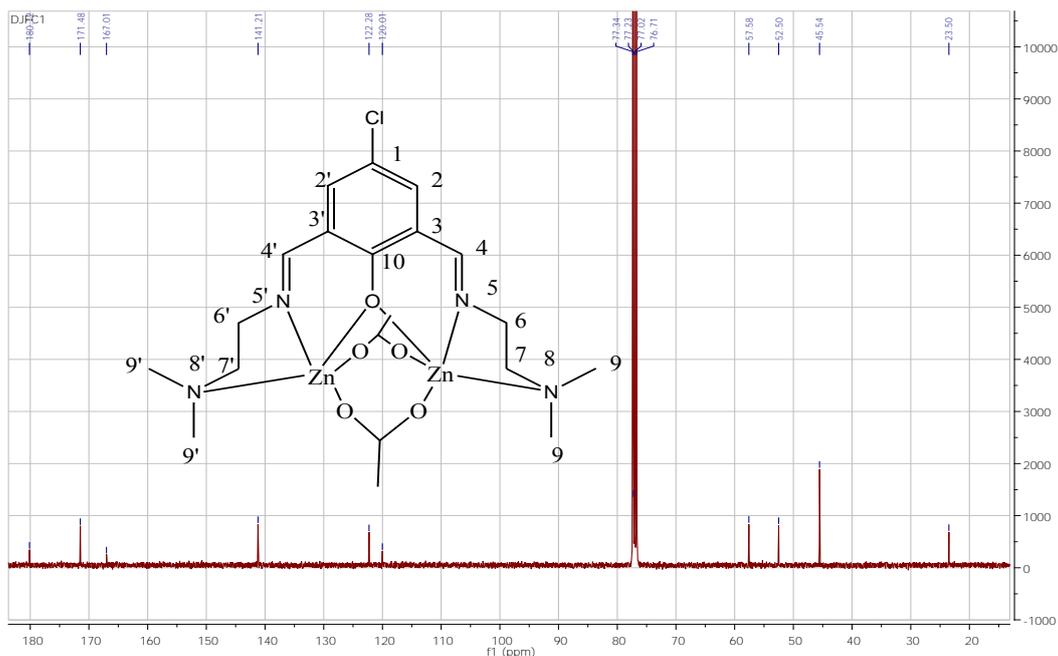


Figure 27 : spectre RMN ^{13}C du complexe C_1 dans du CDCl_3

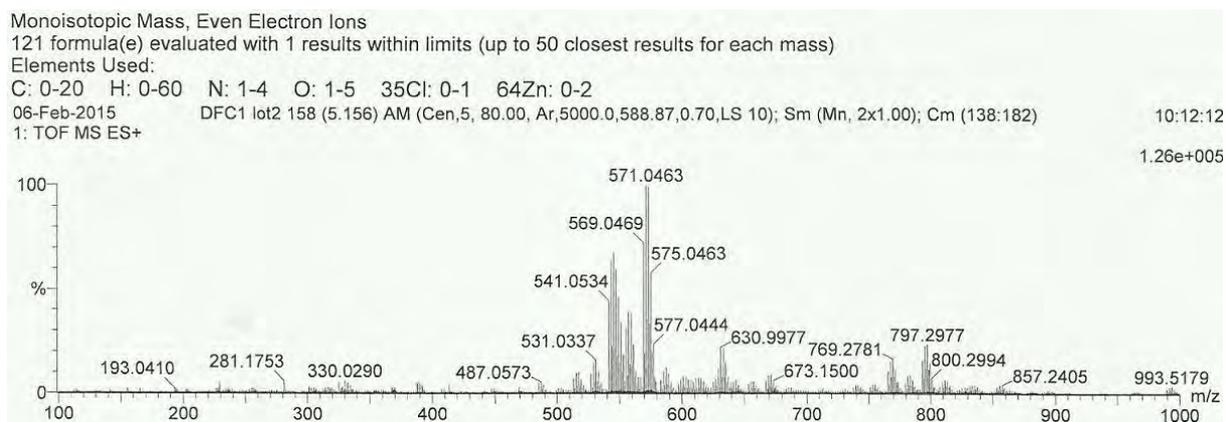


Figure 28 : spectre de masse du complexe C_1

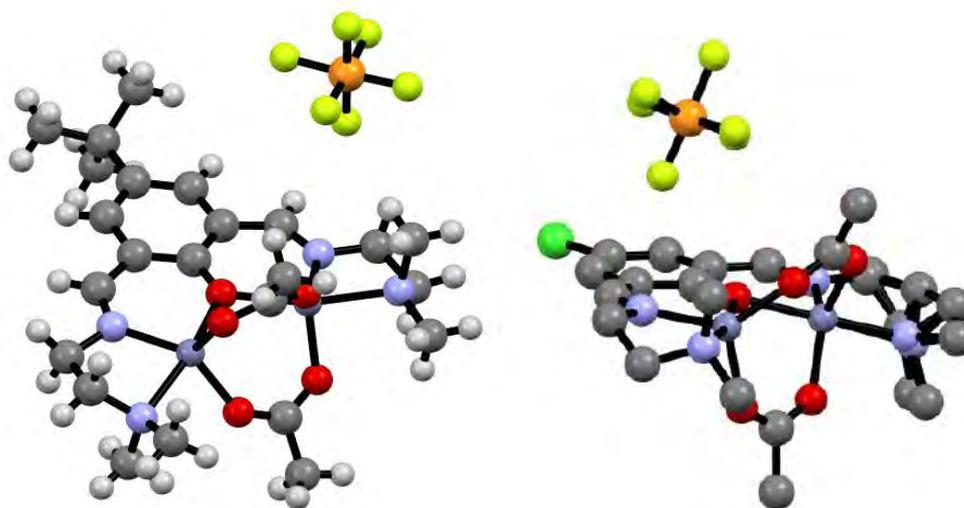


Figure 29 : structures cristallines des complexes C₂ et C₁

III.2. Etude des complexes [LⁿZn₂(μ-Cl)Cl₂] (n= 1, 2, 3)

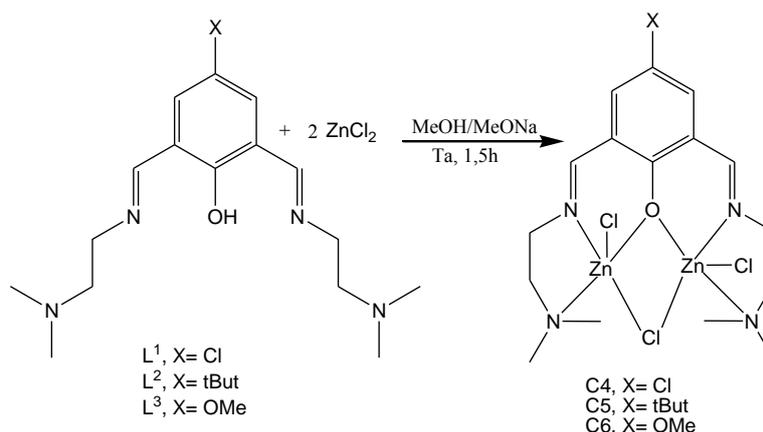


Schéma 40 : synthèse des complexes C₄, C₅, C₆.

Nous observons sur le spectre IR du composé C₅, des bandes à 2962 et 2869 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées aux fréquences de vibrations ν(C-H) aromatique [7], ν(C=N) à 1632 cm⁻¹ et à 1547 cm⁻¹. Nous observons aussi sur ce spectre une bande large vers 3499 cm⁻¹ correspondant à ν(OH) du méthanol adsorbé [7] (figure 30).

Le spectre RMN ¹H du proton du complexe C₅ (figure 31), est différent de celui du ligand L². Les signaux des protons 2XN-(CH₃)₂, -CH₂-N et =N-CH₂, qui apparaissent respectivement à 2,30 ppm, 2,64 ppm et à 3,74 ppm pour le ligand libre, ont subi un blindage

de $-1,06$ et $-0,02$. Les protons imines répondent à $8,37$ ppm soit $-0,21$ ppm de blindage par rapport à leur réponse sur le ligand L^2 libre.

Nous retrouvons sur le spectre RMN 1H du complexe C_6 les mêmes caractéristiques observées sur le complexe C_5 . Les signaux des protons $-CH_2-N$ et $=N-CH_2$ sont décalés, par rapport à leur réponse sur le ligand L^3 libre; ces protons répondent à $2,59$ ppm. Les protons imines qui apparaissent à $8,56$ ppm pour le ligand libre ont subi un blindage de $-0,24$ ppm. De même nous retrouvons aussi sur le spectre RMN 1H du complexe C_4 les mêmes caractéristiques observées sur le complexe C_5 . La structure de C_5 confirmée par la diffraction RX (figure 32) montre une coordination faisant intervenir les 5 hétéroatomes de L^2 .

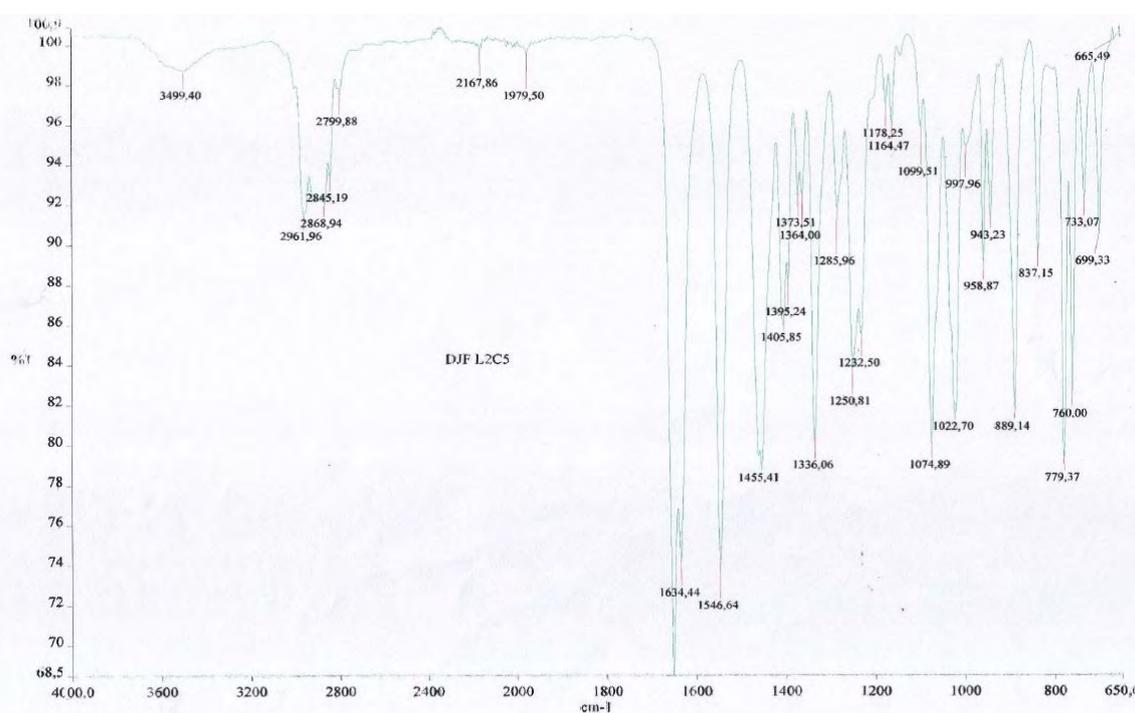


Figure 30 : spectre IR du complexe C_5

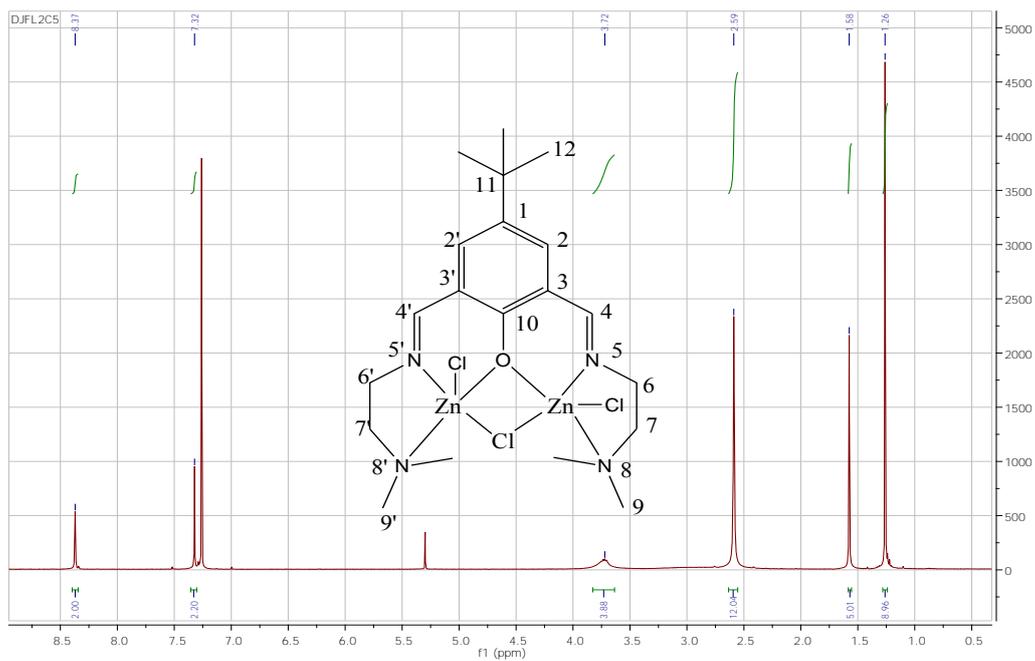


Figure 31 : spectre RMN ^1H du complexe C_5

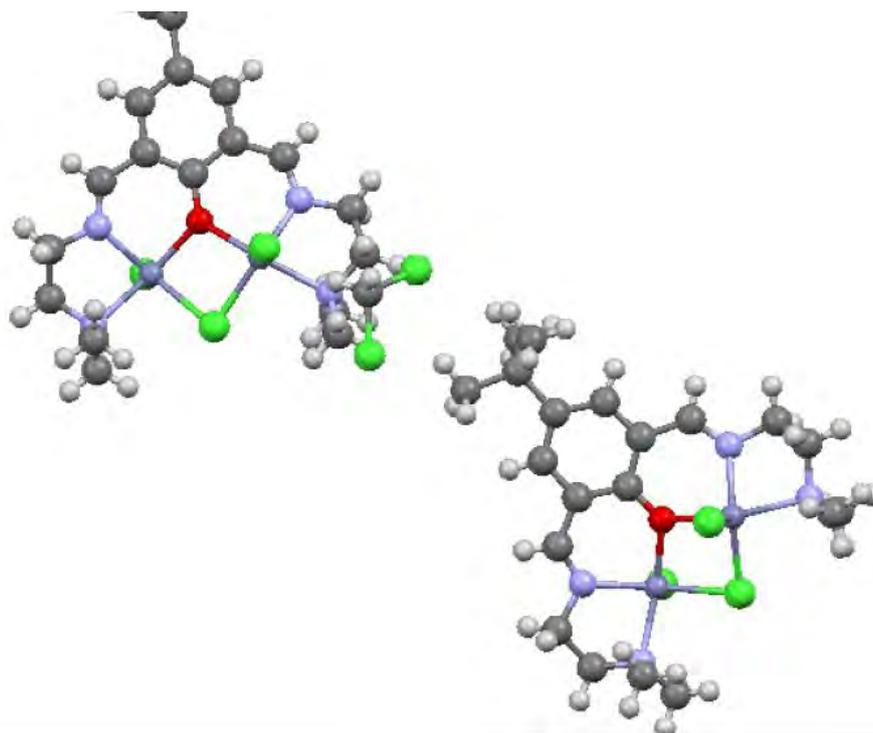


Figure 32 : structures cristallines du complexes C_5

III.3. Etude des complexes $[L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2]$ ($n= 4, 5$)

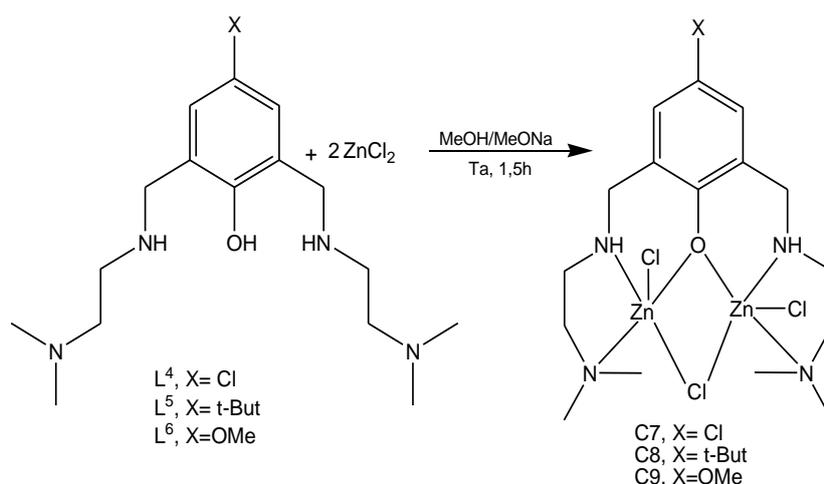


Schéma 41 : synthèse des complexes C₇, C₈, C₉

Nous observons sur le spectre IR du complexe C₇ (figure 33) une bande à 1444 cm⁻¹ que nous n'avons pas observée sur le spectre du ligand L⁴, soit un décalage de 11 cm⁻¹ de la bande $\nu(C=N)$ imine et l'absence de la bande $\nu(O-H)$ libre.

Le spectre RMN ¹H du proton du complexe C₇ (figure 34), montre une différence avec celui du ligand L⁴. Nous observons, en plus des signaux à 3,88, 2,72 et 2,43 ppm attribués respectivement aux protons Ar-CH₂, CH₂-N et -N-CH₂ du ligand L⁴, l'apparition de nouveaux signaux à 4,26, 3,59, 3,21–3,26, 2,74–2,91, 2,50 et 2,28 ppm [8] attribués respectivement aux protons Ar-CH₂, Ar-CH₂, CH₂-N, CH₂-N, CH₂-N, CH₂-N du complexe C₇. L'apparition de ces nouveaux signaux montre qu'il y a coordination.

Nous retrouvons sur le spectre du complexe C₈ les mêmes caractéristiques observées sur le complexe C₇. Nous notons un déplacement des signaux du ligand L⁵ observés à 3,84, 2,67 et 2,42 ppm attribués respectivement aux protons Ar-CH₂, CH₂-N et -N-CH₂ et une apparition de nouveaux signaux à 4,19, 3,56, 3,20-3,25, 2,73–2,89, 2,54, 2,28 ppm [8] attribués respectivement aux protons Ar-CH₂, Ar-CH₂, CH₂-N, CH₂-N, CH₂-N, CH₂-N.

Les structures de C₈ et C₉ confirmées par la diffraction aux rayons X (figure 35) montrent une coordination faisant intervenir les 5 hétéroatomes de L⁵ et L⁶.

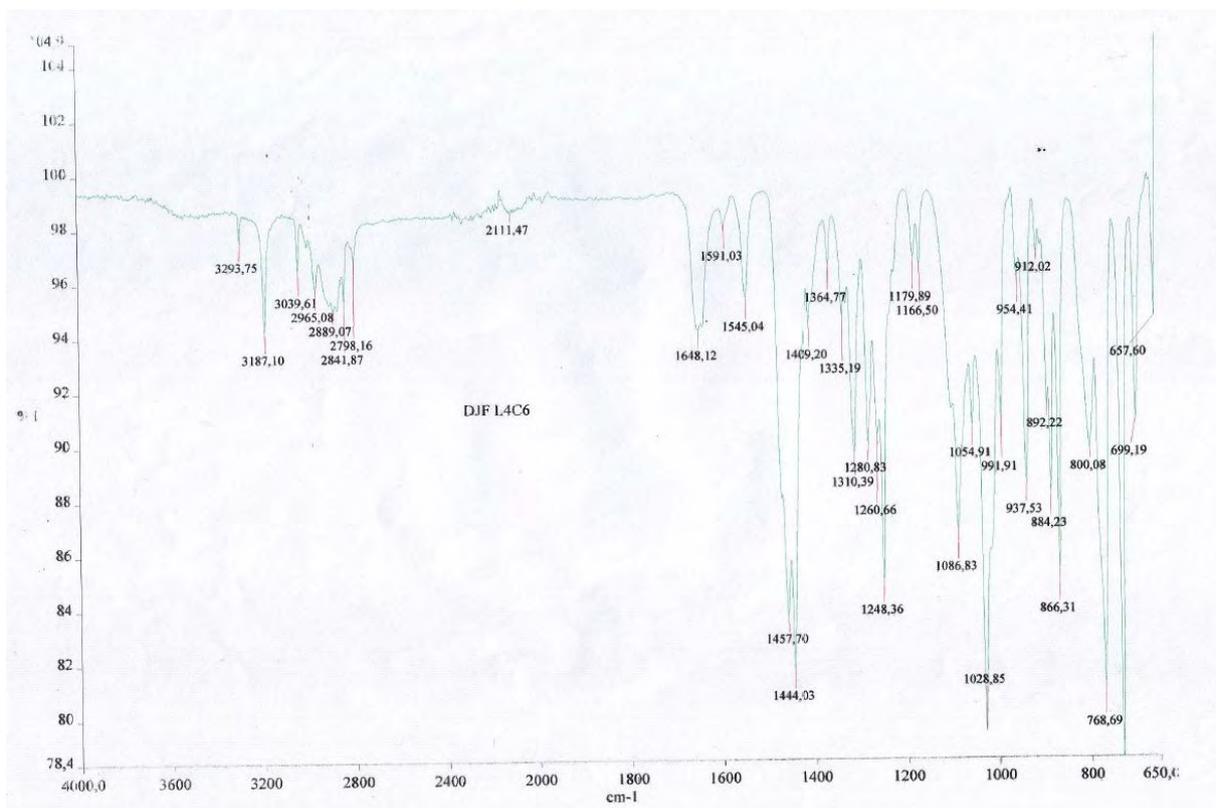


Figure 33 : spectre IR du complexe C₇

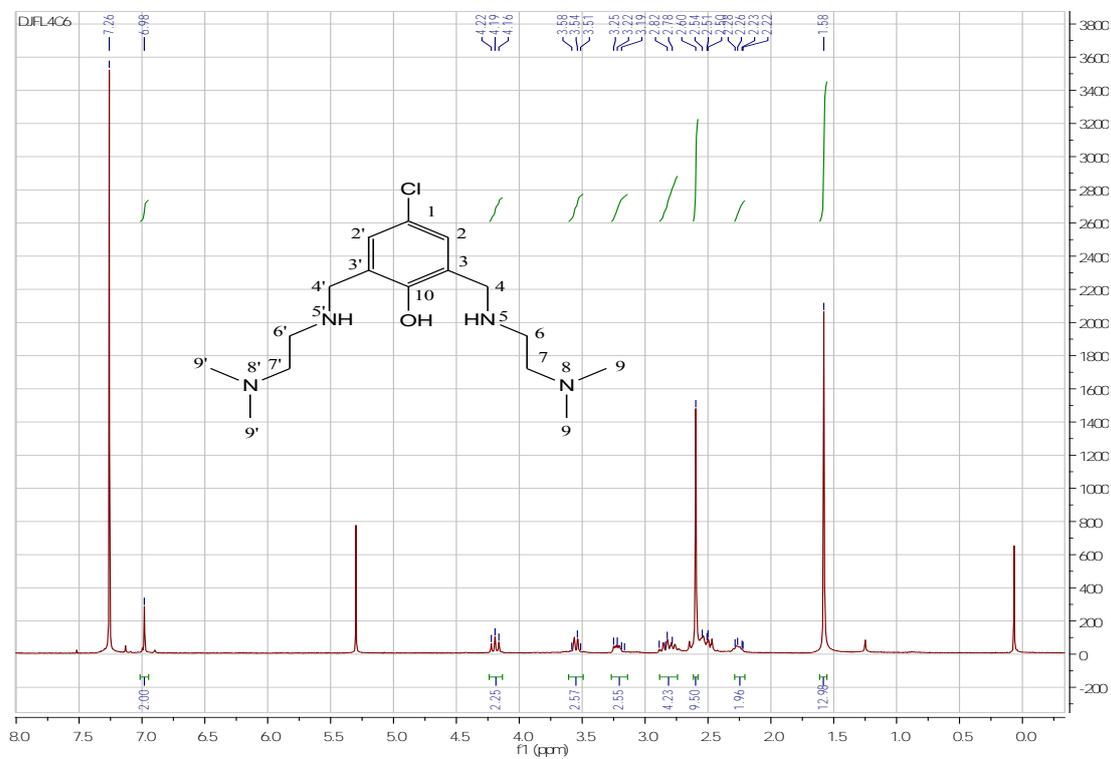


Figure 34 : spectre RMN ¹H du complexe C₇

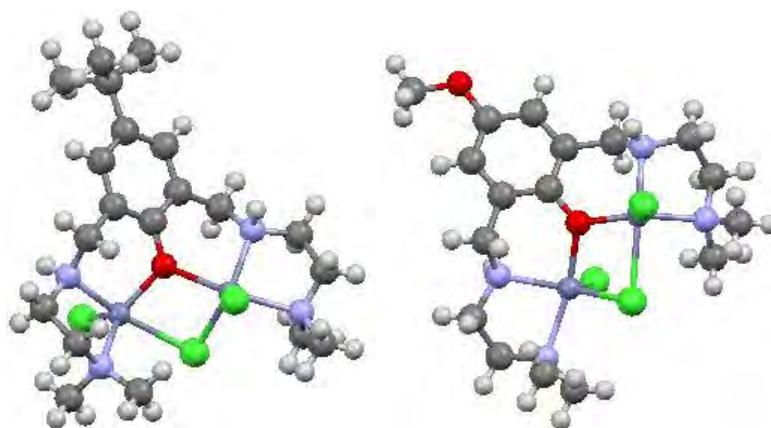


Figure 35 : structures cristallines des complexes C₈ et C₉

CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre consistait, d'une part, à synthétiser divers ligands polydentants et les complexes dinucléaires de zinc correspondants avant de les utiliser comme catalyseurs pour la polymérisation par ouverture de cycle de lactide. Pour synthétiser ces complexes, nous avons réalisé d'abord la synthèse et la caractérisation de deux séries de ligands polydents (L^1, L^2, L^3) et (L^4, L^5, L^6) à partir des précurseurs **A01**, **A02**, **A03**. Ensuite nous avons synthétisé et caractérisé huit complexes dinucléaires de zinc (**C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **C5**, **C6**, **C7** et **C8**) à partir de ces ligands et déterminé leurs structures par diffraction aux rayons X.

Les complexes trichlorure dinucléaires de zinc [$L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2$] (**C4**, **C5**, **C6**, **C7** et **C8**) ont été traités avec du méthylate de sodium, ce qui entraîne quantitativement la substitution du chlorure ponté pour donner [$L^nZn_2(\mu-OMe)Cl_2$]. Ces complexes seront testés ensuite *in-situ* comme catalyseur pour la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du DL-lactide. Des complexes portant deux groupes d'acétate pontés, dinucléaires de zinc ont également été synthétisés et caractérisés, $L^nZn_2[(\mu-OAc)_2][PF_6]$ (**C1**, **C2**, **C3**). Les complexes **C1**, **C2** et **C3** aussi seront testés comme catalyseurs pour la réaction de polymérisation du lactide.

La caractérisation de ces composés (précurseurs, ligands, complexes et polymères) a été faite par diverses techniques spectroscopiques : infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton, du carbone et la spectroscopie de masse.

RÉFÉRENCES

- [1] A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3849.
- [2] P. M. Haba, Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, *Chimie Moléculaire, UCAD*, **2005**.
- [3] a) X. Chen, T. Pradhan, F. Wang, J. S. Kim, Yoon, *J. Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1910; b) E. M. Nolan, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3443.
- [4] a) R. M. Duke, E. B. Veale, F. M. Pfeffer, P. E. Kruger, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *40*, 2222; b) R. M. Manez, F. Sancenon, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4419.
- [5] Y. Zhou, J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 52.
- [6] J. Pouchet, *The Aldrich Library of infrared spectra second Edition*. **1986**, P 46.
- [7] M. Mehdi Boutebdja, Magistère en Chimie : *Cristallochimie, Université Mentouri de Constantine*, (**2011**), P 64.
- [8] D. Paul Knight, J. P. Andrew White, C. K. Williams, *Inorganic Chemistry*, **2008**, *47*, 11719.

CHAPITRE III

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
PRODUITS D'ACYLATION DU PYRROLE**

Synthèse et caractérisation des produits d'acylation du pyrrole

I. Synthèse

I.1. Synthèse du dialdéhyde 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (34)

Le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (**34**) est préparé via une réaction de Vilsmeier en deux étapes (Schéma 42) selon le protocole décrit par V.A. Knizhnikov et son équipe [1].

Après refroidissement du mélange à -20°C , on observe la formation d'un précipité du produit **33** qui est récupéré par filtration avec un rendement de 73%. Une seconde formylation de type Vilsmeier suivie d'une hydrolyse basique conduit au bisformylpyrrole (**34**).

Ce produit **34** est obtenu après filtration du mélange, le filtrat est lavé avec de l'acétate d'éthyle (8x15 mL) et la solution est séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation à sec, un solide de couleur marron est obtenu avec un rendement de 47%.

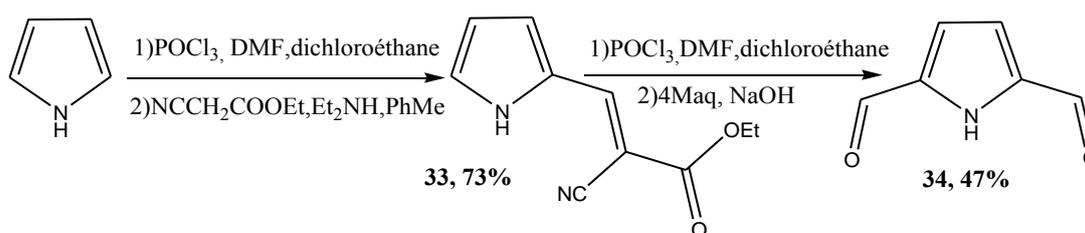


Schéma 42 : synthèse du précurseur (**34**)

I.1.2. Synthèse des ligands du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (**34**)

Les ligands azotés tridentates ou pentadentates (figure 36) sont actuellement explorés comme des alternatives aux ligands cyclopentadiényles pour la conception de catalyseurs de polymérisation d'oléfines basés sur les complexes des métaux de transition [2].

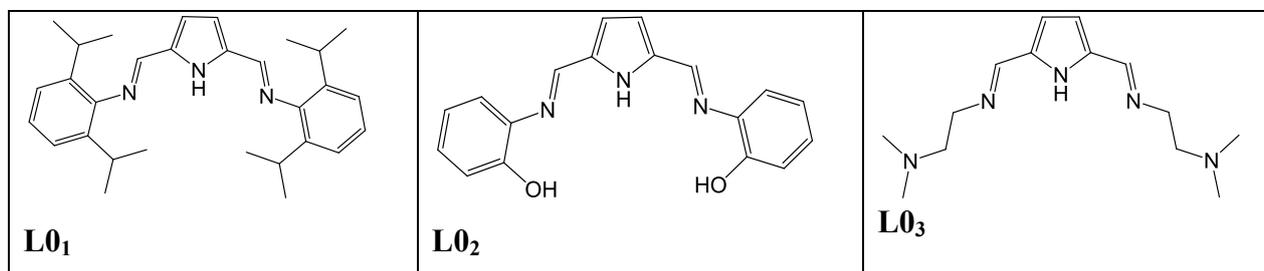


Figure 36 : structures des ligands **L01**, **L02**, **L03**.

Pour la synthèse des ligands **L01**, **L02**, **L03** nous avons réalisé la condensation d'une amine ou d'un amino-alcool sur le diacylpyrrole (**34**).

- L'action du 2,6-diisopropylaniline sur le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans un rapport 2:1 à 50°C dans de l'éthanol absolu en présence de trois gouttes d'acide formique pendant 5h donne le ligand **L0₁** avec un rendement de 81% (Schéma 43).
- Le ligand **L0₂** est réalisé par action du 2-aminophénol sur le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans les mêmes conditions avec un rendement de 65%.
- **L0₃** est préparé par action du *N, N*-diméthyléthylène-1,2-diamine sur le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans de l'éthanol absolu en présence de NH₄PF₆ avec un rendement de 70%.

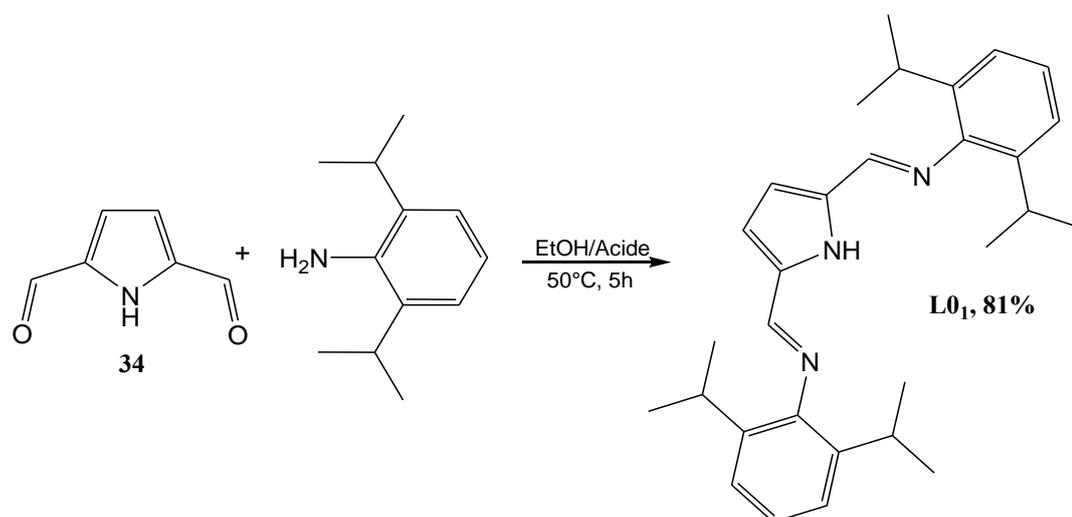


Schéma 43 : synthèse du ligand **L0₁**

I.1.3. Synthèse du complexe (**L0₁**)Zn₂(μ-Cl)Cl₂ (35)

Les complexes de métaux de transition stabilisés par des ligands imine volumineux bi- et tridentés ont particulièrement attiré l'attention des chercheurs [3,4]. Le complexe (**L0₁**)Zn₂(μ-Cl)Cl₂ est obtenu à partir du ligand **L0₁** tridenté et du chlorure de zinc (schéma 44). **L0₁** a été préalablement déprotoné par action du *n*-butyllithium (*n*-BuLi) dans du THF, pendant 2h. L'anion est ensuite ajouté sur le chlorure de zinc dans la solution (*in-situ*). Le solvant est évaporé sous vide, le complexe est obtenu avec un rendement de 83%.

Ce complexe a été cristallisé et la structure a été caractérisée par diffraction aux rayons X. Dans le cas présent, nous n'observons pas un centre métallique coordonné aux trois atomes d'azote, mais un complexe bimétallique. Ce type de coordination pourrait s'expliquer

par la flexibilité du ligand. Pour essayer d'obtenir un complexe tricoordiné, nous avons souhaité rigidifier le ligand pyrrole diimine.

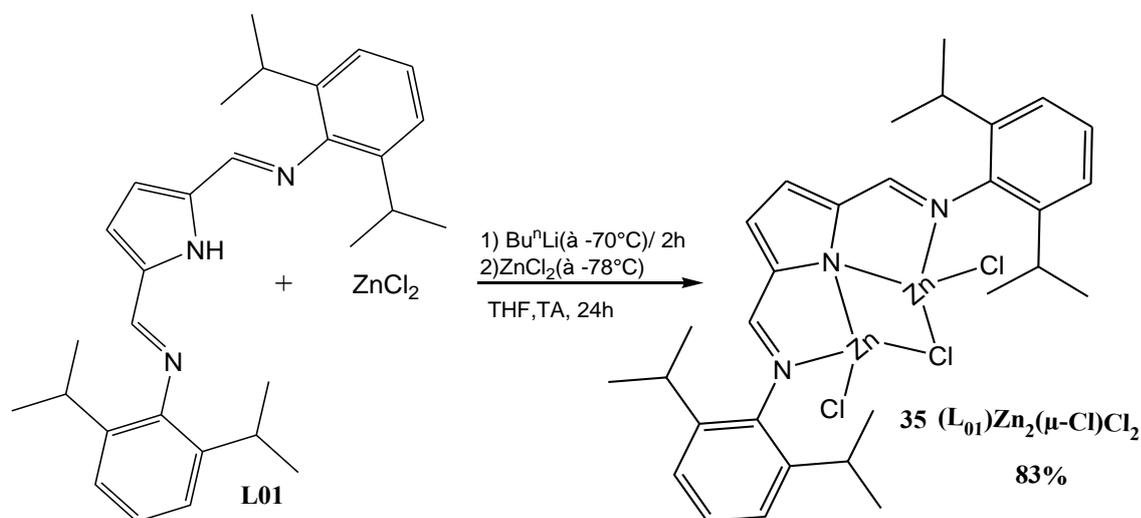


Schéma 44 : synthèse du complexe (L₀₁)Zn₂(μ-Cl)Cl₂

I.2. Synthèse des produits de monoacylation du pyrrole

En général, les 2-acétylpyrroles sont préparés par le procédé Vilsmeier-Haack en utilisant le POCl₃ et du N, N- diméthylacétamide [5]. Une nouvelle méthode très efficace pour la préparation de 2-acétylpyrroles a été apportée par l'équipe de J. S. Yadav [6]. Pour réaliser la synthèse de ces produits de monoacylation (2-acétylpyrroles), la méthode de J. S. Yadav a été utilisée ; elle consiste à faire réagir du pyrrole avec des chlorures d'acides dans du toluène en présence de la poudre de zinc à température ambiante (Schéma 45).

Ces produits sont obtenus avec des rendements compris entre 75% et 88%.

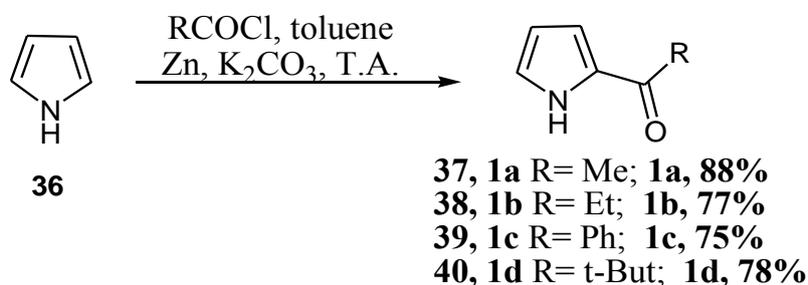


Schéma 45 : synthèse des 2-acétylpyrroles 1a-c

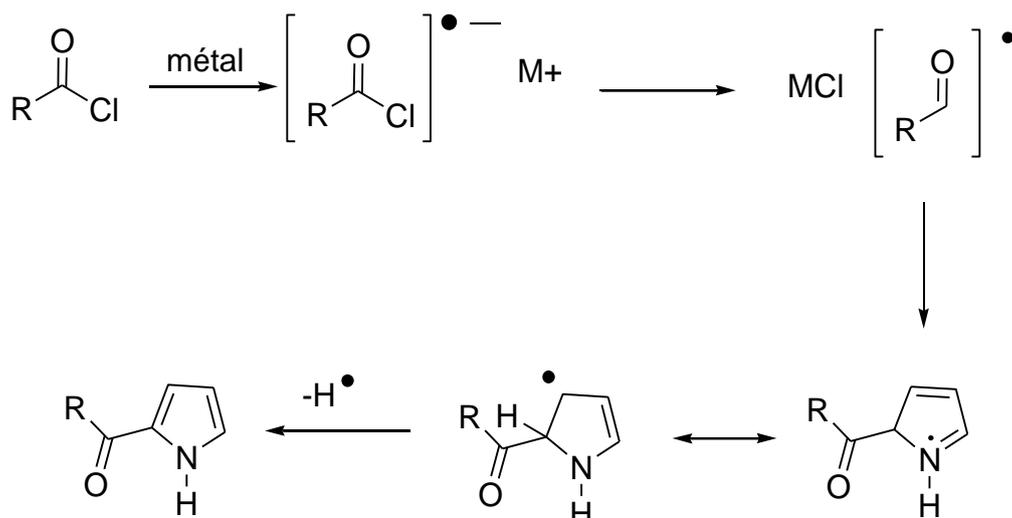


Schéma 46 : mécanisme proposé pour la réaction d'acylation sur le pyrrole.

I.3. Synthèse des produits de diacylations du pyrrole : les dicétones

Selon le même principe de synthèse, nous avons souhaité introduire un deuxième groupe acyle par acylation sur le 2-acylpyrrole. Pour cela nous avons fait réagir le

2-acylpyrrole avec un chlorure d'acyle, de la poudre de zinc dans du 1,2-dichloroéthane à température ambiante. Le traitement de cette réaction donne lieu à la formation du 2,5-diacetylpyrrole comme produit minoritaire et le 2,4-diacetylpyrrole comme produit majoritaire (Schéma 47).

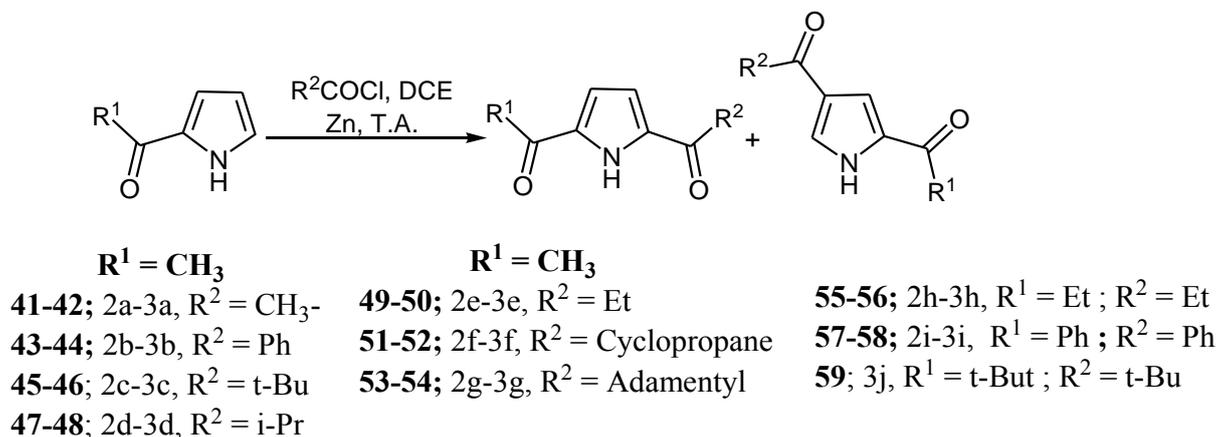


Schéma 47 : synthèse des dicétones

Pour optimiser la réaction, nous avons évalué d'autres catalyseurs métalliques et comparé l'activité de chacun de ces métaux (Al, Fe, Mn et Mg) avec celle du Zn (Schéma 48).

Le choix du catalyseur s'est porté finalement sur le Zn utilisé initialement car il a conduit aux meilleurs résultats (Tableau 4).

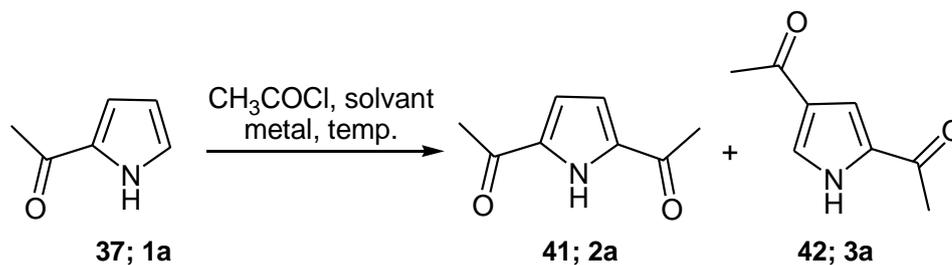


Schéma 48 : synthèse des dicétones catalysée par les métaux Al, Fe, Mn et Mg

Tableau 5 : Test des catalyseurs métalliques.

Entrées	(1a)	Chlorures d'acyle	Solvants	Métaux	Conversions 3a-3b (%)
A	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	Zn	58 – 42
B	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	Al	NR
C	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	Fe	NR
D	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	Mn	NR
E	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	Mg	NR

Ces résultats sont obtenus selon les conditions opératoires suivantes : acétylpyrrole (1 éq), Chlorure d'acétyle (1,5 éq), Zn (2 éq), solvant (2 mL/mmol) pendant 16h. La conversion a été déterminée par la RMN ^1H .

Dans un deuxième temps, nous avons fait varier la température et les solvants. Dans le toluène après 24h de chauffage au reflux (80°C) nous constatons que le produit s'est décomposé.

Dans les solvants polaires tels que le THF et l'acétonitrile nous n'avons pas constaté une réactivité. Tandis que dans le DCE en présence de Zinc nous avons obtenu une conversion complète et une régiosélectivité modérée en faveur de l'isomère 2,4 dans un rapport **2a : 3a** de 1 :1,5 (entrée C, tableau 5).

Par contre le DCM a abaissé la réactivité (50% de conversion, entrée D, tableau 5)

L'aluminium, le manganèse et le magnésium n'ont fourni aucun produit quel que soit le solvant utilisé. Cependant, dans le DCM et le DCE, le fer conduit à des produits avec une régiosélectivité modérée. Il convient de noter que la conversion a été plus élevée dans le DCM que dans le DCE (100 % et 25 % respectivement entrées I et J, Tableau 5).

Le choix du solvant s'est porté sur le 1,2-dichloroéthane qui a donné la meilleure conversion avec 85% en **2a** et 15% de **3a** en présence de Zinc comme catalyseur (Tableau 5).

Tableau 6 : test des solvants, catalysé par les métaux :

Entrées	(1a)	Chlorures d'acyle	Solvants	Temp. (°C)	Métal	Conv. (%)	Sélectivité 2a-3a
A	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	80	Zn	Décomp.	ND
B	1a	chlorure d'acétyle	Toluène	TA	Zn	75	1 :1, 33
C	1a	chlorure d'acétyle	DCE	TA	Zn	100	1 :1,5
D	1a	chlorure d'acétyle	DCM	TA	Zn	50	1 :1,63
E	1a	chlorure d'acétyle	CH ₃ CN	TA	Zn	Traces	ND
F	1a	chlorure d'acétyle	THF	TA	Zn	NR	ND
G	1a	chlorure d'acétyle	DCE	TA	Mn	NR	NR
H	1a	chlorure d'acétyle	DCE	TA	Mg	NR	NR
I	1a	chlorure d'acétyle	DCE	TA	Fe	25	1 :1,5
J	1a	chlorure d'acétyle	DCM	TA	Fe	100	1 :1,70

Enfin après avoir optimisé les conditions réactionnelles, nous avons utilisé différents chlorures d'acyles, pour réaliser la deuxième acylation sur le 2-acétylpyrrole (Schéma 49).

Excepté le chlorure de 1-adamantanecarbonyle, les rendements et les régiosélectivités sont modérés, quel que soit le chlorure d'acyle utilisé. L'isomère 2,4 est majoritaire (Tableau 6).

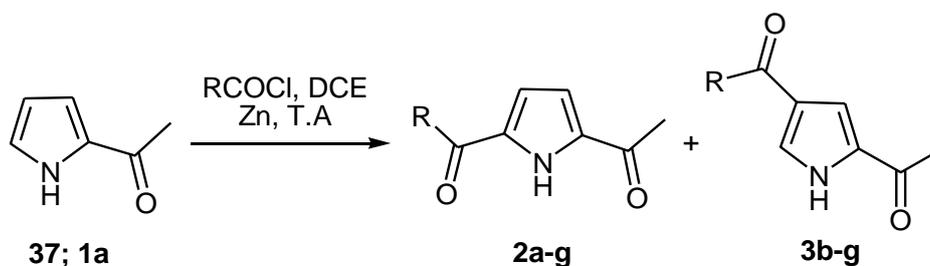


Schéma 49 : synthèse des dicétones catalysée par le Zn

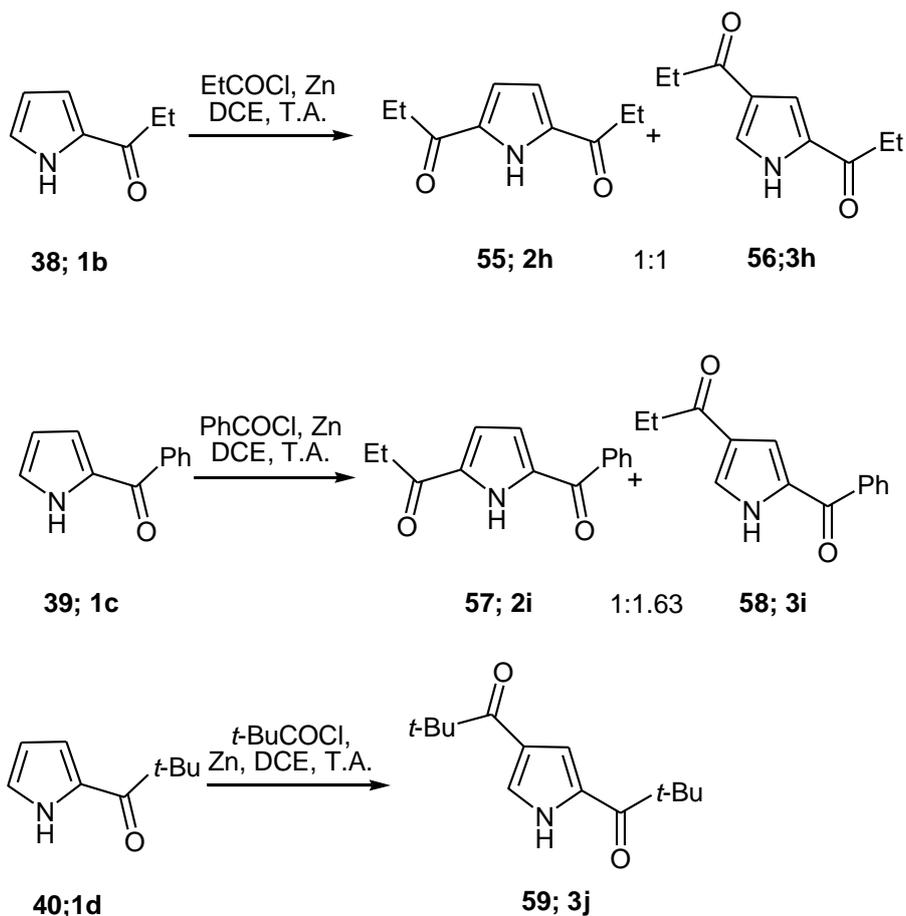


Schéma 50 : synthèse des dicétones catalysée par le Zn

Tableau 7 : 1,2-dichloroéthane, Catalyseur Zn, à la température ambiante :

Entrées	(1a)	R	Rendements (%)	Ratio (2 : 3)
A	(1a)	Me	51	1 : 1,5
B	(1a)	Ph	45	1 : 1,38
C	(1a)	t-But	54	1 : 1,5
D	(1a)	i-pro	42	1 : 1,7
E	(1a)	Et	60	1 : 1,5
F	(1a)	Cyclopropyle	24	1 : 1,67
G	(1a)	Adamantyle	15	0 : 1
H	1b	Et	44	1 : 1
I	1c	Et	50	1 : 1,63
J	1d	t-But	18	-

Les résultats de ces deux tableaux sont obtenus selon les conditions opératoires suivantes : acétylpyrrole (1 equiv), Chlorures d'acyle (1,5 equiv), Zn (2 equiv), solvant (2mL/ mmol) pour une durée de 16h – 24h.

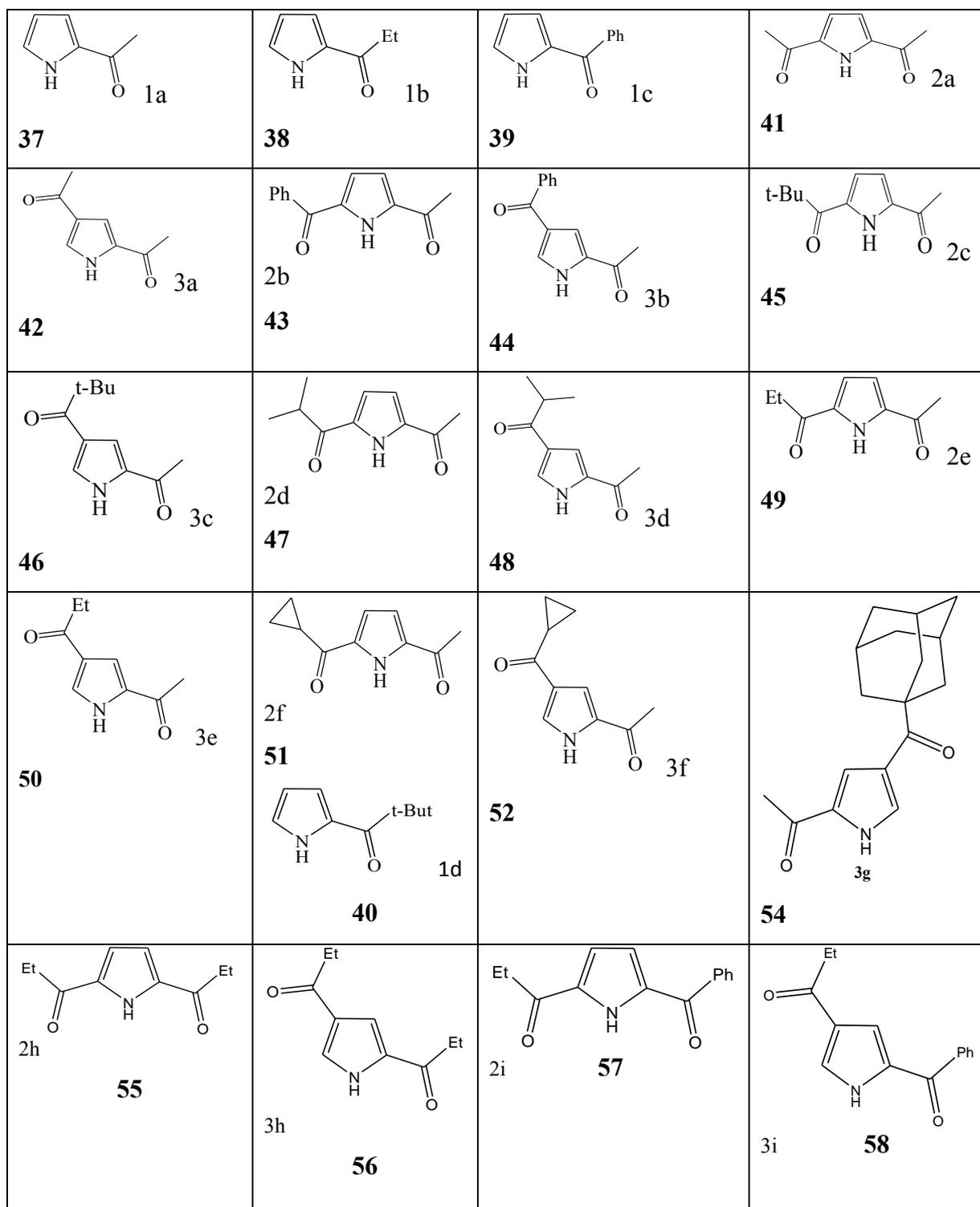


Figure 37 : structure des composés synthétisés

II. Caractérisation

Les composés sont caractérisés par les techniques complémentaires de spectrométries :

- Infrarouge (IR)
- Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN¹H) et du carbone (RMN¹³C)
- Spectrométrie de masse.

II.1. Caractérisation du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (**34**)

Le spectre RMN ¹H de 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (**34**) révèle trois signaux sous forme de singulet (figure 38), à 10,1 ppm, 9,77 ppm et 7,02 ppm attribué respectivement au proton NH, aux deux protons CH=O et aux deux protons du noyau pyrrole.

Le spectre de RMN ¹³C enregistré dans du CDCl₃, met en évidence trois signaux (Figure 39), 181,2 ppm (C=O), 135,6 ppm (Carbone N°2 du py), 119,0 ppm (Carbone N°1 du py), correspondant aux 3 types d'atomes de carbone de la molécule. Ces informations confirment la structure du composé **34**.

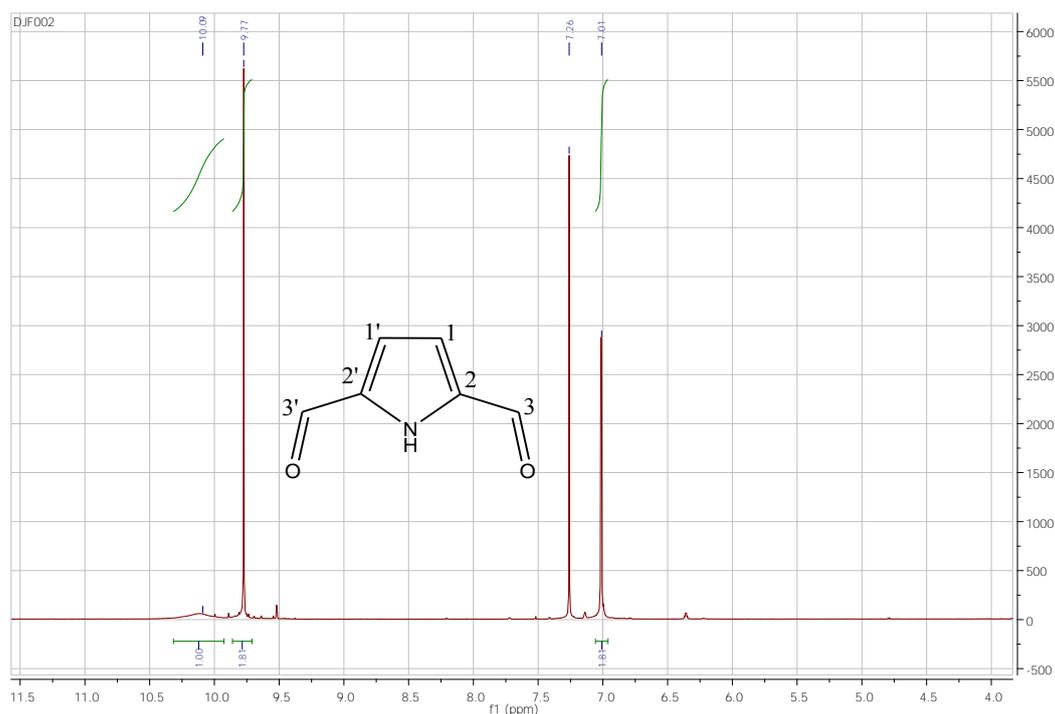


Figure 38 : spectre RMN ¹H de 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans du CDCl₃

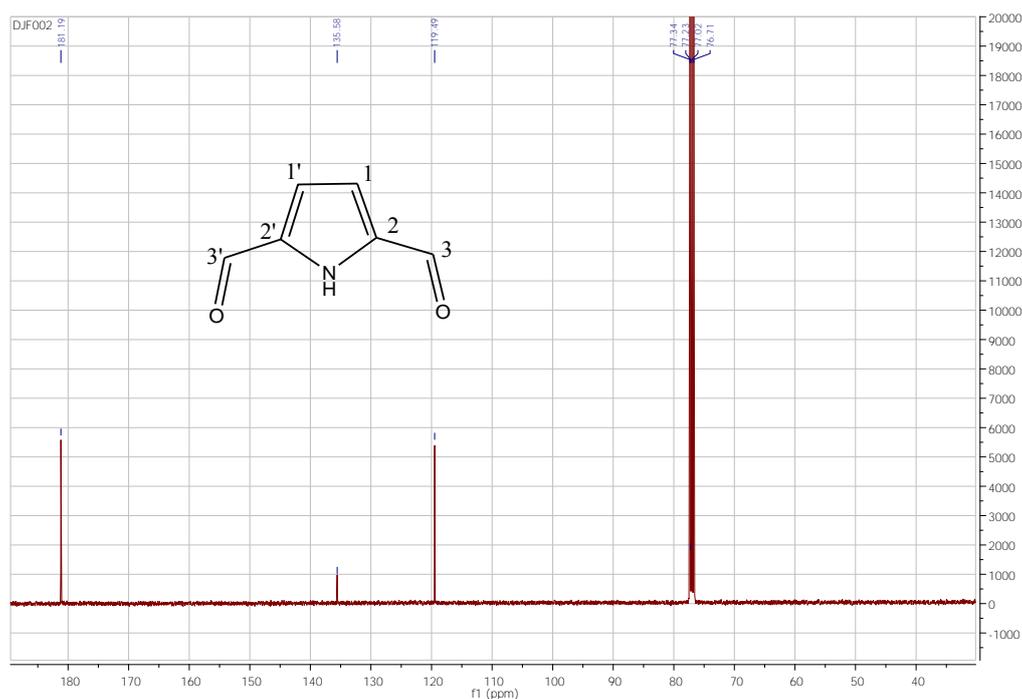


Figure 39 : spectre RMN ^{13}C de 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde dans du CDCl_3

II.2. Caractérisation des ligands du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde

II.2.1. Etude du ligand L0_1 .

Le spectre RMN ^1H du ligand L0_1 est différent de celui du précurseur **34**. Nous observons sur ce spectre sept signaux, trois singulets, deux doublets, deux multiplets (figure 40). Les singulets à 10,37 ppm, 8,12 ppm et 6,80 ppm sont attribués respectivement au proton NH du pyrrole, aux protons imines et aux deux protons du pyrrole en position 1et 1'. Les doublets à 7,20 ppm et à 1,36 ppm sont attribués respectivement aux protons du noyau aromatique en position 5 et 5' et aux protons 4 méthyléniques. Les multiplets à 7,37 ppm et à 3,03ppm sont attribués respectivement aux protons 6 et 6' des noyaux benzéniques et aux protons 3 et 3' de l'*iso*-propyle

Le spectre de RMN ^{13}C , met en évidence 9 signaux (Figure 41) 151,7 ppm (C=N), 148,6 ppm (Carbone N°5 du Ar), 138,0 ppm (Carbone N°6 du Ar), 133,5 ppm (Carbone N°2 de la py), 124,3 ppm (Carbone N°8 du Ar), 123,1 ppm (Carbone N°7 du Ar), 116,2 ppm (Carbone N°1 du py), 27,9 ppm (Carbone N°9, C-(Me) $_2$), 23,7 ppm (Carbone N°10, Me), correspondant aux 9 types d'atomes de carbone de la molécule.

La présence d'un nouveau signal à 8,12 ppm, la disparition du signal à 9,77 ppm des protons aldéhyde (CH=O) sur le spectre RMN ^1H , et l'apparition des signaux à 27,9 ppm et à

23,7 ppm attribués respectivement aux carbones 8 et 9 sur le spectre RMN ^{13}C confirment la condensation entre le précurseur **34** et le 2,6-diisopropylaniline.

Ces informations recueillies sur les spectres confirment la structure du ligand **L0₁**.

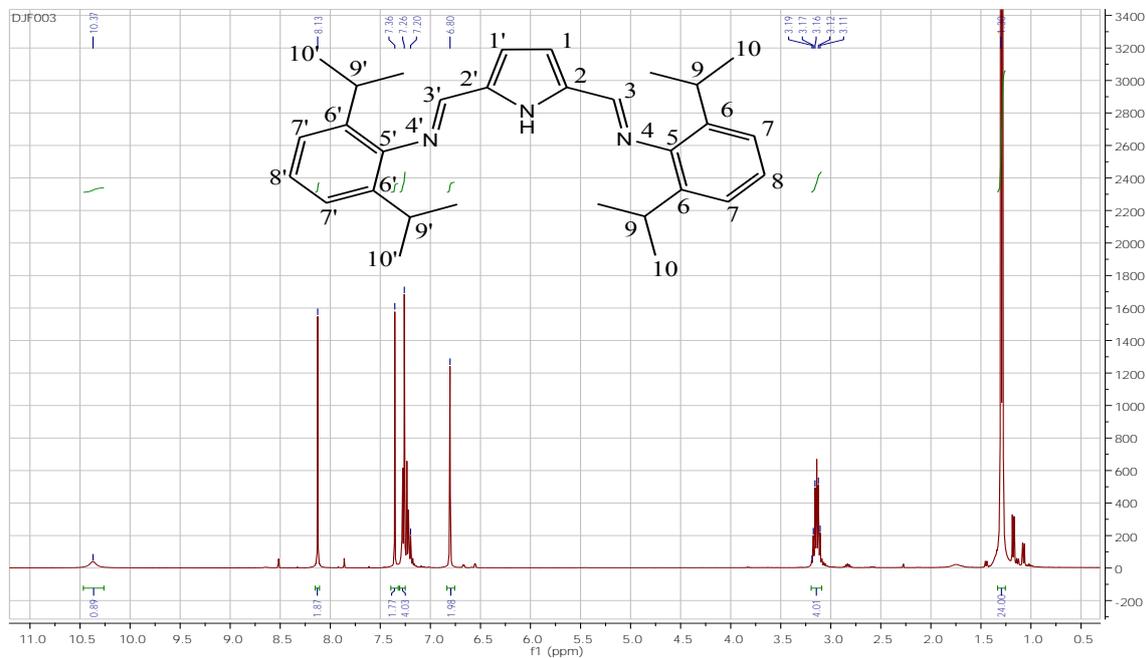


Figure 40 : spectre RMN ^1H du ligand **L0₁** dans du CDCl_3

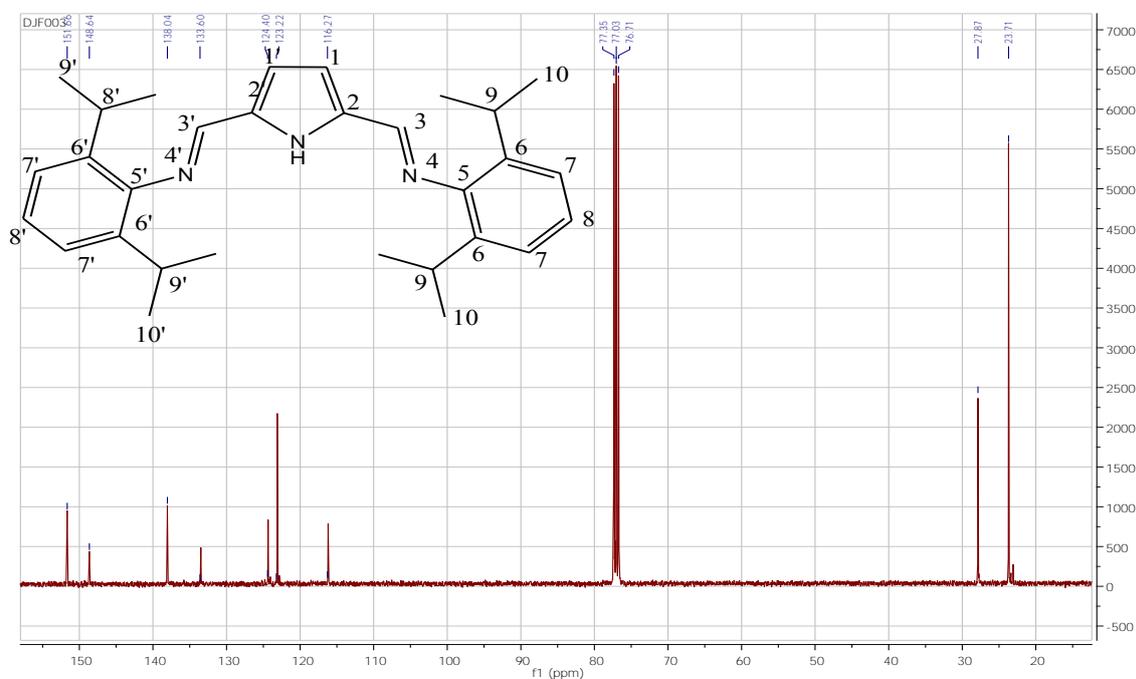


Figure 41 : spectre RMN ^{13}C du ligand **L0₁** dans du CDCl_3

II.2.2. Etude du ligand L0₂.

Le spectre RMN ¹H du ligand L0₂, révèle six signaux deux singulets et quatre multiplets (figure 42) non observés sur le spectre du précurseur 34. Le singulet à 8,5 ppm est attribué aux protons de l'imine, les multiplets à 7,21 ppm, 7,17 ppm, 7,01 ppm et 6,91 ppm sont attribués respectivement aux protons 3, 6, 4 et 5 des noyaux aromatiques, le singulet à 6,81 ppm intégrant pour deux protons est attribué aux deux protons du pyrrole.

Le spectre de RMN ¹³C enregistré dans du CDCl₃, met en évidence 9 signaux (Figure 43) 152,0 ppm (C=N), 146,2 ppm (Carbone N°10 du Ar), 135,4 ppm (Carbone N°5 du Ar), 134,3 ppm (Carbone N°2 du py), 128,9 ppm (Carbone N°8 du Ar), 120,2 ppm (Carbone N°6 du Ar), 118,3 ppm (Carbone N°7 du Ar), 116,0 ppm (Carbone N°9, Ar), 115,4 ppm (Carbone N°1 du py), correspondant aux 9 types d'atomes de carbone de la molécule.

La disparition du signal à 9,77 ppm des protons du carbonyle (CH=O), l'apparition d'un nouveau signal à 8,5 ppm sur le spectre RMN¹H, et l'apparition des signaux à 146,2 ppm et à 152,0 ppm attribués respectivement aux carbones 9 et 3 sur le spectre RMN ¹³C montrent que la condensation est réalisée entre le précurseur 34 et le 2-aminophénol.

Ces informations recueillies sur les spectres confirment la structure du ligand L0₂.

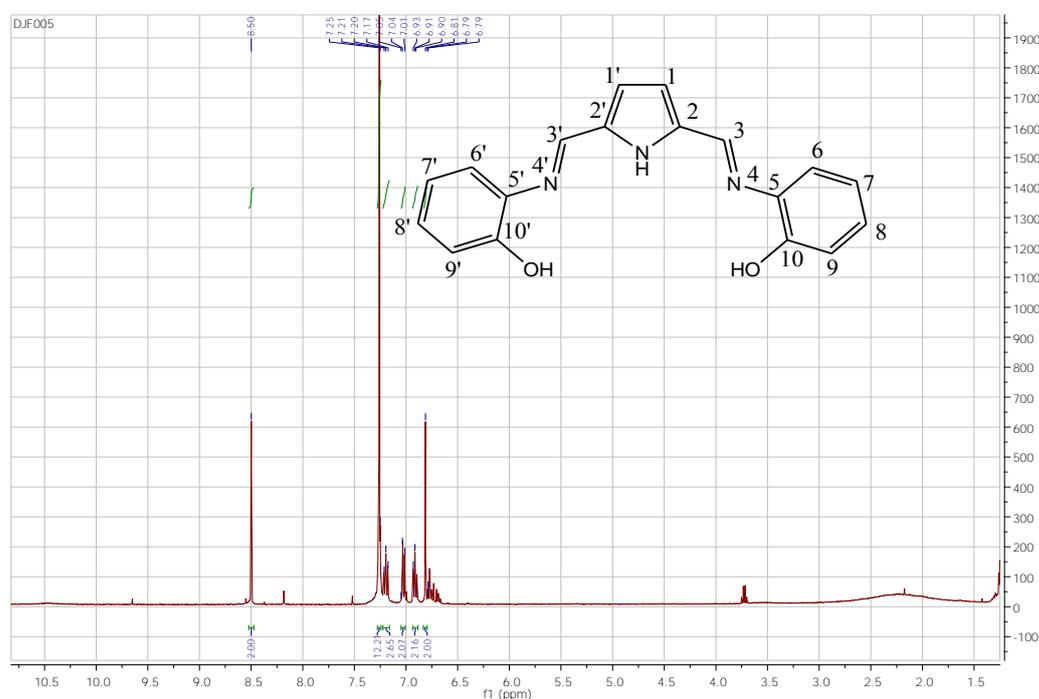


Figure 42 : spectre RMN ¹H du ligand L0₂ dans du CDCl₃

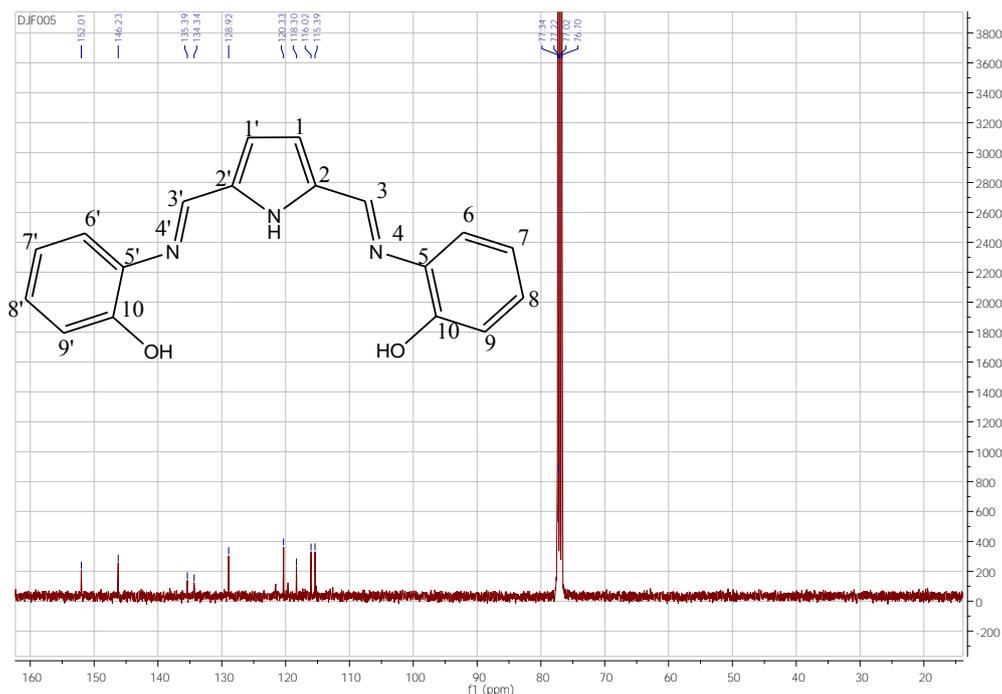


Figure 43 : spectre RMN ^{13}C du ligand L0_2 dans du CDCl_3

II.2.3. Etude du ligand L0_3 .

Le spectre RMN ^1H du ligand L0_3 (figure 44) révèle la présence de cinq signaux, deux triplets et trois singulets. Les singulets à 8,05 ppm et à 6,41 ppm sont attribués respectivement aux protons de l'imine et aux deux protons du pyrrole, les triplets à 3,63 ppm et à 2,55 ppm sont attribués respectivement aux protons $-\text{CH}_2-\text{N}$ et $=\text{N}-\text{CH}_2$ et le singulet à 2,27 ppm est attribué aux protons méthyléniques.

Le spectre de RMN ^{13}C enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence 6 signaux (Figure 45) 150,6 ppm (C=N), 131,7 ppm (Carbone N $^\circ$ 2 du py), 113,2 ppm (Carbone N $^\circ$ 1 de la py), 59,5 ppm (Carbone N $^\circ$ 6), 58,3 ppm (Carbone N $^\circ$ 5), 45,1 ppm (Carbone N $^\circ$ 8) correspondant aux 6 types d'atomes de carbone de la molécule.

La présence d'un nouveau signal à 8,0 ppm, la disparition du signal à 9,77 ppm des protons du carbonyle ($\text{CH}=\text{O}$) sur le spectre RMN ^1H , et l'apparition des signaux à 150,6 ppm à 59,5 ppm et à 58,3 ppm attribués respectivement aux carbones 3, 4, et 5 sur le spectre RMN ^{13}C montrent que la condensation est réalisée entre le précurseur **34** et le *N, N*-diméthyléthylène-1,2-diamine. Ces informations recueillies sur les spectres confirment la structure du ligand L0_3 .

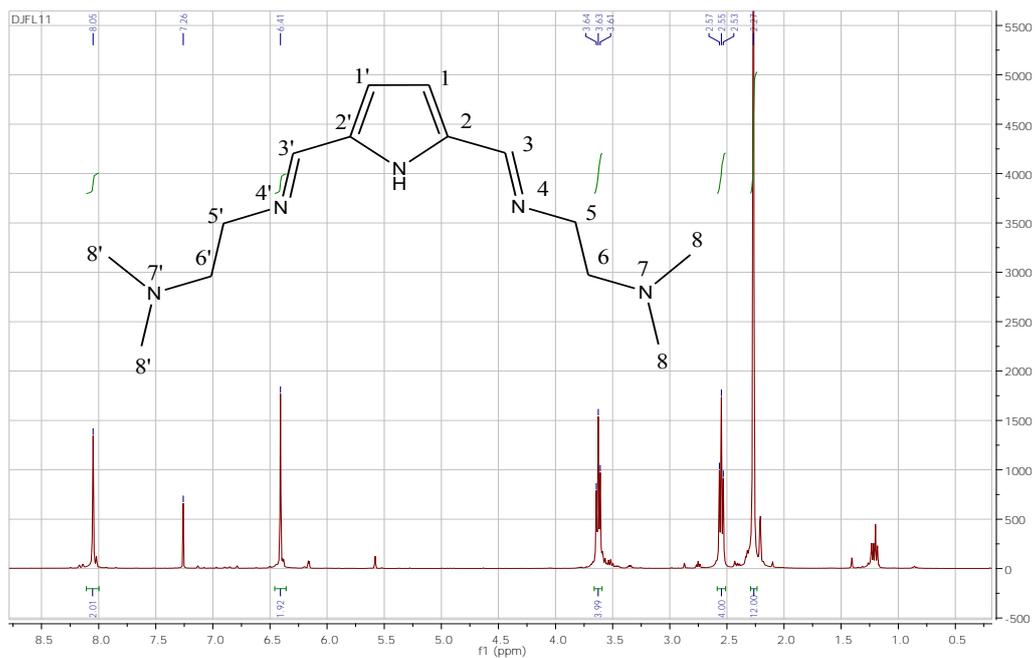


Figure 44 : spectre RMN ^1H du ligand L0_3 dans du CDCl_3

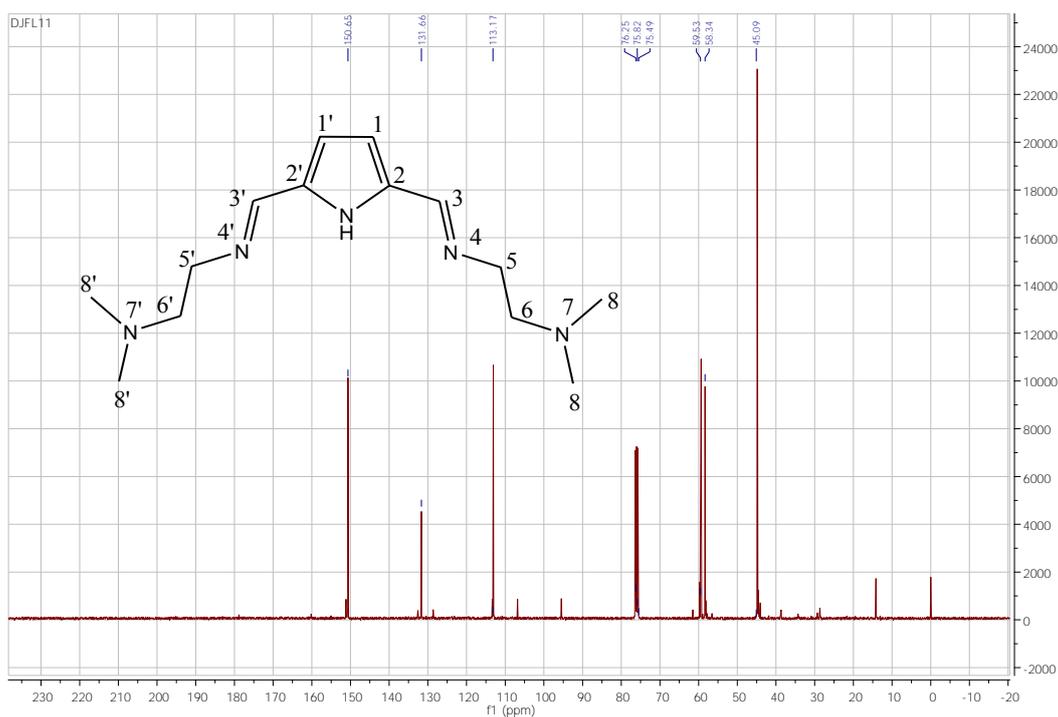


Figure 45 : spectre RMN ^{13}C du ligand L0_3 dans du CDCl_3

II.3. Caractérisation du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$

Le spectre RMN 1H du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$ (figure 46), est différent de celui du ligand $L0_1$. Le signal des protons des groupes méthyles qui apparaît à 1,36 ppm pour le ligand libre a subi un décalage et apparaît sous forme de deux signaux sur le spectre du complexe à 0,87 ppm et à 0,78 ppm. Le signal des protons en position 3 et 3' du ligand libre sort sous forme de multiplet à 2,93 ppm et 2,83 ppm. Le signal des protons de l'imine du ligand à 8,12 ppm, apparaît sur le spectre du complexe sous forme de deux signaux à 6,67 ppm et à 6,17 ppm, ce qui montre que les deux protons de l'imine n'ont plus le même environnement.

La structure par RX (figure 47) du complexe montre deux centres métalliques. Chaque atome de zinc est lié au ligand par deux atomes d'azote. Les atomes de zinc oscillent entre les deux atomes d'azote (N1 et N2), alors dans ce cas nous pouvons dire que le complexe est fluxionnel. L'ensemble de ces informations confirme la coordination, et la structure du complexe.

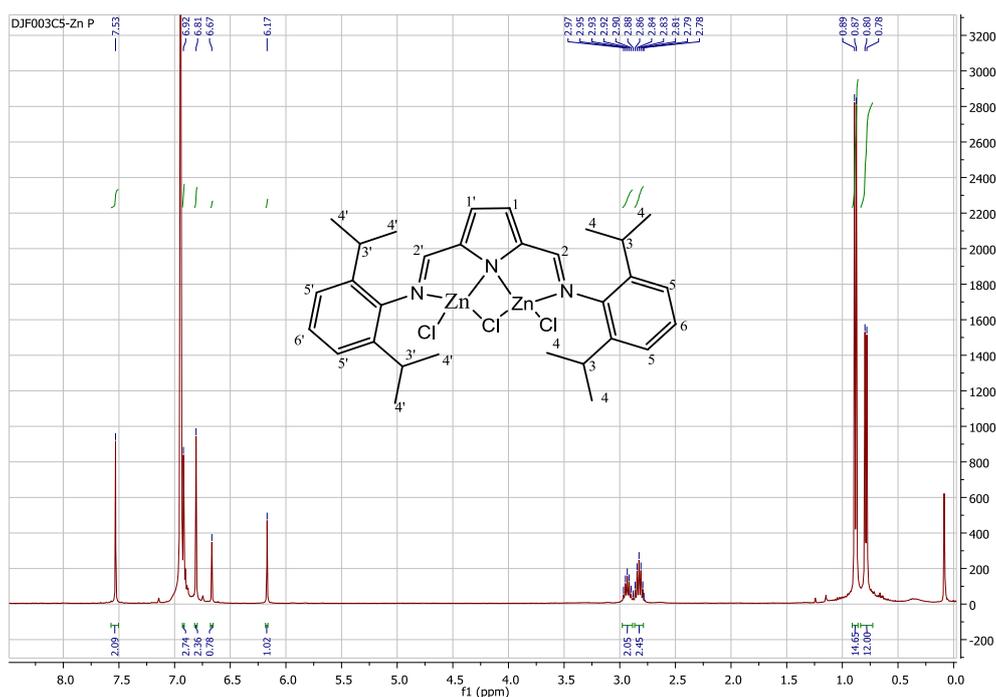


Figure 46 : spectre RMN 1H du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$

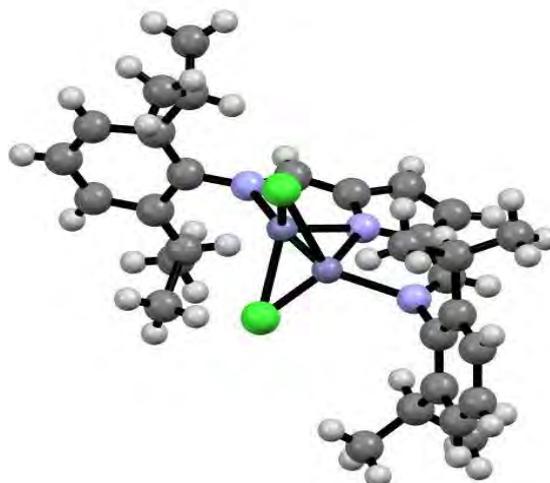
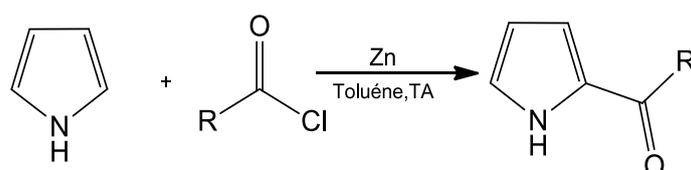


Figure 47 : Structure cristalline du complexe $(L0_1)Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$

I.4. Caractérisation des produits de monoacylation : les 2-acétylpyrroles



1a, R=CH₃- ; 1b, R = CH₃-CH₂-, 1c, R=Ar-

Schéma 51 : Synthèse des produits de monoacylation

Le spectre RMN ¹H de **1a** (figure 48) révèle cinq signaux ; un singulet à 9,43 ppm attribué au proton NH du pyrrole, un doublet à 7,03 ppm attribué au proton 5 du pyrrole, un doublet à 6,92 ppm attribué au proton 3 du pyrrole, un multiplet entre 6,29-6,26 ppm attribué au proton 4 du pyrrole et un singulet à 2,44 ppm attribué aux protons méthyliques.

Ces informations confirment la structure de **1a** [6].

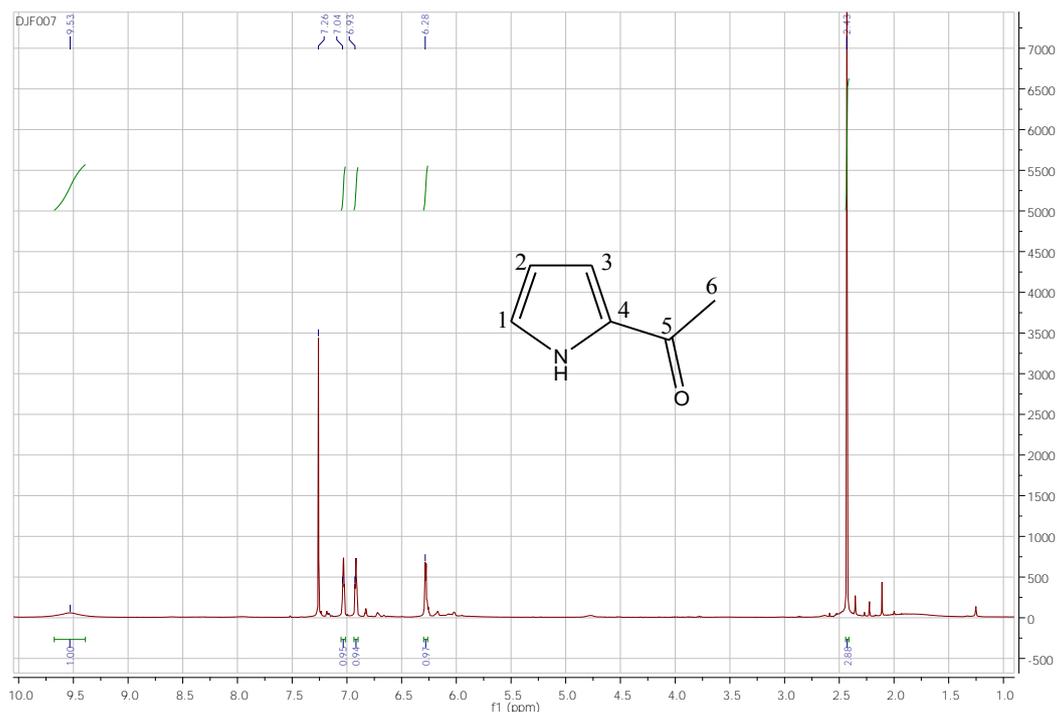


Figure 48 : spectre RMN ^1H du composé 1a dans CDCl_3 .

Le spectre IR de **1c** révèle une bande à 1620 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ référence. Le spectre RMN ^1H de **1c** (figure 49) révèle 7 signaux, un singulet à 10,45 ppm, un doublet à 7,94 ppm, un doublet à 7,71 ppm, un multiplet entre 7,42-7,34 ppm, un doublet à 7,01 ppm, un doublet à 6,72 ppm et un multiplet entre 6,15-6,13 ppm. Ils sont attribués respectivement au proton NH du pyrrole, aux protons benzéniques en position 6, aux protons benzéniques en position 7, au proton benzénique en position 8, au proton du pyrrole en position 5, au proton 3 du pyrrole et au proton 4 du pyrrole.

Le spectre de RMN ^{13}C enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence 9 signaux 184,9 (C=O), 138,4 (Ar), 131,9 (Ar), 131,2 (py), 129,0 (Ar), 128,3 (Ar), 125,4 (py), 119,6 (py), 111,0 (py) ppm, correspondant aux 9 atomes de carbone de la molécule (figure 50). Ces informations recueillies sur les spectres confirment la structure de **1c**.

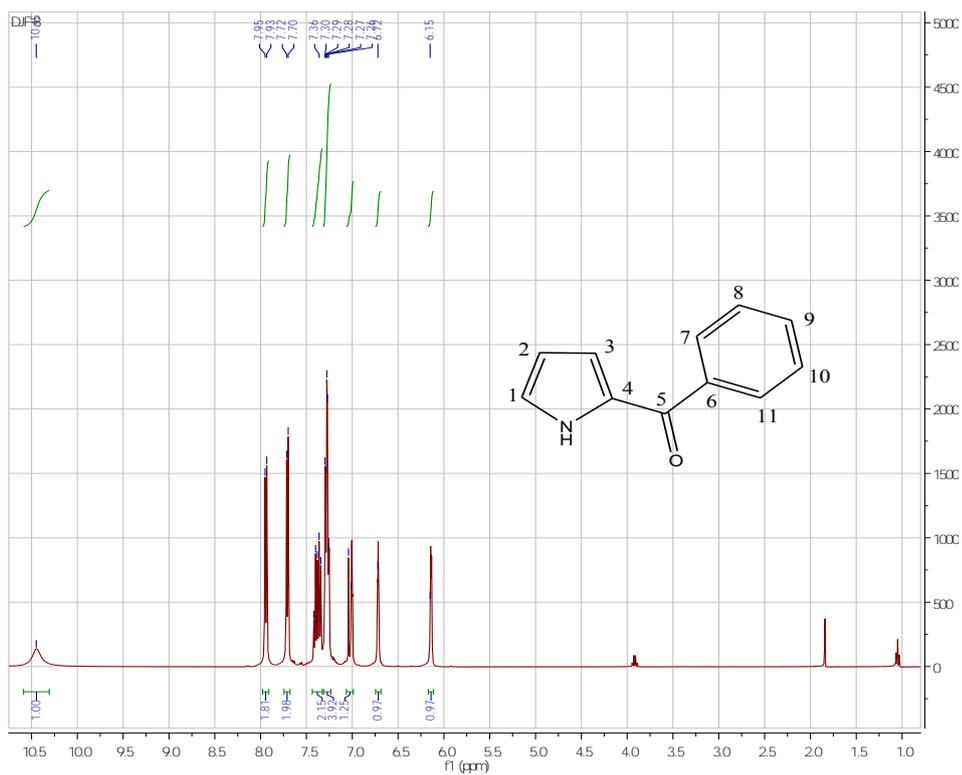


Figure 49 : spectre RMN ¹H du composé 1c dans CDCl₃.

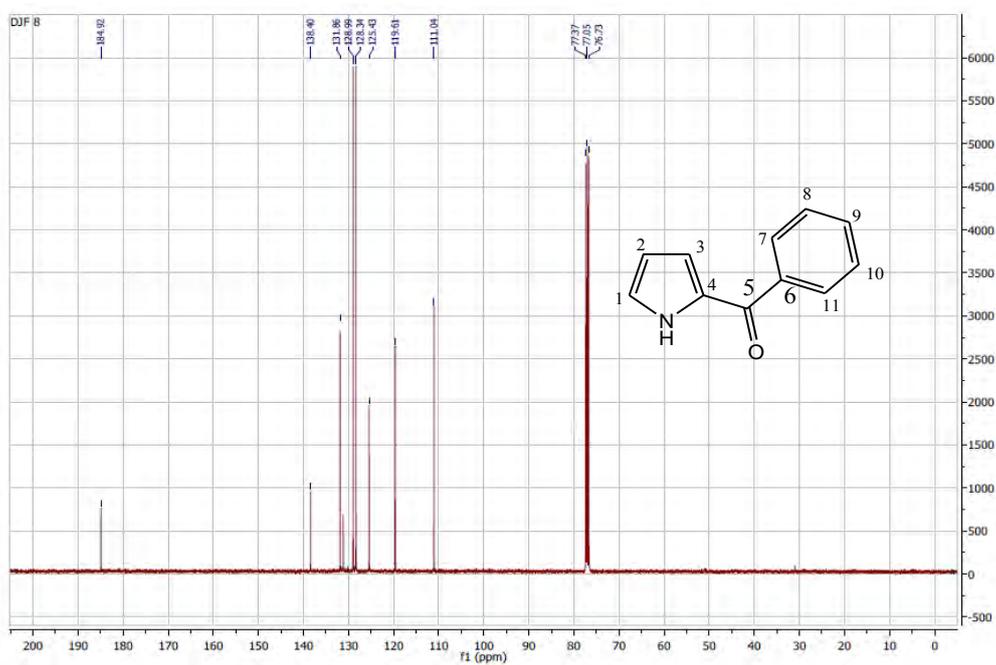
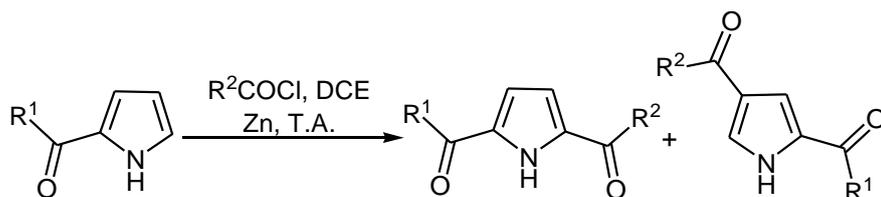


Figure 50 : spectre RMN ¹³C du composé 1c dans CDCl₃.

II.5. Caractérisation des dicétones



$R^1 = \text{CH}_3$	$R^1 = \text{CH}_3$	
41-42 ; 2a-3a, $R^2 = \text{CH}_3$ -	49-50 ; 2e-3e, $R^2 = \text{Et}$	55-56 ; 2h-3h, $R^1 = \text{Et}$; $R^2 = \text{Et}$
43-44 ; 2b-3b, $R^2 = \text{Ph}$	51-52 ; 2f-3f, $R^2 = \text{Cyclopropane}$	57-58 ; 2i-3i, $R^1 = \text{Ph}$; $R^2 = \text{Ph}$
45-46 ; 2c-3c, $R^2 = \text{t-Bu}$	53-54 ; 2g-3g, $R^2 = \text{Adamentyl}$	59 ; 3j, $R^1 = \text{t-But}$; $R^2 = \text{t-Bu}$
47-48 ; 2d-3d, $R^2 = \text{i-Pr}$		

Schema 52 : Synthèse des composés de diacylation

Le spectre IR de **2a** (figure 51) met en évidence l'apparition d'une bande à 1652 cm^{-1} attribuée aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$. L'analyse du spectre RMN ^1H (figure 52) révèle la présence de trois signaux, un singulet à 9,85 ppm attribué au proton NH du pyrrole, un singulet à 6,85 ppm attribué aux protons en positions 4 et 3 du pyrrole, un singulet à 2,48 ppm attribué aux protons méthyliques. L'apparition d'une bande à 1652 cm^{-1} , la disparition du multiplet à 6,29-6,26 ppm observé sur le spectre RMN ^1H du 2-acylpyrrole (**1a**), confirme l'insertion du deuxième groupe acyle sur le 2-acylpyrrole.

Le spectre RMN ^{13}C de **2a** enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence quatre signaux (Figure 53), 187,9 ppm (Carbone N°2 du py), 133,6 ppm (Carbone N°1 du py), 115,1 ppm (Carbone N°3), 25,1 ppm (Carbone N°4) correspondant aux quatre types d'atomes de carbone de la molécule.

Nous observons les mêmes caractéristiques sur le spectre IR de **3a**, sur le spectre RMN ^1H de **3b** on observe deux signaux à 7,60 ppm et à 7,31 ppm attribué respectivement aux protons du pyrrole en positions 5 et 4.

Les composés **2a** et **3a** ont été également caractérisés par spectrométrie de masse. Le spectre de masse de **2a** (figure 54), révèle la présence d'un pic à m/z égal à 152,07 correspondant à la masse molaire du composé **2a** attendu. Cette information nous fournit ainsi la masse moléculaire de **2a** qui est de 152 g / mol.

Ces informations recueillies sur les spectres confirment les structures de **2a** et **3a**.

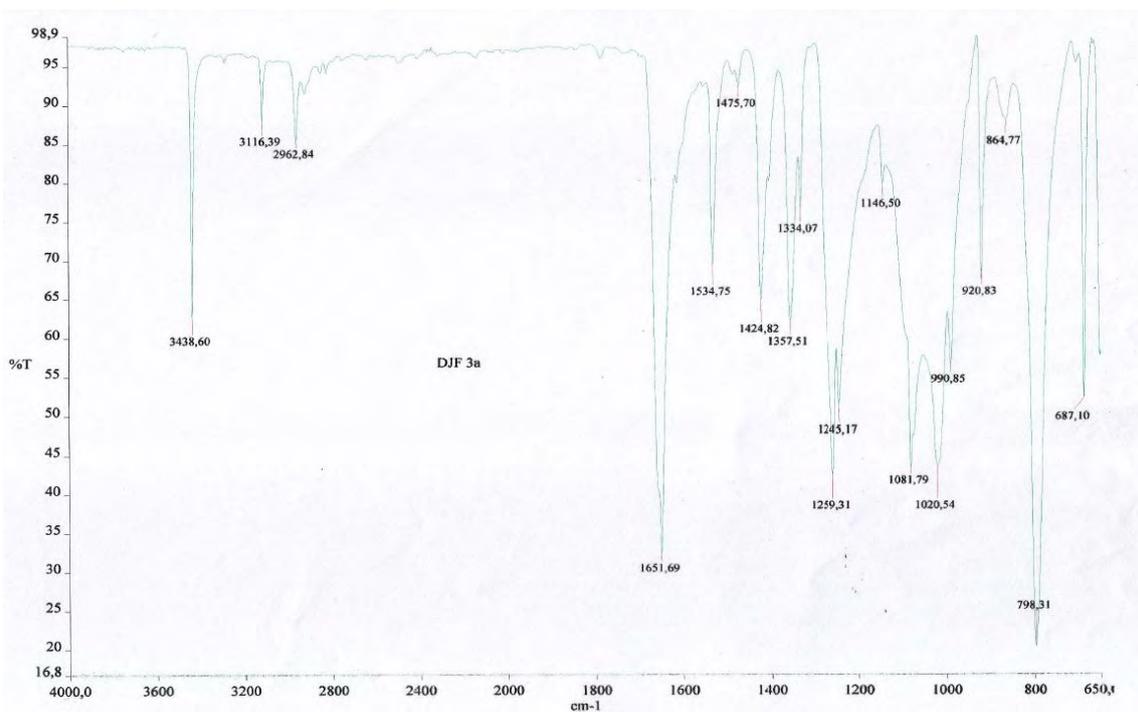


Figure 51 : spectre IR du composé 2a

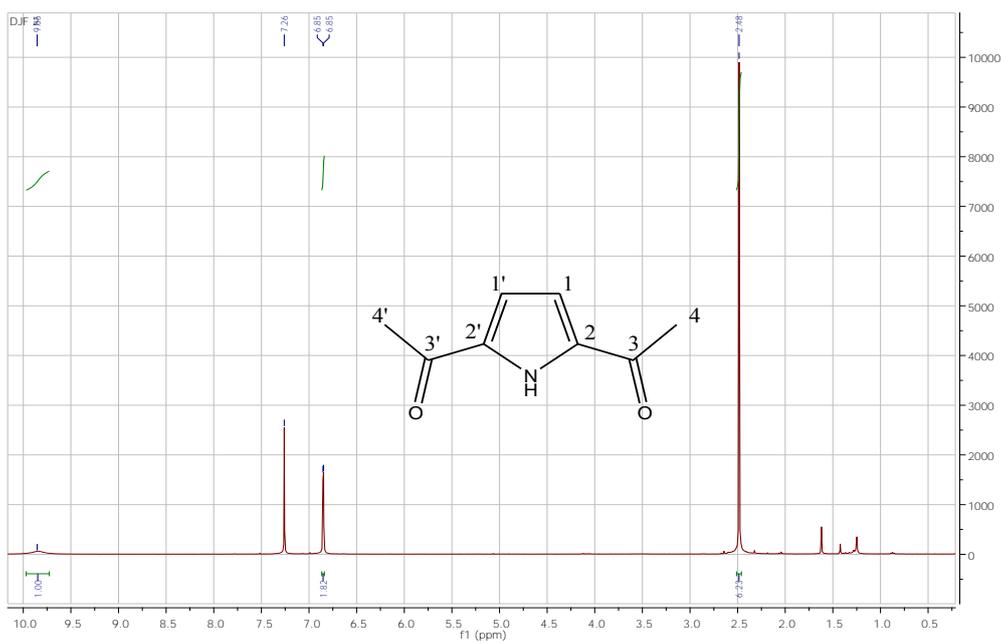


Figure 52 : spectre RMN ^1H du composé 2a dans CDCl_3

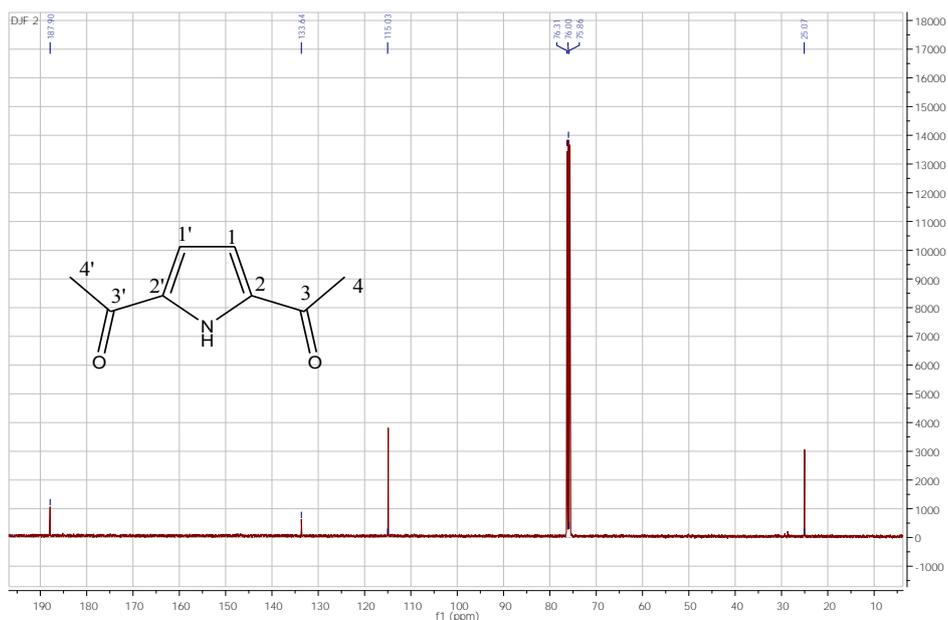


Figure 53 : Spectre RMN ^{13}C du composé 2a dans CDCl_3

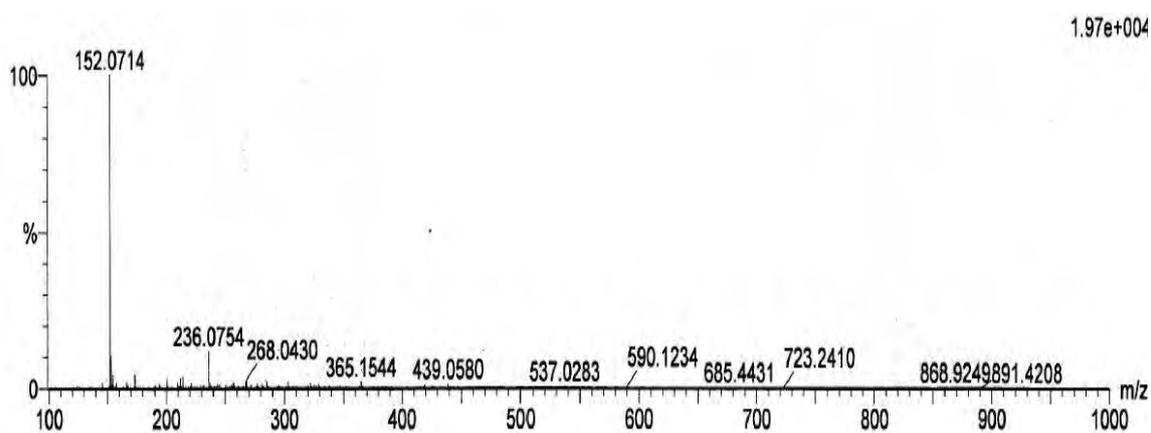


Figure 54 : spectre de masse du composé 2a

Le spectre IR de **2c** (figure 55) révèle deux bandes à 1660 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Sur le spectre RMN ^1H (figure 56), nous observons 4 signaux sous forme de singulet. Le singulet à 9,94 ppm est attribué au proton NH du pyrrole, le singulet à 6,88 ppm est attribué au proton du pyrrole en position 4 et 3, le singulet à 2,47 ppm attribué aux protons du méthyle, le singulet à 1,36 ppm attribué aux protons du t-Bu.

La présence des bandes à 1660 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} sur le spectre IR, la disparition du multiplet entre 6,29-6,26 ppm observé sur le spectre RMN ^1H du 2-acylpyrrole (**1a**) et l'apparition d'un nouveau signal à 1,36 ppm confirment la diacylation du 2-acylpyrrole.

Le spectre RMN ^{13}C de **2c** enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence sept signaux (Figure 57), 196,3 ppm (Carbone N°5), 187,7 ppm (Carbone N°3), 132,3 ppm (Carbone N°2), 114,9 ppm (Carbone N°1), 42,2 ppm (Carbone N°6), 28,7 ppm (Carbone N°7), 26,9 ppm (Carbone N°4) correspondant aux sept types d'atomes de carbone de la molécule.

Sur le spectre IR de **3c** on observe pratiquement les mêmes caractéristiques. Le spectre RMN ^1H révèle deux signaux à 7,55 ppm et à 7,14 ppm pour les protons du pyrrole. Ces informations confirment les structures de **2c** et **3c**.

Les composés **2c** et **3c** ont été également caractérisés par spectrométrie de masse. Le spectre de masse de **3c** (figure 58), révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à 194,117 correspondant à la masse moléculaire du composé **2c** attendu.

Cette information nous donne ainsi la masse molaire de **2c** qui est de 194 g/mol.

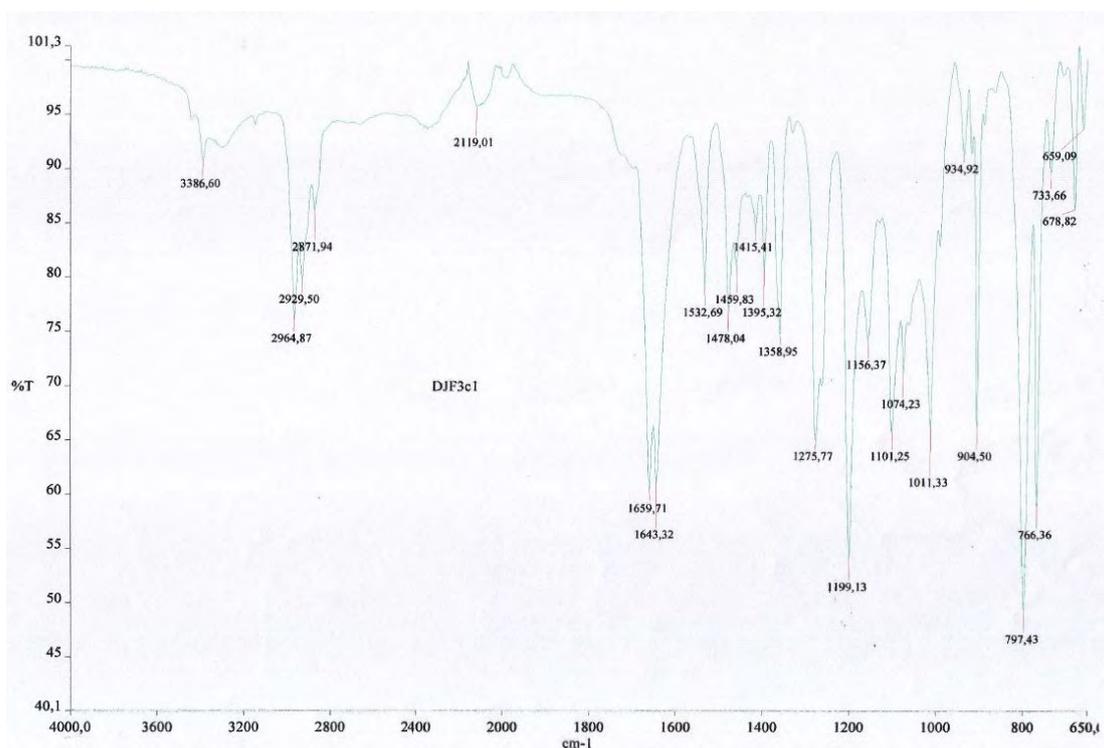


Figure 55 : spectre IR du composé **2c**

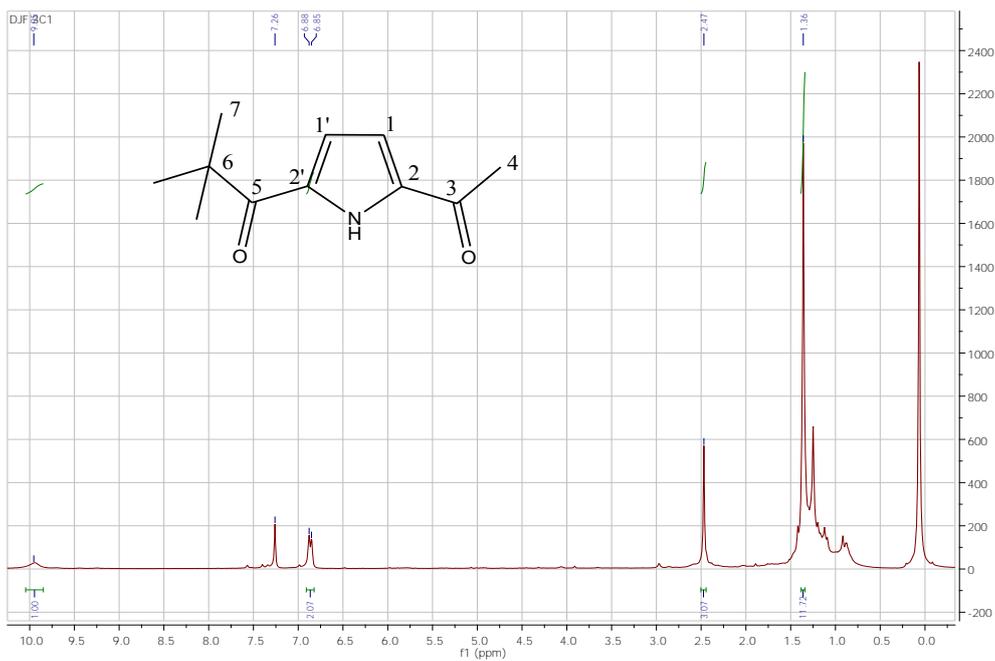


Figure 56 : spectre RMN ^1H du composé **2c** dans du CDCl_3

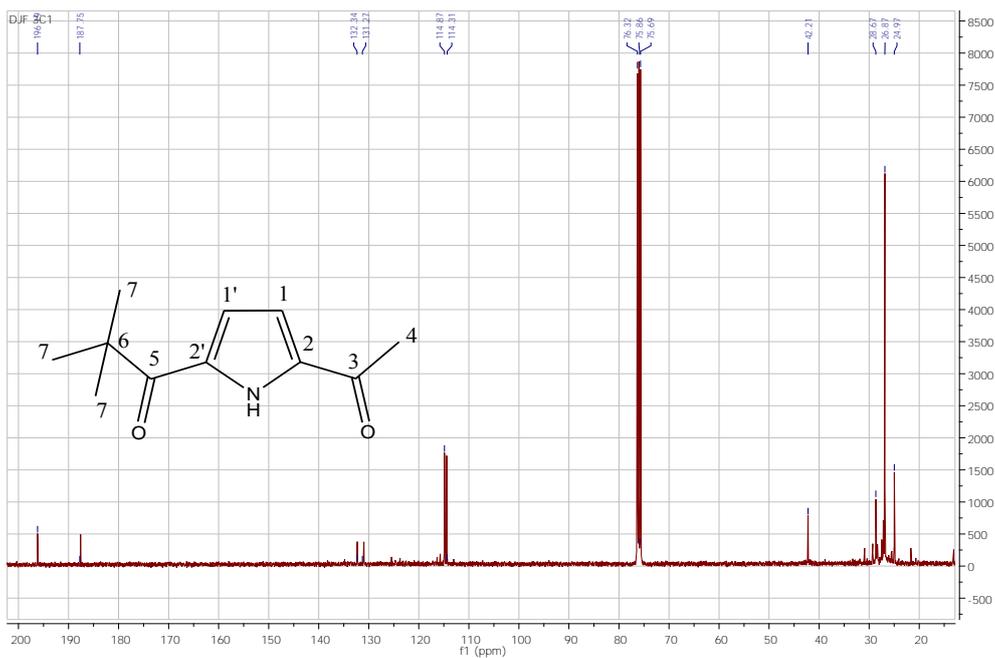


Figure 57 : spectre RMN ^{13}C du composé **2c** dans du CDCl_3

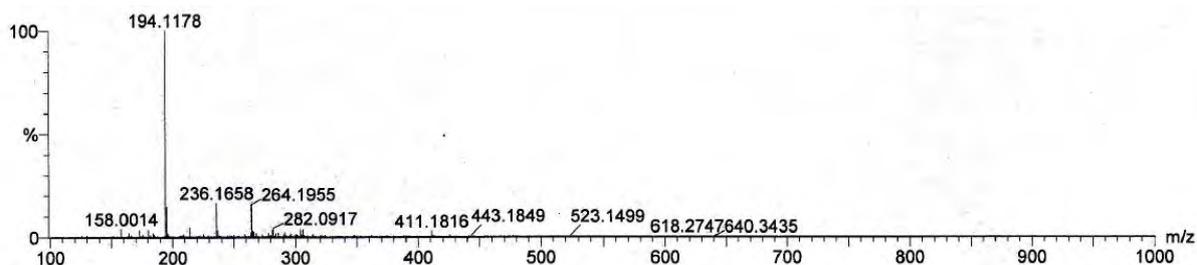


Figure 58 : spectre de masse du composé 2c

Le spectre IR de **2b**(figure 59)met en évidence l'apparition de deux bandes à 1720 cm^{-1} et à 1656 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$. L'analyse du spectre RMN ^1H (figure 60) révèle la présence de sept signaux, deux singulets, trois doublets, deux multiplets. Le singulet à $10,14\text{ ppm}$ est attribué au proton NH du pyrrole, le doublet à $7,89\text{ ppm}$ est attribué aux protons du phénol en position 7, le doublet à $7,61\text{ ppm}$ est attribué au proton du phénol en position 9, le multiplet à $7,51\text{ ppm}$ est attribué aux protons du phénol en position 8, le doublet à $6,90\text{ ppm}$ est attribué au proton du pyrrole en position 3, le doublet à $6,85\text{ ppm}$ est attribué au proton en position 4 du phénol, le singulet à $2,52\text{ ppm}$ est attribué aux protons méthyliques. L'apparition de bande à 1720 cm^{-1} et 1656 cm^{-1} et la disparition du multiplet à $6,29\text{-}6,26\text{ ppm}$ confirment la diacylation du 2-acylpyrrole.

Le spectre RMN ^{13}C de **2b** enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence onze signaux (Figure 61), $188,1\text{ ppm}$ (Carbone N°7), $184,5\text{ ppm}$ (Carbone N°3), $136,3\text{ ppm}$ (Carbone N°2), $133,8\text{ ppm}$ (Carbone N°6), $132,7\text{ ppm}$ (Carbone N°8), $130,5\text{ ppm}$ (Carbone N°11), $128,3\text{ ppm}$ (Carbone N°9), $128,0\text{ ppm}$ (Carbone N°10), $117,5\text{ ppm}$ (Carbone N°5), $114,9\text{ ppm}$ (Carbone N°1), $25,1\text{ ppm}$ (Carbone N°4) correspondant aux onze types d'atomes de carbone de la molécule.

Nous notons les mêmes caractéristiques sur le spectre IR de **3b**. Sur le spectre RMN ^1H nous observons deux signaux à $7,50\text{ ppm}$ et à $7,45\text{ ppm}$ attribués aux protons du pyrrole. Ces informations recueillies sur les spectres confirment les structures de **2b** et **3b**.

Les composés **2b** et **3b** ont été également caractérisés par spectrométrie de masse. Le spectre de masse de **2b** (figure 62), révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à $194,117$ correspondant à la masse molaire du composé **2b** attendu.

Cette information nous donne ainsi la masse molaire de **2b** qui est de 194 g/mol .

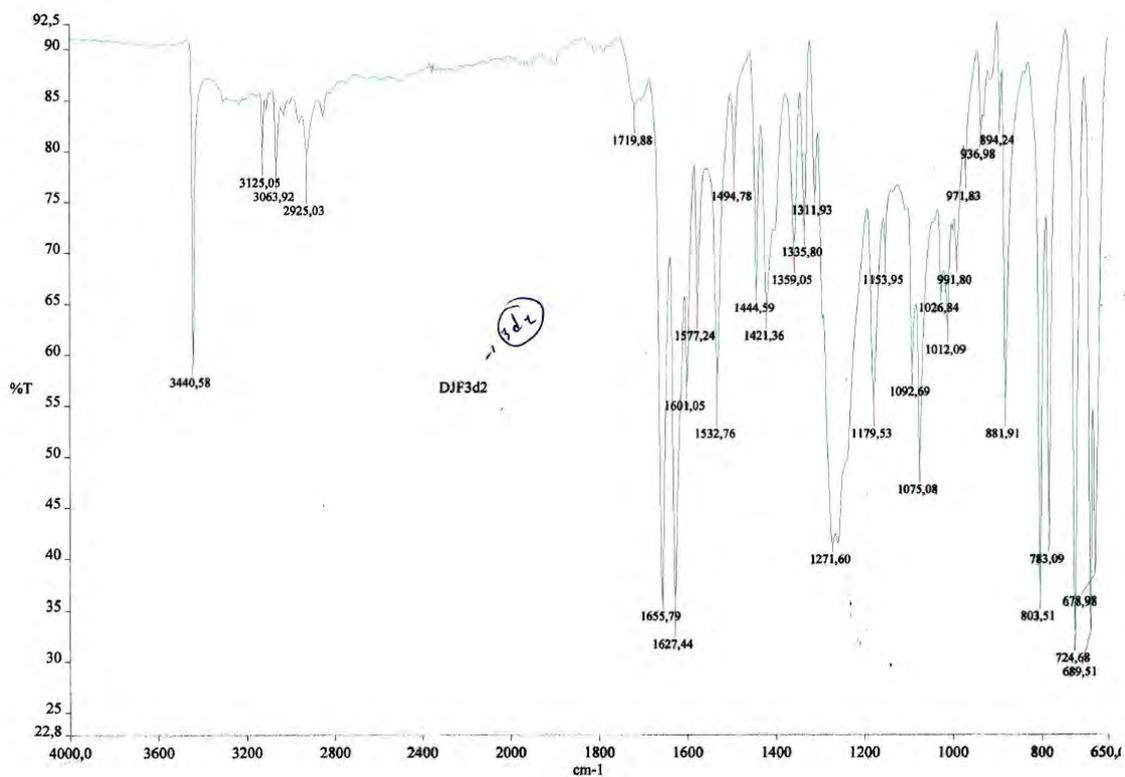


Figure 59 : spectre IR du composé 2b

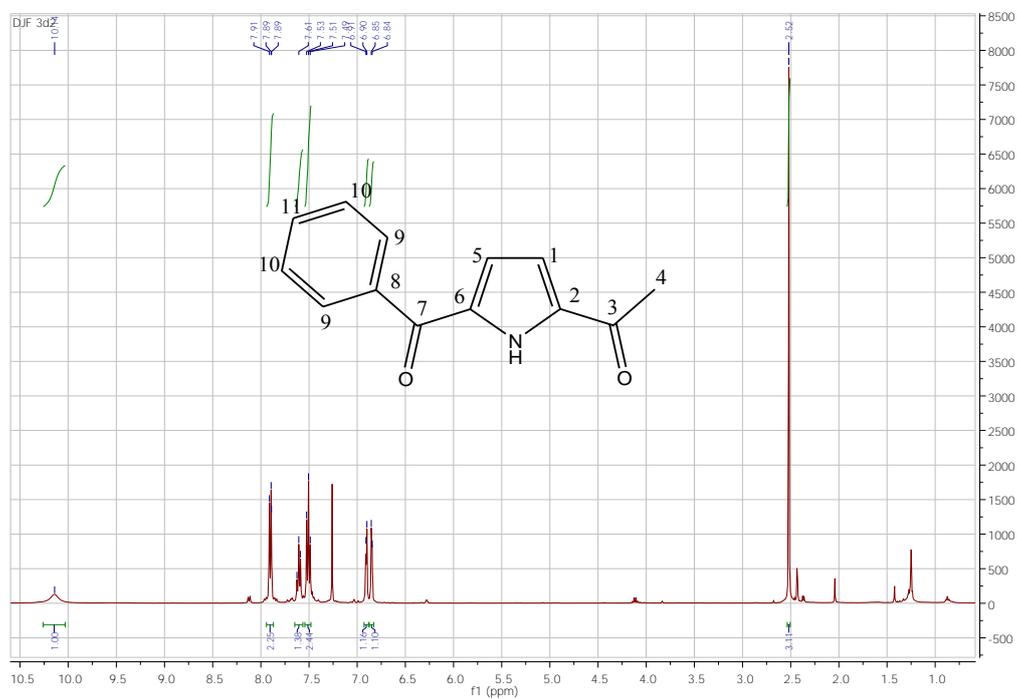


Figure 60 : spectre RMN ¹H du composé 2b dans CDCl₃

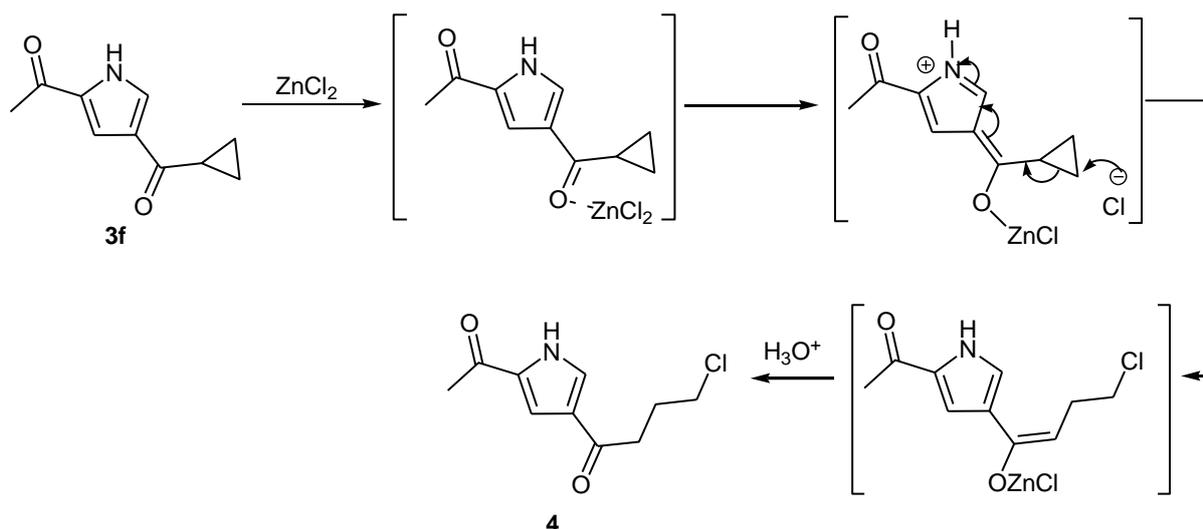


Schéma 53: mécanisme proposé pour l'ouverture du cycle du dérivé cyclopropylique (**3f**)

Nous observons sur le spectre IR de **2f** la présence de bandes à 1665 cm^{-1} et à 1640 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(C=O)$.

L'analyse du spectre RMN 1H de **2f** (figure 63) révèle la présence de six nouveaux signaux, la disparition du multiplet entre 6,29-6,26 ppm observé sur le spectre RMN 1H du 2-acylpyrrole (**1a**). Le multiplet à 1,01–1,08 ppm est attribué aux protons CH_2 du cyclopropyle, le multiplet à 1,21–1,27 ppm est attribué aux protons CH_2 du cyclopropyle, un multiplet à 2,39–2,52 ppm est attribué aux protons du méthyle et au proton CH du cyclopropane, le doublet dédoublé à 6,88 ppm est attribué au proton CH du pyrrole, le doublet dédoublé à 6,98 ppm est attribué au proton CH du pyrrole, le singulet à 9,75–10,05 ppm est attribué au proton NH du pyrrole.

Le spectre RMN ^{13}C de **2f** enregistré dans du $CDCl_3$, met en évidence cinq signaux, correspondant aux sept types d'atomes de carbone de la molécule 195,5 ppm ($C^1=O$), 189,0 ppm ($C^2=O$), 116,1 ppm (C^3H , pyrrole), 115,2 ppm (C^4H , pyrrole), 26,1 ppm ($C^5(O) CH_3$), 17,7 ppm ($C^6(O) CH$), 11,6 ppm (2C, CH_2 cyclopropyl).

Le spectre de masse de **2f**, révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à 178,0868 correspondant à la masse molaire expérimentale du composé **2f**.

Toutes ces informations recueillies sur les spectres confirment la diacylation sur le 2-acylpyrrole.

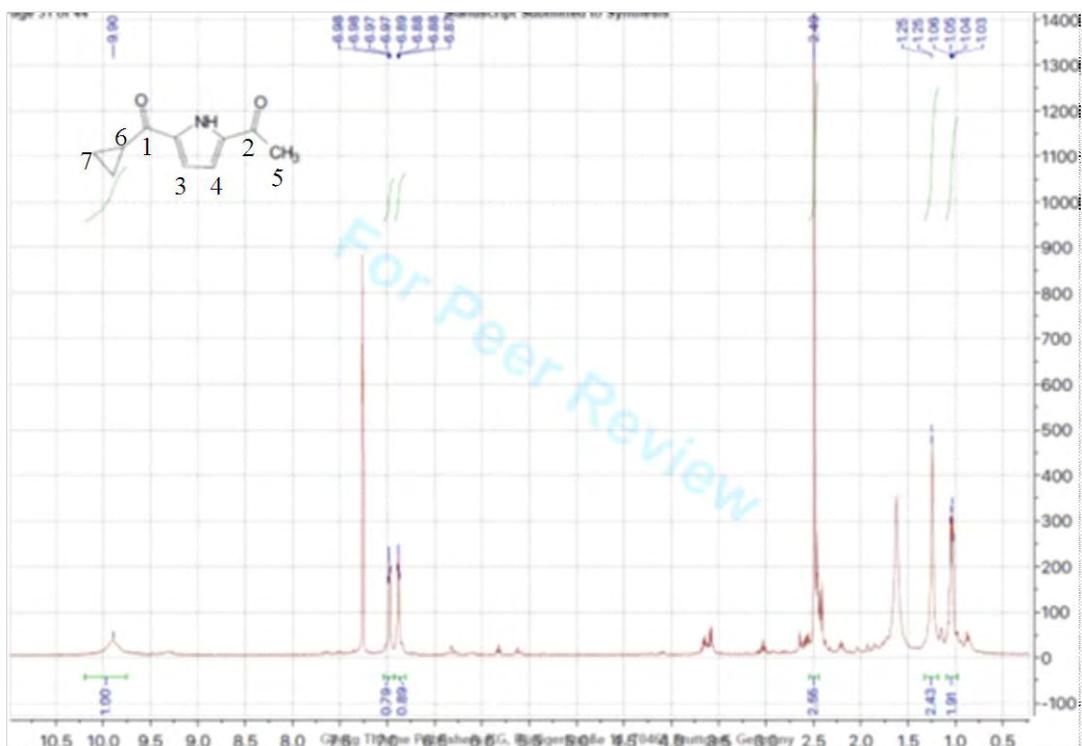


Figure 63 : spectre RMN ^1H du composé 2f dans CDCl_3

Nous observons sur le spectre IR du mélange de **3f** et **4'** la présence de bandes à 1638, attribuées aux vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 3284 et 3094 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(\text{N-H})$.

L'analyse du spectre RMN ^1H (figure 64) révèle la présence de six signaux du composé **3f**, la disparition du multiplet entre 6,29 – 6,26 ppm observé sur le spectre RMN ^1H du 2-acylpyrrole (**1a**). Le multiplet à 10,15–10,43 ppm est attribué au proton NH, les deux doublets dédoublés à 7,58 ppm et 7,26 ppm sont attribués aux protons CH du pyrrole, le singulet à 2,38 ppm est attribué au proton du méthylpyrrole, le triplet triplé à 2,25 ppm est attribué au proton CH du cyclopropyle, le doublet triplé à 1,09 ppm et le doublet quadruplé à 0,84 ppm sont attribués aux protons CH_2 du cyclopropyle.

L'analyse du même spectre RMN ^1H (figure 64) révèle la présence de six signaux pour le composé **4'**. Le multiplet à 10,15–10,43 ppm est attribué au proton NH, les deux doublets dédoublés à 7,53 ppm et 7,21 ppm sont attribués aux protons CH du pyrrole, les deux triplets à 3,53 ppm et 2,87 ppm sont attribués respectivement aux protons CH_2Cl et $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$, le quintuplet à 2,07 ppm est attribué aux protons $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$.

Le spectre RMN ^{13}C du mélange de **3f** et **4'** enregistré dans du CDCl_3 , met en évidence seize signaux, correspondant aux seize types d'atomes de carbone des deux molécules 195,5 ppm ($\text{C}=\text{O}$), 194,3 ppm ($\text{C}=\text{O}$), 189,0 ppm ($\text{C}=\text{O}$), 189,1 ppm ($\text{C}=\text{O}$), 132,8

ppm (C, pyrrole), 127,9 ppm (C, Pyrrole), 127,8 ppm (CH pyrrole), 127,6 ppm (CH, pyrrole), 127,0 ppm (C, pyrrole), 115,8 ppm (2CH, pyrrole), 44,8 ppm (CH₂Cl), 36,2 ppm (C(O)CH₂), 26,8 ppm (CH₂CH₂CH₂), 25,6 ppm (C(O)CH₃), 18,1 ppm (CH cyclopropyl), 10,9 ppm (CH₂, cyclopropyl).

Le spectre de masse du mélange de **3f** et **4'**, révèle la présence de deux pics de rapport m/z égal à 178,0868 et 214,0637 correspondant respectivement aux masses molaires des composé **3f** et **4'**.

Ces informations recueillies sur les spectres confirment la diacylation sur le 2-acylpyrrole et les structures de **3f** et **4'**.

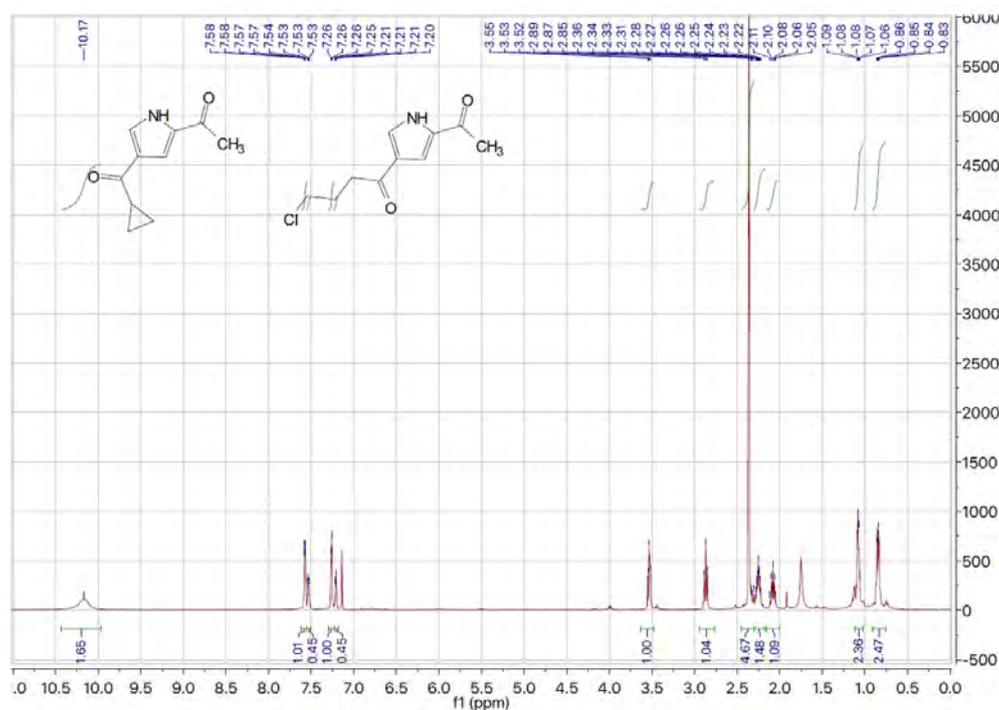


Figure 64 : spectre RMN ¹H des composés 3f et 4' dans CDCl₃

Le spectre IR de **3g** met en évidence l'apparition de deux bandes à 1655 cm⁻¹ et à 1637 cm⁻¹ attribuées aux vibrations ν(C=O)

L'analyse du spectre RMN ¹H de **3g** (figure 65) révèle la présence de sept signaux. Le multiplet à 9,73–10,0 ppm est attribué au proton NH du pyrrole, le doublet dédoublé à 7,69 ppm est attribué au proton CH pyrrole, le doublet dédoublé à 7,39 ppm est attribué au proton CH pyrrole, le singulet à 2,48 ppm est attribué aux protons méthyle, le mutiplet à 2,08–2,13 ppm est attribué aux trois protons CH de l'adamantyle, le multiplet à 2,00–2,07 ppm est

attribué aux six protons CH₂ de l'adamantyle, le multiplet à 1,75–1,83 ppm est attribué six protons CH₂ l'adamantyle.

Le spectre RMN ¹³C de **3 g** enregistré dans du CDCl₃, met en évidence onze signaux, correspondant aux sept types d'atomes de carbone de la molécule. 201,2 (C=O), 189,0 (C=O), 131,8 (C, pyrrole), 128,6 (CH pyrrole), 124,4 (C, pyrrole), 118,0 (CH, Pyrrole), 46,4 (C,adamantyle), 39,6 (3 CH₂,adamantyle), 36,8 (3CH₂,adamantyle), 28,3 (3 CH, adamantyle), 25,6 (CH₃, acétyle) ppm.

La comparaison de ce spectre avec celui de la RMN DEPT (figure 66) montre que douze parmi les dix-sept atomes de carbone sont porteurs de protons.

Le spectre de masse de **3 g**, révèle la présence d'un pic de rapport m/z égal à 272,1653 correspondant à la masse molaire expérimentale du composé **3 g**. P_f = 197–198 °C.

Pour établir sans ambiguïté la structure de ce composé, des monocristaux sont cultivés par diffusion lente de pentane dans le chloroforme, une représentation ellipsoïde thermique est montrée sur la figure 67.

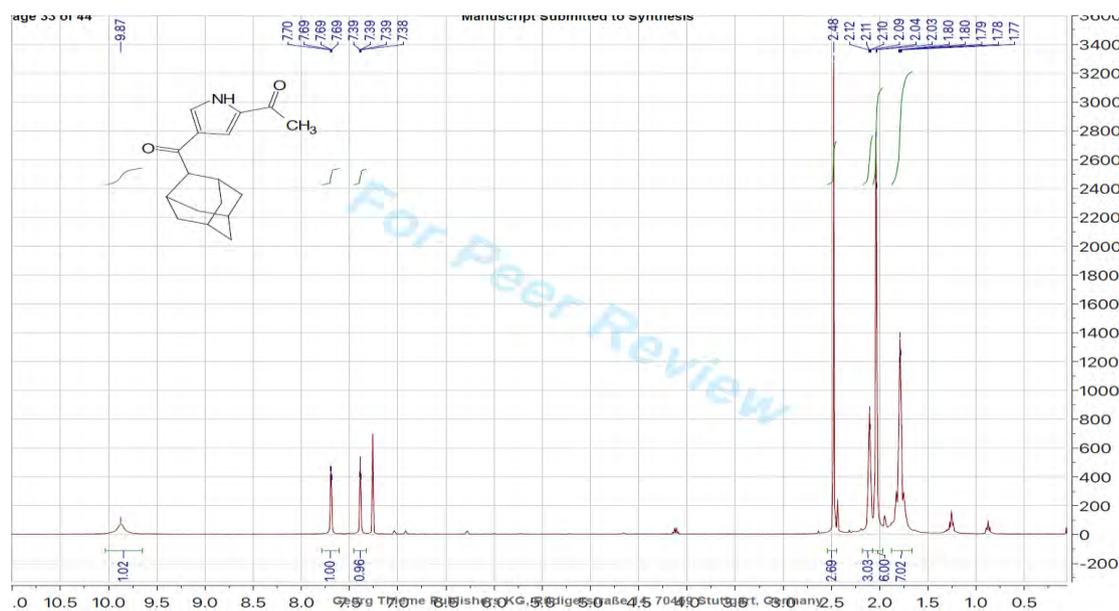


Figure 65 : spectre RMN ¹H du composé **3g** dans CDCl₃

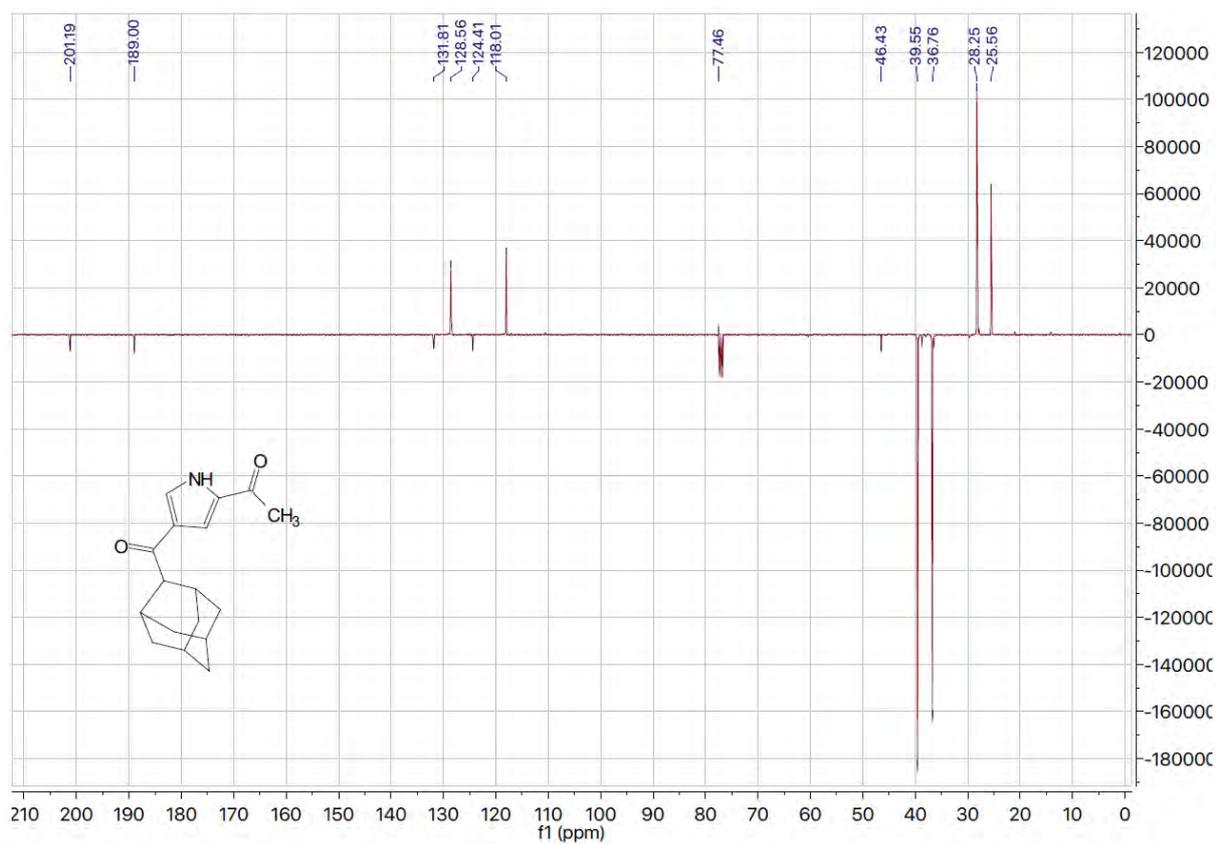


Figure 66 : spectre RMN DEPT du composé 3g dans CDCl₃



Figure 67 : structure cristalline du composé 3g

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit une nouvelle méthode de synthèse de molécules diacétylpyrroles (dicétones), puis la synthèse de ligands diimines et la synthèse d'un nouveau complexe de zinc. Peu d'exemples de pyrroles diacylés ont été décrits dans la littérature et les méthodes de préparation sont limitées. La mise au point d'une nouvelle méthode de synthèse de composés dicétones, catalysée par le zinc, a permis l'obtention de nouvelles molécules diacétylpyrroles (dicétones) en deux étapes. C'est, à ce jour, la méthode la plus simple, rapide et économique décrite.

Pour synthétiser le complexe $(\mathbf{L}_{01})\mathbf{Zn}_2(\mu\text{-Cl})\mathbf{Cl}_2$, nous avons réalisé d'abord la synthèse et la caractérisation du ligand **L01** à partir du précurseur 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde.

Les composés dicétones seront utilisés ultérieurement comme précurseurs de ligands tridentés, entrant dans la synthèse de complexes de zinc.

REFERENCES

- [1] V.A. Knizhnikov, N.E. Borisova, N. Ya. Yurashevich, L. A. Popova, A. Yu. Chernyad'ev, Z. P. Zubreichuk, and M. D. Reshetova, *Russian J. Org Chem*, **2007**, *43*, 858.
- [2] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson and D. F. Wass, *Angew.Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 429
- [3] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1514.
- [4] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. Williams, *J. Chem. Commun.*, **1998**, 849.
- [5] a) I. Alia, G. F. Smith, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3842; b) R. M. Silverstein, E. E. Ryskiewiez, C. Willard, R. C. Koehler, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 668; c) W. C. Anthony, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 2048; d) G. H. Cooper, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2897.
- [6] J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, G. Kondaji, R. Srinivasa Rao, S. P. Kumar. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8133.

CHAPITRE IV
POLYMERISATION DU DL-LACTIDE

Polymérisation du D,L-lactide

I. Purification du D,L-lactide

Le monomère commercial doit être purifié avant toute utilisation pour éliminer l'acide lactique qui est la principale impureté du lactide. Il est d'ailleurs à noter qu'il existe des différences notables dans la concentration d'acide lactique selon les lots de L-lactide utilisés. Un dosage enzymatique de l'acide lactique a montré qu'un lot de monomère commercial contenait 0,20% d'acide lactique, et qu'après sublimation, on n'en retrouvait que 0,01%. Une analyse par chromatographie en phase vapeur couplée à une spectrométrie de masse a permis par ailleurs de confirmer la présence d'acide lactique dans le L-lactide, et de le doser à plus de 5% [1] (Figure 68).

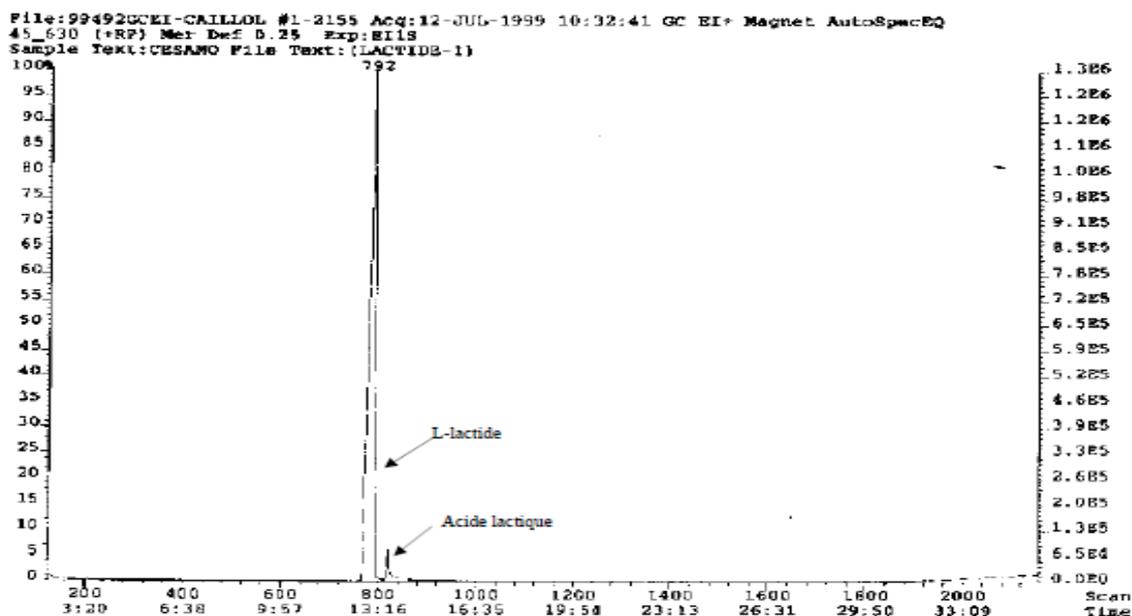


Figure 68 : chromatogramme CPV du lactide commercial [1]

Le spectre RMN ^1H du lactide commercial montre une impureté correspondant au déplacement chimique à 1,60 ppm (figure69)

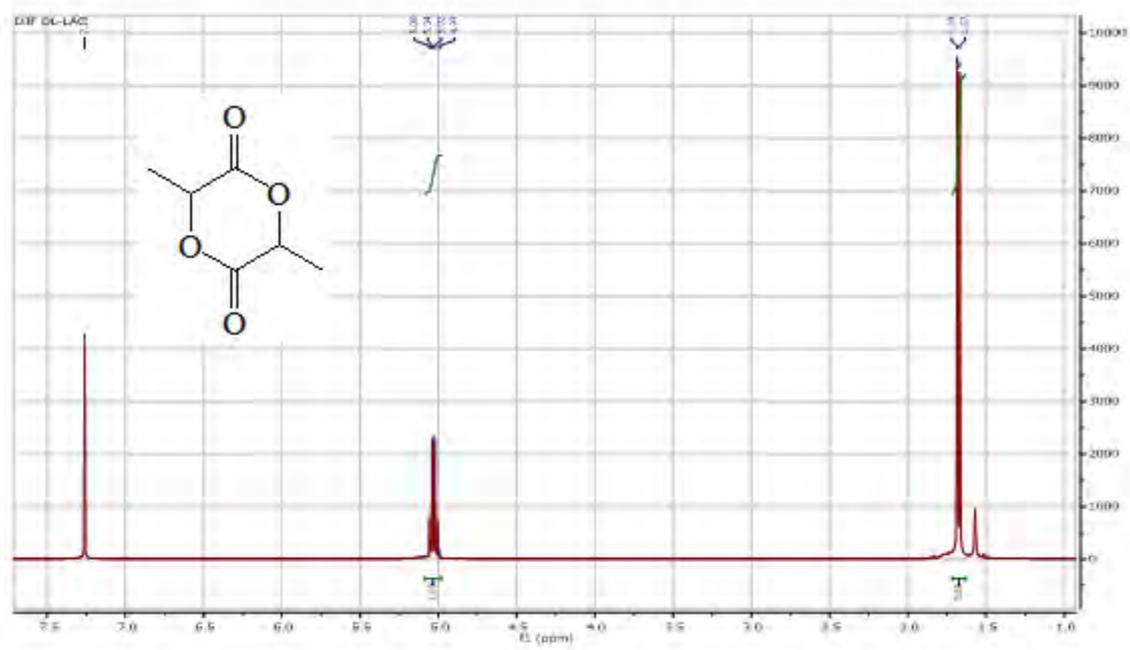


Figure 69 : spectre RMN ^1H du lactide commercial

Pour purifier le lactide commercial, la procédure suivante est suivie.

Le lactide est solubilisé dans l’isopropanol, chauffé au reflux pendant une nuit, filtré sous argon, puis rincé avec du toluène distillé dégazé (2 fois), enfin séché sous vide. Après séchage, il est sublimé sous vide pendant une nuit (figure 70), et stocké en boîte à gants.

La sublimation est un moyen efficace pour purifier le lactide et d’éliminer l’acide lactique présent. Cependant il existe d’autres méthodes de purification du lactide qui consistent à laver à plusieurs reprises le monomère lactide avec un solvant dans lequel l’acide lactique est soluble, par exemple l’éther diéthylique anhydre, ou à le recristalliser dans le toluène ou l’acétate d’éthyle [1].



Figure 70 : purification du lactide par sublimation.

II. Polymérisation par ouverture de cycle

Dans le cadre de ce dernier chapitre, nous nous intéresserons à l'utilisation des complexes préparés précédemment (chapitre 2) en polymérisation du lactide (Figure 71).

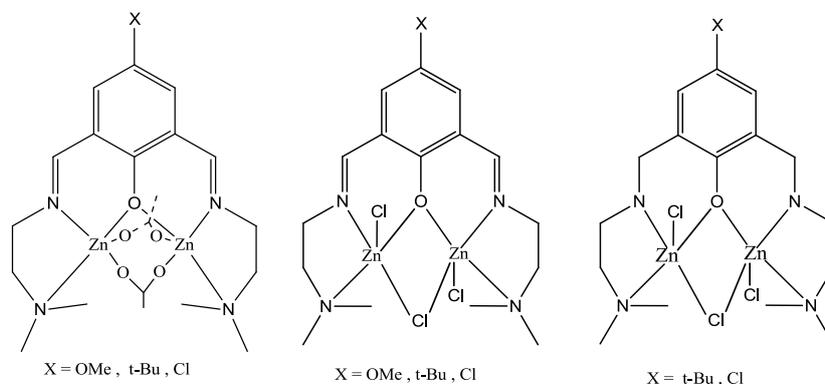


Figure 71 : complexes utilisés en polymérisation ROP

Selon le même principe que Charlotte K. Williams [2], nous avons réalisé la synthèse de nouveaux complexes du type $[L^nZn_2(\mu-OAc)_2][PF_6]$ et $[L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2]$ à partir des ligands polydentates L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 et L^6 . Nous avons testé ces complexes comme initiateurs de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle de lactide, en présence de l'alcool benzylique à $110^\circ C$.

II.1. Activité des complexes de zinc en ROP

Dans un premier temps, afin d'avoir une première mesure de réactivité, les complexes de zinc ont été engagés dans la réaction de polymérisation par ouverture de cycle.

Les polymérisations ont été réalisées en l'absence de solvant aux micro-ondes à $130^\circ C$ pendant 1h (Schéma 54). Des conversions comprises entre 48 et 79% ont été obtenues.

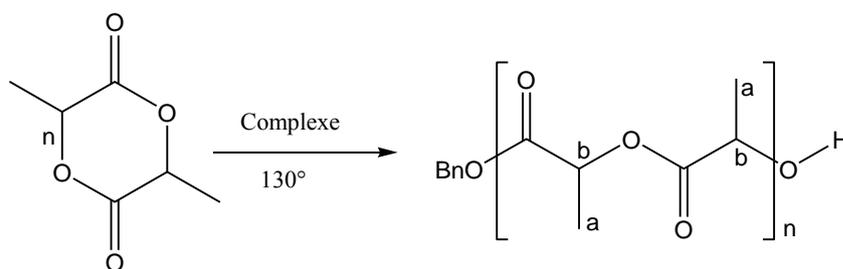


Schéma 54 : polymérisation du DL-lactide à la micro-onde amorcée par les complexes du zinc en absence de solvant.

Cette première méthode de synthèse ne nous a pas permis d'avoir de bonnes mesures en GPC. Cela peut s'expliquer par le fait que nous avons utilisé directement le monomère (le lactide) commercial.

Alors nous avons changé de méthode en utilisant un protocole décrit dans la littérature [3]. Les polymérisations du DL-lactide amorcée par les complexes du zinc ont été conduites pendant trois heures, à 110°C, dans le dichlorométhane en présence d'alcool benzylique (BnOH) (schéma 55).

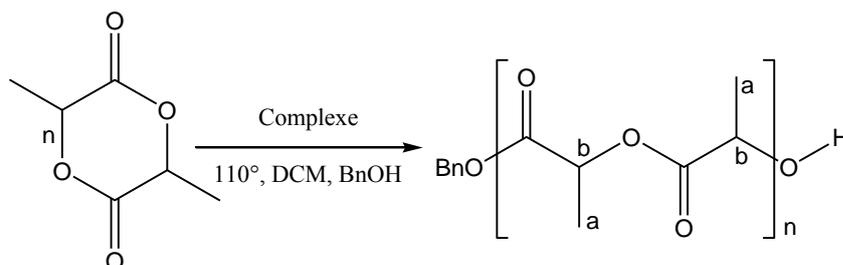


Schéma 55 : polymérisation du DL-lactide amorcée par les complexes du zinc en présence de BnOH.

Les complexes du type $[L^nZn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$ ont été synthétisés *in-situ* en mélangeant les complexes du type $[L^nZn_2(\mu\text{-Cl})Cl_2]$ et du NaOMe dans le dichlorométhane, pendant 30 minutes à température ambiante avant d'ajouter le monomère et l'alcool benzylique (BnOH). Ces complexes ont montré une activité intéressante en polymérisation du DL-lactide.

Selon le catalyseur utilisé, des conversions entre 95 et 99% du monomère ont été obtenues.

La polymérisation est bien contrôlée dans tous les cas, avec des distributions de masses molaires étroites ($M_w/M_n = 1,24 - 1,49$) (Tableau 7). Les valeurs expérimentales et théoriques des masses molaires sont en accord.

Les complexes $[L^5Zn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$ et $[L^4Zn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$ ont polymérisé le lactide avec des conversions presque totales de 99% et un bon contrôle sur la distribution des masses molaires (PDI respectives de 1,49 et 1,34). Une conversion de 97% est aussi obtenu avec les complexes $[L^2Zn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$, $[L^1Zn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$ avec des PDI respectives de 1,33 et 1,24. D'après ces résultats nous pouvons dire que les complexes obtenus avec des ligands amines L^4 et L^5 ont donné une meilleure activité que leurs homologues obtenus à partir des ligands imines L^1 et L^2 . Les PLA obtenus avec les complexes $[L^5Zn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$ et $[L^4Zn_2(\mu\text{-OMe})Cl_2]$ ont montré des polymolécularités plus larges. Ce qui se confirme avec le complexe ($[L^2Zn_2(\mu\text{-$

OAc)₂][PF₆]), avec le groupement amorceur –OAc il génère un PLA (98% de conversion), avec un bon contrôle sur la distribution des masses molaires (PDI moins large = 1,36). Les ligands n'ont pas participé directement à la polymérisation mais ils ont modifié les propriétés des centres métalliques (Zn) et cela a impacté sur l'activité et le contrôle de la polymérisation. Nous pouvons dire aussi que le substituant (X = Cl, OMe et t-But) sur le noyau aromatique n'influe pas beaucoup sur la polymérisation du lactide.

Les taux de conversion finale pour les polymérisations amorcées par les complexes du type [LⁿZn₂(μ-OMe)Cl₂] et ([LⁿZn₂(μ-OAc)₂][PF₆]) utilisés sont supérieurs à ceux atteints par les complexes du type [LⁿZn₂(μ-OEt)X₂] utilisés par Charlotte K. Williams et coll.

Tableau 8: polymérisation du DL-lactide amorcée par les complexes du zinc en présence de BnOH.

initiateurs	[LA] /[I]	(BnOH /[I]	Temps (h)	Conv. (%)	M _{n,calc} (g.mol ⁻¹)	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n
([L ² Zn ₂ (μ-Ac) ₂][PF ₆])	200	10	3	98	2822	6559	1.36
[L ¹ Zn ₂ (μ-Cl)Cl ₂]	200	10	3	97	2793	6172	1.24
[L ² Zn ₂ (μ-Cl)Cl ₂]	200	10	3	97	2793	6080	1.33
[L ⁴ Zn ₂ (μ-Cl)Cl ₂]	200	10	3	99	2851	4704	1.34
[L ⁵ Zn ₂ (μ-Cl)Cl ₂]	200	10	3	99	2851	2167	1.49
[L ² Zn ₂ (μ-Cl)Cl ₂]	200	10	3	95	2736	3136	1.31
[L ¹ Zn ₂ (μ-Cl)Cl ₂]	200	10	3	97	2793	3472	1.36

- La conversion est calculée par intégration du signal correspondant au CH du lactide (vers 5 ppm) par rapport aux signaux des CH du polymère.

- Les valeurs des masses M_{n,exp}(g.mol⁻¹) sont déterminées par l'étalonnage avec des échantillons standards de polystyrène, corrigé par le coefficient correcteur proposé par Duda et Penczek [4] M_{n,exp} CES = M_{n,CES/PS} · 0,58

II.2. Caractérisation

II.2.1. Caractérisation du polylactide obtenu avec le catalyseur $[L^2Zn_2(\mu-Ac)_2][PF_6]$ (C_2)

Le spectre RMN 1H du polylactide obtenu avec le catalyseur C_2 (figure 72), réalisé dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$), révèle six signaux. Les signaux à 5,17 ppm et 1,57 ppm sont attribués respectivement au proton du groupe méthényle (b), et aux protons du groupe méthyle (a), le signal sous forme de quadruplet à 4,34 ppm (c) [5] voisin du proton méthyle est attribué au proton du groupe hydroxyle terminal du polymère. Les signaux à 5,04 ppm et 1,69 ppm sont les signaux du résidu du lactide, et le signal à 7,35 ppm [5] est affecté aux protons de l'alcool benzylique.

Ces informations confirment la structure attendue du polymère, à savoir des enchaînements résultant de l'ouverture de la liaison $[OCO]$ du monomère. L'analyse par spectroscopie RMN 1H permet également de confirmer la complète incorporation de l'alcool de départ. Le signal du $-CH_2-OH$ de l'alcool benzylique vers 3,5 ppm disparaît complètement.

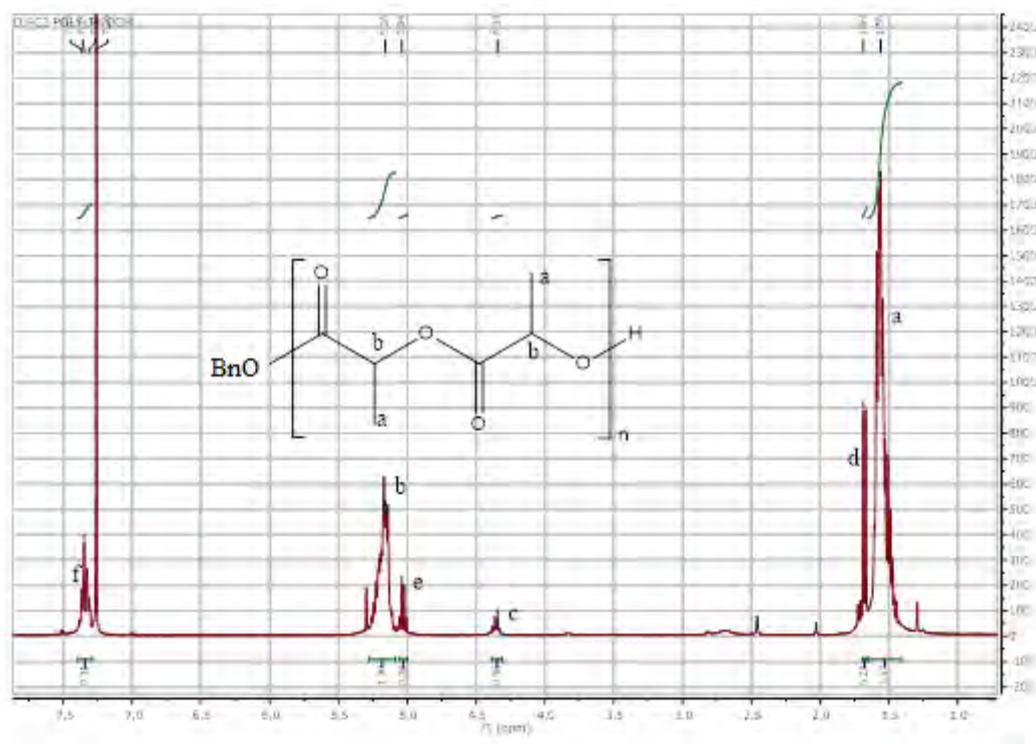


Figure 72 : spectre RMN 1H du polymère obtenu avec l'initiateur C_2

II.2.2. Caractérisation du polylactide obtenu avec le catalyseur $[L^2Zn_2(\mu-Cl)Cl_2]$ (C5)

Le spectre RMN 1H du polylactide obtenu avec le catalyseur C5 (figure 73), réalisé dans le chloroforme deutéré ($CDCl_3$), révèle sept signaux. Les signaux à 5,16 ppm et 1,58 ppm sont attribués respectivement au proton du groupe méthényle (b) et aux protons du groupe méthyle (a), le signal sous forme de quadruplet à 4,37 ppm (c) est attribué au proton du groupe hydroxyle terminal. Les signaux à 5,04 ppm et 1,68 ppm sont les signaux du résidu du lactide et le signal à 7,35 ppm est affecté aux protons de l'alcool benzylique [5].

Ces informations confirment la structure attendue du polymère, à savoir des enchaînements résultant de l'ouverture de la liaison $[OCO]$ du monomère.

L'analyse des spectres RMN 1H (Figure 72 et Figure 73) montre que le taux résiduel de produits secondaires fournis par les réactions de rétroscissions et de redistributions [1] est limité. Le quadruplet à 4,3 ppm (c) attribué au proton du groupe hydroxyle terminal du polymère, indique la non possibilité de formation d'un PLA cyclique [6].

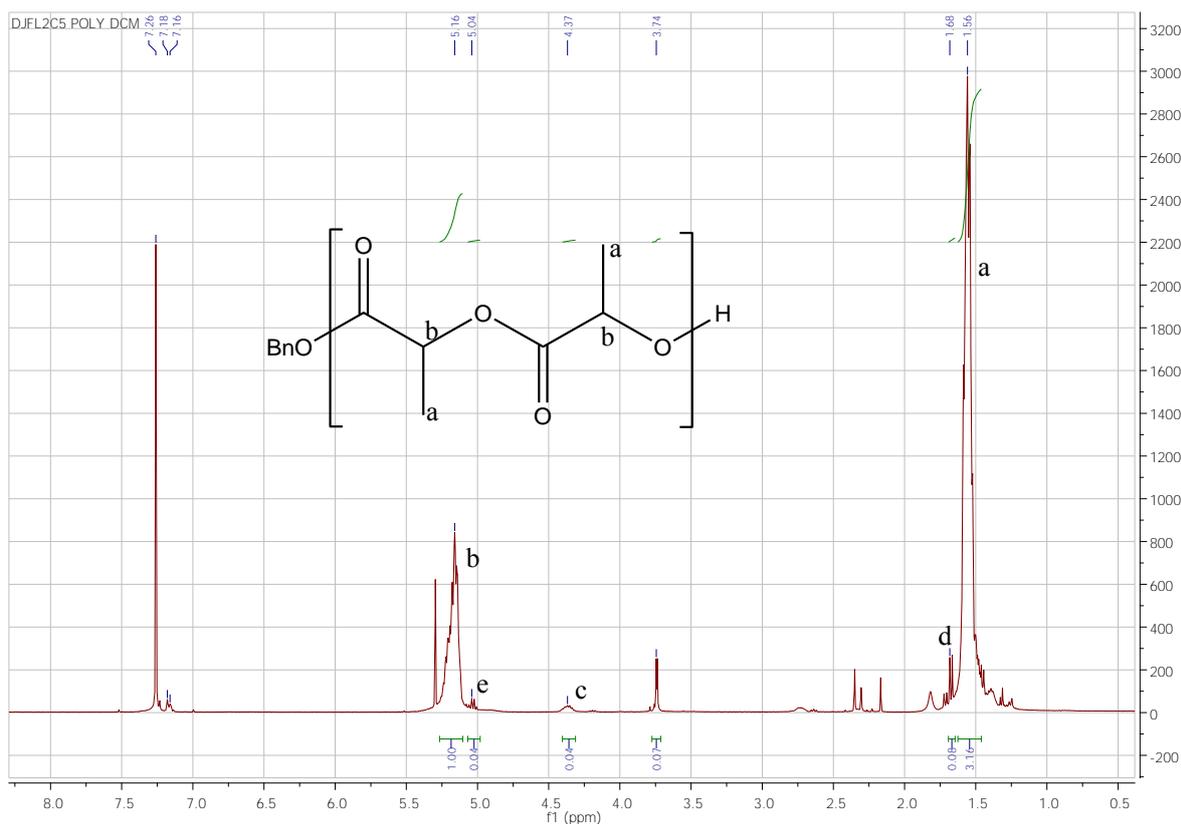


Figure 73 : spectre RMN 1H du polymère obtenu avec l'initiateur L2C5 (C5)

Les GPC des polylactides montrent un seul pic cela signifie que la distribution de chaînes obtenue n'est pas bi-modale (Figure 74 et Figure 75) ; ce qui indique que, la phase d'amorçage est très courte devant la durée de la phase de propagation. Cela confirme que les réactions de redistributions intermoléculaires sont limitées durant la phase de propagation.

En ce qui concerne les redistributions intra-moléculaires qui conduisent généralement à des oligomères cycliques, elles sont également limitées.

Les masses molaires moyennes en nombre M_n , les masses molaires moyennes en poids M_w , et les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à 35 °C avec un chromatographe.

Le tétrahydrofurane (THF) est utilisé comme éluant à un débit de 1,0 mL/min.

Les calibrations sont effectuées avec des standards polystyrènes (400–1 00 000 g/mol).

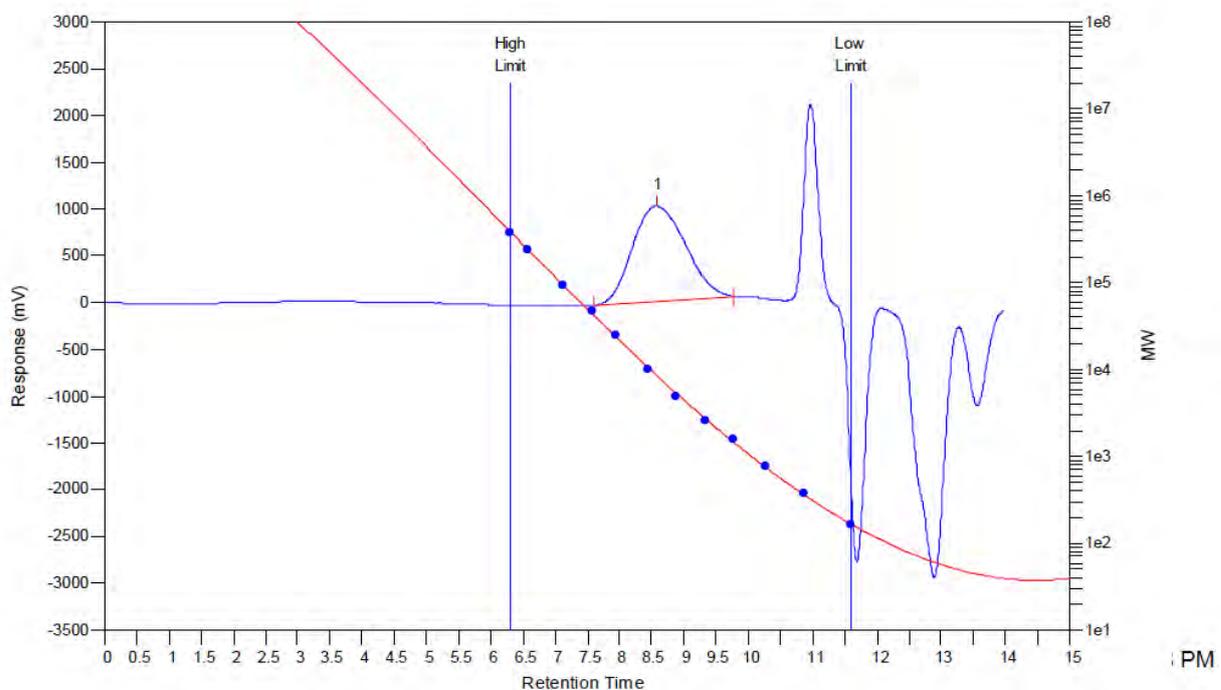


Figure 74 : GPC du PLA obtenu avec l'initiateur C2 dans le THF

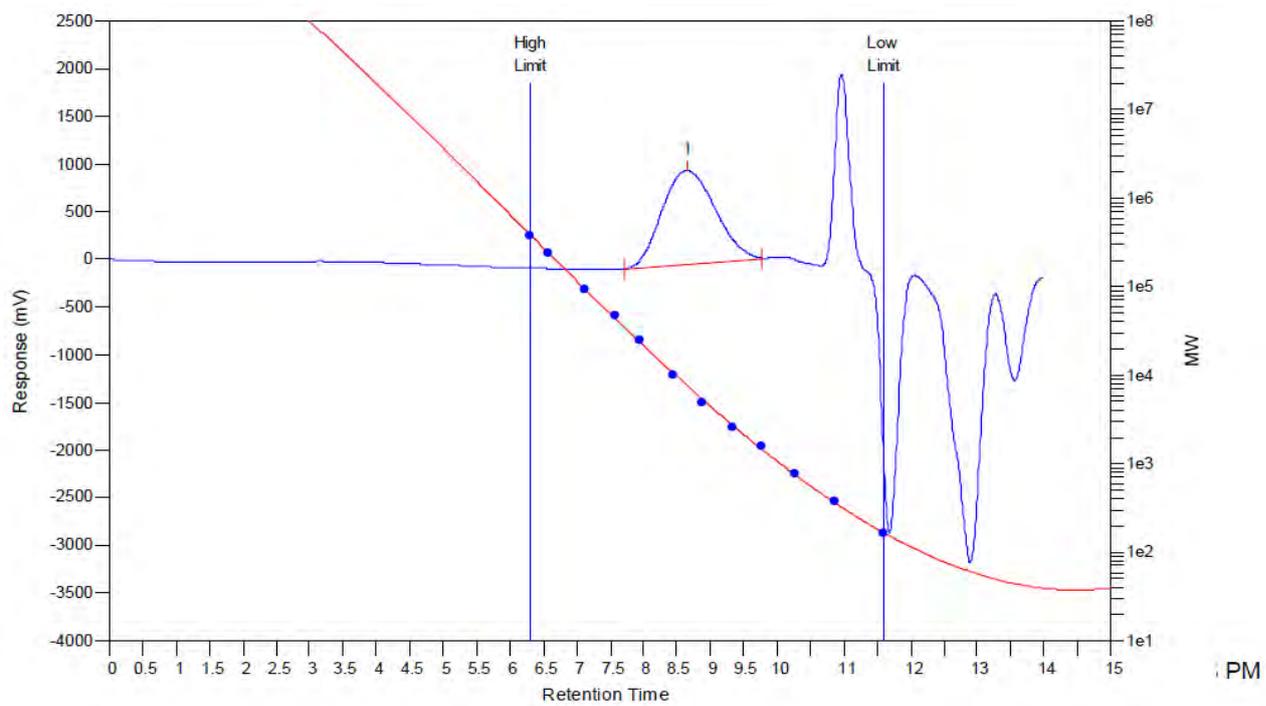


Figure 75 : GPC du PLA obtenu avec l'initiateur C5 dans le THF

CONCLUSION

Dans ce chapitre, les complexes dinucléaires du zinc ont été engagés dans la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Ils ont tous montré une bonne activité et une efficacité pour contrôler les propriétés du polymère. Les spectres RMN ^1H des PLA enregistrés dans le CDCl_3 , confirment les structures des polymères attendus. Les masses molaires moyennes en nombre M_n , les masses molaires moyennes en poids M_w , et les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à 35 °C.

REFERENCES

- [1] Thèse Sylvain CAILLOL. Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères potentiellement au-associatifs. *Matérial chemistry. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I*, **2002**.
- [2] P. D. Knight, J. P. Andrew White, K. C. Williams, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 11711.
- [3] M. Tschan, J. Guo, S. K. Raman, E. Brulé, T. Roisnel, M.-N. Rager, R. Legay, G. Durieux, B. Rigaud, C. M. Thomas *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 4550.
- [4] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114.
- [5] K. Moua-in, N. Chaiyut, B. Ksapabutr. *Optoelectronics and Advanced Materials-rapid Communications* **2010**, *4*, 1404.
- [6] Thèse Estefanía PIEDRA-ARRONI. Nouvelle approche duale métallique/organique pour la catalyse de polymérisation d'esters cycliques. *L'Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 2013.

PARTIE EXPERIMENTALE

Partie expérimentale

Les spectres RMN sont effectués à température ambiante sur des Bruker Advance 400 MHz et Bruker Advance 500 MHz équipé d'une cryosonde. Les déplacements chimiques δ en ^1H et ^{13}C sont rapportés en ppm par rapport à Me_4Si comme standard externe. Les constantes de couplage J sont données en hertz. Les abréviations suivantes ont été employées pour décrire les signaux : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

Les spectres de masse haute résolution HRMS par ionisation electrospray positive (ESI) sont effectués sur un Q-TOF Micro WATERS. Les échantillons à analyser sont dissous dans un mélange Eau/Acétonitrile + 0,2% acide formique, introduits par infusion à des concentrations de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

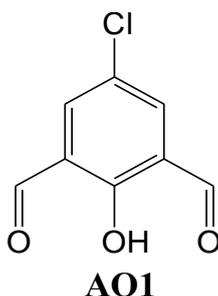
Les masses molaires moyennes en nombre M_n , les masses molaires moyennes en poids M_w , et les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à $35 \text{ }^\circ\text{C}$. Le tétrahydrofurane (THF) est utilisé comme éluant à un débit de $1,0 \text{ mL}/\text{min}$. Les calibrations sont effectuées avec des standards polystyrènes (400-100 000 g/mol).

Synthèse des précurseurs A01 et A03

1-Synthèse du 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (A01)

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique, le 4-chloro-2,6-bis(hydroxyméthyl)phénol (2 g, 10,6 mmol) et le MnO₂ (42,4 mmol) sont placés dans 50 mL chloroforme, sous agitation à température ambiante pendant 24h. Le mélange est filtré sur gel de célite, en utilisant comme solvant le chloroforme. Après évaporation un solide de couleur jaune est obtenu avec un rendement de 62%.

5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde



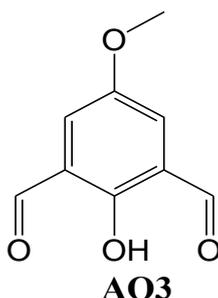
Rendement : (m=1,20 g, 62%)

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 11,53 (s, 1H, Ar-OH), 10,20 (s, 2H, -CH=O), 7,92 (s, 2H, Ar-H) ppm.

Synthèse de 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldéhyde (A03)

Dans un tube de Schlenk conditionné sous azote sont additionnés le méthoxyphénol (300 mg, 2,41mmol), l'hexaméthylènetétramine (677,57 mg, 4,83 mmol) dans 10 mL d'acide trifluoroacétique (TFA). Le mélange est chauffé au reflux à 150°C pendant 24h, puis refroidi à la température ambiante. 10 ml d'acide chlorhydrique (4M) dans le mélange sont alors ajoutés puis la solution est agitée pendant 30 min. Après extraction avec du dichlorométhane (3 X 15), la phase organique est lavée successivement avec de l'acide chlorhydrique dilué, de l'eau et une solution de sel saturée. Après séchage avec du sulfate de magnésium, filtration et évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne avec un éluant acétate d'éthyle /pentane 3/7. Un solide jaune est obtenu avec un rendement de 24%.

2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldehyde

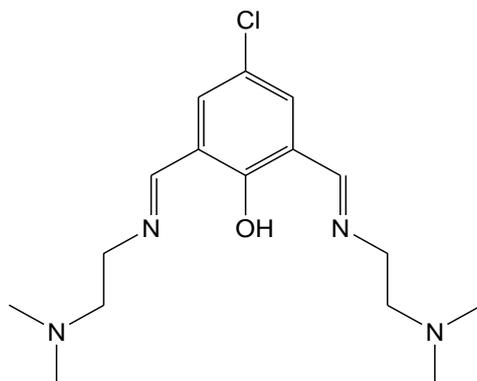


Rendement : (m= 104,2 mg, 24%)

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ : 11,53 (s, 1H, Ar-OH), 10,22 (s, 2H, -CH=O), 7,92 (s, 2H, Ar-H), 3,86 (s, 3H, Me) ppm.

Synthèse des ligands L¹, L², L³

Dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant sont additionnés le 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldehyde (100 mg; 0,543 mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu, et la *N,N*-diméthyléthylène-1,2-diamine (0,12 mL ; 1,196 mmol) et 10% mol de NH₄PF₆. Le mélange est chauffé au reflux (80°C) et agité pendant 2h. Après refroidissement, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est dissous dans l'éther. Après concentration et séchage sous vide, une pâte de couleur jaune est obtenue avec un rendement de 78%.



Ligand L¹

Rendement : (m= 127 mg, 78%).

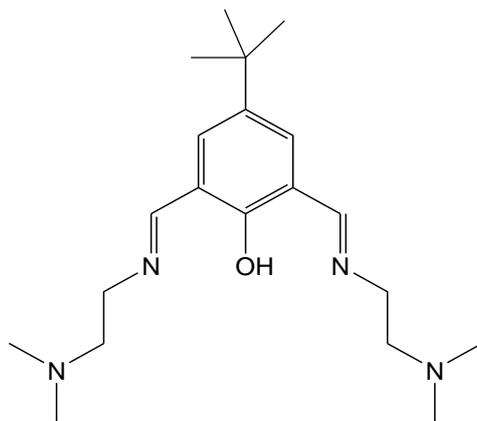
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 8,51 (s, 2H, -CH=N) 7,59 (s, 2H, Ar-H), 3,73 (t, J= 6,6Hz, 2H), 2,63 (t, J=6,7Hz, 2H), 2,30 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 163,5, 159,5, 130,3, 122,1, 121,6, 58,8, 57,3, 44,7 ppm.

IR (ν , cm^{-1}) : 2941, 2818, 2768, 2117, 1637, 1444, 1361, 1361, 1252, 1213, 1184, 1155, 1040, 992, 872, 843, 781, 758, 701cm^{-1} .

HRMS (m/z): $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{OCl}$: 325,1795; trouvée : 325,1785.

Les ligands L^2 et L^3 ont été synthétisés selon le même mode opératoire



Ligand L^2

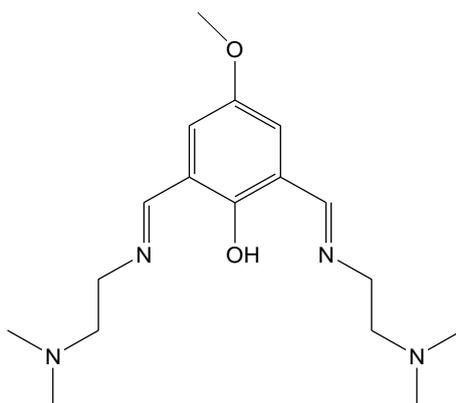
Rendement: ($m= 147$ mg, 88%).

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) : δ 8,58 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}$), 7,66 (s, 2H, Ar-H), 3,74 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 2,64 (t, $J= 6.9\text{Hz}$, 2H), 2,30 (s, 12H, $-\text{N}-(\text{CH}_3)_4$), 1,29 (s, 9H, $-\text{C-tBu}$) ppm.

RMN ^{13}C (400MHz, CDCl_3) : δ 162,0, 159,8, 140,9, 129,2, 121,0, 65,9, 60,0, 45,8, 34,10, 31,4 ppm.

IR (ν , cm^{-1}) : 2948, 2818, 2767, 2346, 2115, 1637, 1599, 1457, 1361, 1262, 1225, 1184, 1155, 1120, 1041, 991, 882, 842, 782, 761, 709cm^{-1} .

HRMS (m/z) : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_4\text{O}$: 347,2811; trouvée : 347,2801.



Ligand L^3 :

Rendement : ($m= 150$ mg, 85%).

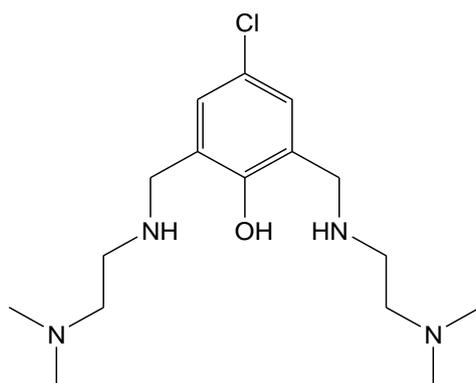
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 8,5 (s, 2H, -CH=N), 7,23 (s, 2H, Ar-H), 3,8 (s, 3H, -O-CH₃), 3,7 (t, J= 6,8Hz, 2H), 2,6 (t, J= 6,9Hz, 2H), 2,30 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 161,6, 155,7, 151,7, 121,8, 117,3, 60, 58,6, 56,1, 45,8 ppm.

IR (v, cm⁻¹) : 2941, 2818, 2768, 2346, 2116, 1638, 1598, 1459, 1435, 1361, 1302, 1251, 1217, 1194, 1153, 1042, 995, 961, 934, 841,783, 730 cm⁻¹.

Synthèse des ligands L⁴, L⁵, L⁶

Dans un ballon, est additionné le 4-chloro-2,6-bis-((E)-((2-(diméthylamino)éthyl)imino)phénol (L¹) (127 mg, 0,391 mmol) dans 10 ml de THF. Le LiAlH₄ (32,64 mg, 0,860 mmol, 2,2 équiv.) est ajouté progressivement dans le ballon à 0°C. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 1h. 10mL de dichlorométhane sont ajoutés en fin de réaction, puis une solution saturée de Na₂SO₄ est additionnée goutte à goutte jusqu'à formation d'un précipité de sels d'aluminium et de lithium. Après filtration et concentration, le produit est séché sous vide et une pâte de couleur jaune est obtenue avec un rendement de 92%.



Ligand L⁴

Rendement : (m= 149 mg, 92%).

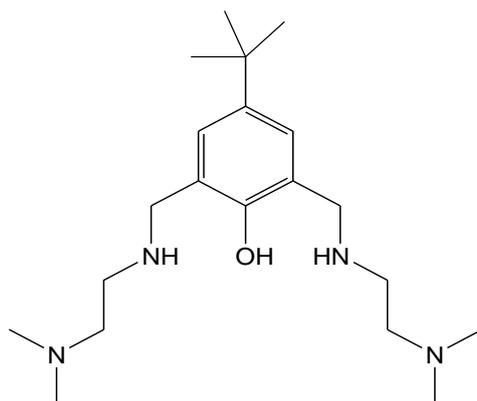
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 6,98 (s, 2H, Ar-H), 3,81 (s, 4H, Ar-CH₂), 2,67 (t, J= 5,8Hz, 2H), 2,42 (t, J= 5,9Hz, 2H), 2,19 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 155,3, 127,5, 126,2, 122,9, 58,6, 50,4, 46,2, 45,7 ppm.

IR (v, cm⁻¹): 2941, 2818, 2768, 2344, 2116, 1635, 1455, 1401, 1268, 1233, 1156, 1117, 1098, 1040, 990, 970, 937, 867,774, 731 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₆H₃₀N₄OCl : 329,2108; trouvée : 329,2099.

➤ Les ligands L⁵ et L⁶ ont été synthétisés selon le même mode opératoire



Ligand L⁵

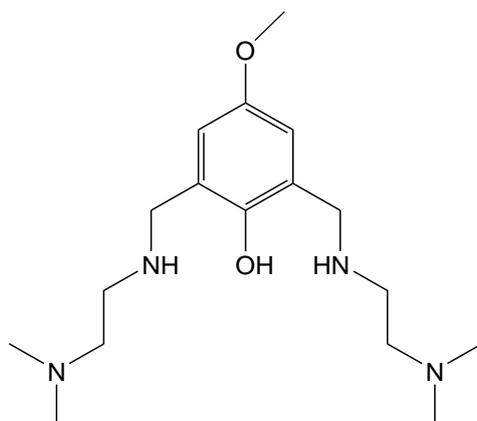
Rendement : (m= 384 mg, 95%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 7,00 (s, 2H, Ar-H), 3,88 (s, 4H, Ar-CH₂), 2,72 (t, J= 6.1Hz, 2H), 2,44 (t, J= 6.1Hz, 2H), 2,21 (s, 12H, -N-(CH₃)₄), 1,26 (s, 9H, -C-tBu) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 154,2, 141,0, 124,9, 123,8, 58,8, 51,4, 46,4, 45,5, 33,9, 31,6 ppm.

IR (ν, cm⁻¹) : 2949, 2818, 2767, 2114, 1633, 1458, 1393, 1362, 1264, 1214, 1156, 1116, 1040, 936, 878, 843, 776 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₂₀H₃₉N₄O : 351,3124; trouvée : 351,3119.



Ligand L⁶

Rendement : (m= 138 mg, 91%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 6,60 (s, 2H, Ar-H), 3,86 (OMe) 3,73 (s, 4H, Ar-CH₂), 2,70 (t, J= 6.1Hz, 2H), 2,43 (t, J= 6.1Hz, 2H), 2,20 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) ppm.

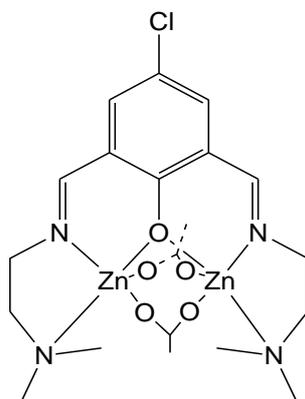
RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 150,9, 149,3, 124,3, 112,4, 57,7, 54,8, 49,9, 45,3, 44,5 ppm.

IR (ν, cm⁻¹) : 2940, 2818, 2767, 2349, 2115, 1608, 1440, 1406, 1357, 1311, 1236, 1150, 1117, 1040, 990, 971, 941, 841, 769 cm⁻¹.

HRMS (m/z) : [M+H]⁺ calculée C₁₇H₃₃N₄O₂ : 325,2604; trouvée : 325,2592.

Synthèse des complexes C₁, C₂, C₃

Dans un ballon, le 4-chloro-2,6-bis((*E*)-(2-(diméthylamino)éthyl)imino)phénol (50 mg, 0,154 mmol), l'acétate de zinc dihydraté (Zn(OAc)₂·2H₂O) (67 mg, 0,308 mmol) et du KPF₆ (53 mg, 0,154 mmol) sont solubilisés dans 5 mL de méthanol. Le mélange est agité à la température ambiante pendant 2h. Après avoir concentré de moitié la solution, de l'éther diéthylique est ajouté jusqu'à formation d'un précipité. Après filtration, le solide de couleur orange est récupéré avec un rendement de 92% puis recristallisé par diffusion lente dans un mélange chloroforme pentane [].



Complexe C₁

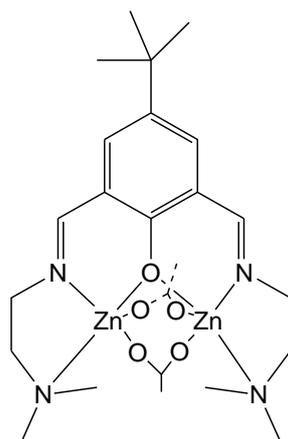
Rendement : (m= 204 mg, 92%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 8,45 (s, 2H, -CH=N), 7,30 (s, 2H, Ar-H), 3,87 (t, 4H, =N-CH₂-), 2,81 (t, 4H, -CH₂-N), 2,5 (s, 12H, -N-(CH₃)₄), 2,02 (s, 6H, OAc) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 180,1, 1715, 167,0, 141,2, 122,3, 120,0, 57,60, 52,5, 45,5, 23,5 ppm.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₂₀H₃₀N₄O₅Zn₂ : 569,0488; trouvée : 569,0469.

➤ Les complexes C₂ et C₃ ont été synthétisé selon le même mode opératoire.



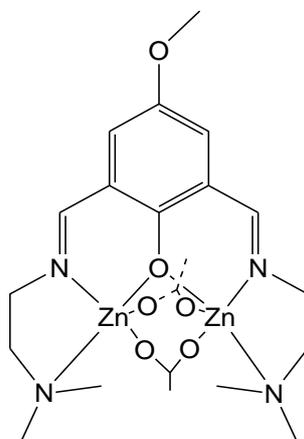
Complexe C₂

Rendement : (m= 433 mg, 94%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 8,55 (s, 2H, -CH=N), 7,5 (s, 2H, Ar-H), 3,83 (t, 4H, =N-CH₂-), 2,80 (t, 4H, -CH₂-N), 2,45 (s, 12H, -N-(CH₃)₄), 2,02 (s, 6H, OAc), 1,28 (s, 9H, C-tBu) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 178,78 (C_{Ar}-O), 172,75 (OAc), 166,53 (C=N), 140,24 (Ar), 139,07 (Ar), 120,48 (Ar), 57,61 (NCH₂), 52,42 (NCH₂), 45,47 (NMe₂), 33,69 (C-tBu), 31,07 (C du tBu), 22,96 (OAc) ppm.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₂₄H₃₉N₄O₅Zn₂ : 591,1503; trouvée: 591,1519.



Complexe C₃

Rendement : (m= 71 mg, 91%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 8,54 (s, 2H, -CH=N), 7,21 (s, 2H, Ar-H), 3,79 (s, 3H, -O-CH₃), 3,74 (t, 4H, =N-CH₂-), 2,64 (t, 4H, -CH₂-N), 2,30 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 178,23 (C_{Ar}-O), 172,40 (OAc), 163,20 (C=N), 149,02 (Ar), 127,63 (Ar), 120,94 (Ar), 56,27 (NCH₂), 55,8 (O-Me), 52,37 (NCH₂), 45,48 (NMe₂), 23,17 (OAc) ppm.

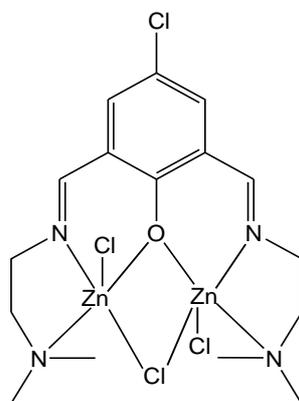
IR (ν , cm^{-1}) : 3565 [$\nu(\text{C-O})$ O Alcool lié], 1919 [$\nu(\text{CH}_3)$], 1655-1635 [$\nu(\text{C=N})$ imine], 1603-1455 [$\nu(\text{C=C})$ aromatique], 1166 [$\nu(\text{C-O})$ O du méthoxy], 1554 [$\nu(\text{COO}^-)$ acétate] cm^{-1} .

HRMS (m/z) : $[\text{M}+\text{H}]^+$ calculée $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_6\text{Zn}_2$: 565,0983; trouvée : 565,0994.

Synthèse des complexes **C₄**, **C₅**, **C₆**

Dans un ballon sont placés le 4-chloro-2,6-bis((*E*)-((2-(diméthylamino)éthyl)imino) phénol (80 mg, 0,246mmol) dans 5 mL de méthanol et du méthanolate de sodium (14,6 mg, 0,271 mmol). Après 15min d'agitation est ajouté du chlorure de zinc (74 mg, 0,543 mmol). Un précipité se forme immédiatement. L'agitation est maintenue pendant 1h, le précipité est filtré puis dissout dans du dichlorométhane.

La solution est filtrée de nouveau sur célite pour éliminer les sels de potassium, un solide de couleur jaune est obtenu avec un rendement de 75%.



Complexe C₄

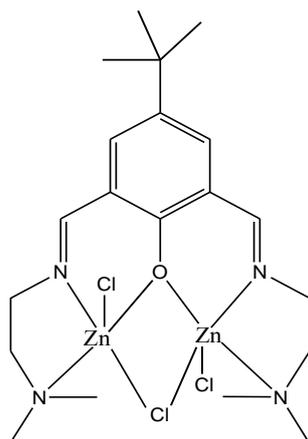
Rendement : ($m=$ 103 mg, 75%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl_3) : δ 8,29 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}$), 7,35 (s, 2H, Ar-H), 3,73 (t, 8H, $-\text{CH}_2-\text{N}$ et $=\text{N}-\text{CH}_2-$), 2,59 (s, 12H, $-\text{N}-(\text{CH}_3)_4$) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl_3) : δ 168,31, 139,07, 163,20 (C=N), 149,02 (Ar), 127,63 (Ar), 120,94 (Ar), 57,16, 52,20 ppm.

IR (ν , cm^{-1}): 3563, 2968, 2887, 2322, 1645, 1547, 1455, 1440, 1403, 1328, 1257, 1223, 1165, 1071, 1023, 952, 889, 778,762, 735, 697 cm^{-1} .

➤ Les complexes C₅ et C₆, ont été synthétisés selon le même mode opératoire



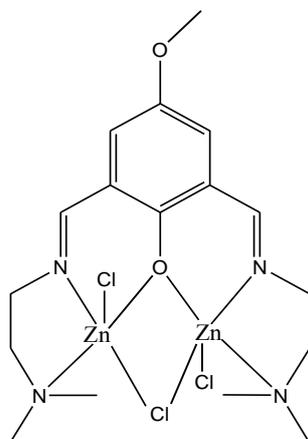
Complexe C₅

Rendement : (m= 150 mg, 81%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 8,37 (s, 2H, -CH=N), 7,32 (s, 2H, Ar-H), 3,72 (t, 4H, =N-CH₂-), 2,59 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) 1,58 (t, 4H, -CH₂-N), 1,26 (s, 9H, -C-tBu) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 169,81, 166,03, 138,45, 137,58, 121,44, 57,21, 51,89, 33,66, 31.19 ppm.

IR (v, cm⁻¹): 3499, 2961, 2869, 2169, 1657, 1634, 1547, 1455, 1406, 1336, 1286, 1251, 1075, 1023, 959, 889, 837, 779,760, 733 cm⁻¹.



Complexe C₆

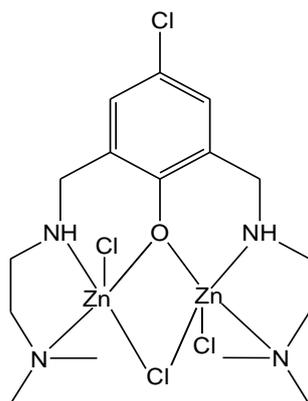
Rendement : (m= 64 mg, 76%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 8,32 (s, 2H, -CH=N), 6,93 (s, 2H, Ar-H), 3,76 (s, 3H, OMe), 2,59 (s, 8H, -CH₂-N et =N-CH₂), 1,59 (s, 12H, -N-(CH₃)₄) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 168,1, 166,00, 124,5, 124,0, 121,0, 56,8, 51,5 ppm.

IR (v, cm⁻¹) : 3565, 2919, 2160, 1977, 1655, 1635, 1603, 1554, 1456, 1406, 1291, 1257, 1234, 1197, 1166, 1075, 1046, 943, 889, 810, 779 cm⁻¹.

➤ Les complexes C₇ et C₈ ont été synthétisés selon le même mode opératoire que C₄



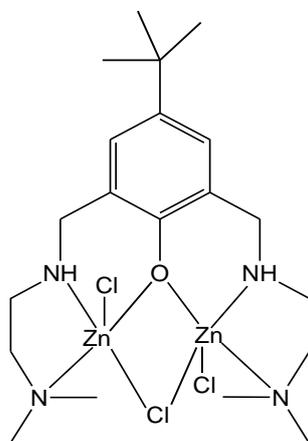
Complexe C₇

Rendement : (m= 206 mg, 80%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 6,98 (s, 2H, Ar-H), 4,19 (m, 2H, ArCH₂), 3,56 (m, 2H, ArCH₂), 3,22 (m, 2H, NCH₂), 2,82 (m, 2H, NCH₂), 2,60 (s, 12H, -N-(CH₃)₄), 2,48 (m, 2H, NCH₂), 2,23 (m, 2H, NCH₂) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 182,1, 177,00, 147,00, 143,2, 129,8, 114,7, 111,1, 57,7, 53,4, 51,9, 44,8 ppm.

IR (ν, cm⁻¹) : 3187, 2889, 2111, 1648, 1545, 1458, 1444, 1310, 1281, 1248, 1180, 1087, 1029, 937, 884, 866, 769 cm⁻¹.



Complexe C₈

Rendement : (m= 427 mg, 85%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 6,96 (s, 2H, Ar-H), 3,60 (m, 2H, ArCH₂), 3,24 (m, 2H, ArCH₂), 2,85 (m, 4H, NCH₂), 2,61 (s, 12H, N-(CH₃)₄), 2,50 (m, 2H, NCH₂), 2,23 (m, 2H, NCH₂), 1,22 (s, 9H, C-tBu) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 159, 139,4, 127,11, 124,3, 57,7, 54,3, 44,70, 33,8, 31,6 ppm.

IR (ν , cm^{-1}): 3207, 2963, 2867, 2101, 1653, 1609, 1479, 1455, 1364, 1310, 1271, 1221, 1088, 1029, 930, 891, 872, 829, 775, 764 cm^{-1} .

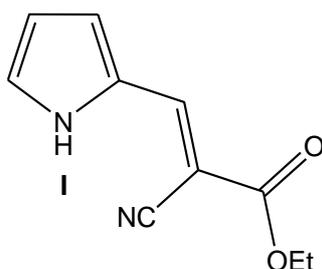
Synthèse des produits d'acylation du pyrrole

Synthèse du (*E*)-éthyl-2-cyano-3-(1H-pyrrol-2-yl)acrylate (**33**)

Dans un ballon refroidi à une température $<5^{\circ}\text{C}$ sont additionnés successivement 11,2 mL de diméthylformamide puis du POCl_3 (14,8 mL) tout en agitant vigoureusement. 70 mL de 1,2-dichloroéthane sont alors ajoutés sous argon. Une solution de pyrrole dans le dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte dans le ballon (10mL dans 70mL, 1,2-dichloroéthane) à 0°C puis le mélange est chauffé au reflux jusqu'à la cessation du dégagement vigoureux du chlorure d'hydrogène (30 min à 1h). Le mélange est refroidi à température ambiante; une solution de $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (93 g dans 120 mL d'eau) est alors ajoutée et le milieu réactionnel est de nouveau chauffé à reflux pendant 15 à 30 min. Après refroidissement et extraction avec du dichlorométhane (4x50mL), la phase organique est lavée avec de l'eau (4 fois 50mL).

Dans un ballon équipé d'un piège de Dean-Stark; le solide récupéré est dissout dans 140 mL de toluène, puis sont ajoutés 18mL de $\text{NCCH}_2\text{COOEt}$ et 6 mL de diéthylamine. Après avoir chauffé à reflux pendant 12h, le mélange est refroidi à -20°C . On observe la formation d'un précipité qui est récupéré par filtration avec un rendement de 73%.

(*E*)-éthyl-2-cyano-3-(1H-pyrrol-2-yl)acrylate



Rendement : (m= 20 mg, 73%) :

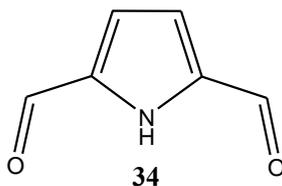
RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) : δ 9,92(s, 1H, NH), 8,01(s, 1H, CH=C), 7,23 (m, 1H, py), 6,95(m, 1H, py), 6,43(m, 1H, py), 4,34(q, 2H, CH_2), 1,37(t, 3H, CH_3) ppm.

RMN ^{13}C (400MHz, CDCl_3) : δ 163, 4 (C=O), 142,5(C=C) 128,4(py), 126,8 (py), 124,5 (CN), 118,6(py), 112,5 (py), 62,1(C-Me), 14,3(Me) ppm.

Synthèse du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (34)

Dans un ballon refroidi à une température $<5^{\circ}\text{C}$ sont additionnés successivement 6,7 mL de diméthylformamide et 7,4 mL de POCl_3 sous agitation vigoureuse. 70 mL de 1,2-dichloroéthane sont alors ajoutés sous argon. La solution de (*E*)-éthyl-2-cyano-3-(1H-pyrrol-2-yl)acrylate (15 g dans 50 mL de dichloroéthane) est ajoutée puis le mélange est chauffé au reflux jusqu'à cessation du dégagement vigoureux du chlorure d'hydrogène (1h). Le mélange est refroidi à la température ambiante; une solution de $\text{NaOAc}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (43,75 g dans 70 mL d'eau) est alors ajoutée et le milieu réactionnel est de nouveau chauffé à reflux pendant 15 à 30 min. Après refroidissement du milieu réactionnel, une solution de NaOH (33,75 g dans 270 mL d'eau) est ajoutée. Le mélange est chauffé à nouveau au reflux pendant 3 h, puis refroidi à température ambiante, neutralisé avec de l'acide sulfurique à 35%. Après filtration, le filtrat est lavé avec de l'acétate d'éthyle (8x15 mL) et la solution est séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation à sec, un solide de couleur marron est obtenu avec un rendement de 47%.

1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde



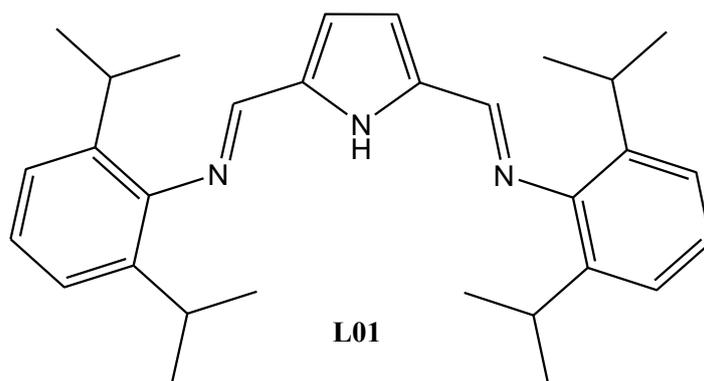
Rendement : (m= 4,7 mg, 47 %):

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) : δ 10,1 (s, 1H, NH), 9,77 (s, 2H, CH=O), 7,02 (s, 2H, py) ppm.

RMN ^{13}C (400MHz, CDCl_3) : δ 181,2 (C=O), 135,6 (py), 119 (py) ppm.

Synthèse des ligands du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde

Dans un tube de Schlenk conditionné sous azote, le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (1 g ; 8,128 mmol), la 2,6-diisopropylaniline (3,4 ml ; 17,88 mmol) et trois gouttes d'acide formique sont additionnés dans 17 mL d'éthanol absolu. Le mélange est laissé sous agitation au reflux (50°C) pendant 5h. Après refroidissement à température ambiante, le précipité obtenu est récupéré par filtration puis séché sous vide. Le solide de couleur jaune est obtenu avec un rendement de 81%.



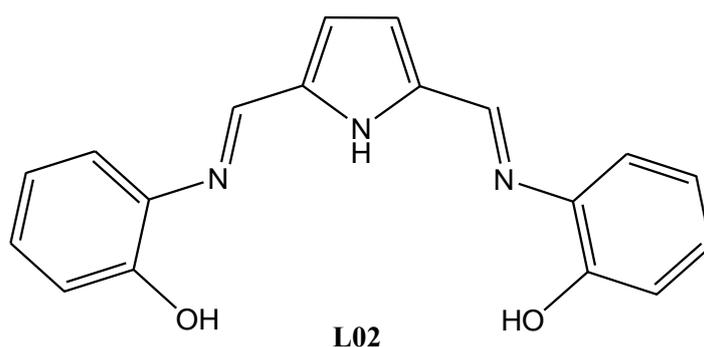
Rendement: (m = 2,897g, 81 %).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 10,45(s, 1H, NH), 8,12(s, 2H, CH=N), 7,36 (m, 2H, Ar), 7,26 (d, 4H, Ar), 6,37(s, 2H, py), 3,03(m, 4H, isopropyle), 1,10(d, 24H, Me) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 151,7 (C=N), 148,6 (Ar), 138,0(Ar), 133,5(py), 124,3(Ar), 123,1(Ar), 116,2(py), 27,9(C-(Me)₂), 23,7(Me) ppm.

Synthèse de L02

Dans un tube de Schlenk conditionné sous azote, le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (200 mg ; 1,625 mmol), le 2-aminophénol (390 mg ; 3,576 mmol) et trois gouttes d'acide formique sont additionnés dans 30 mL d'éthanol absolu. Le mélange est laissé sous agitation au reflux (50°C) pendant 5h. Après refroidissement à la température ambiante, le précipité obtenu est récupéré par filtration puis séché sous vide. Le solide de couleur jaune est obtenu avec un rendement de 65%.



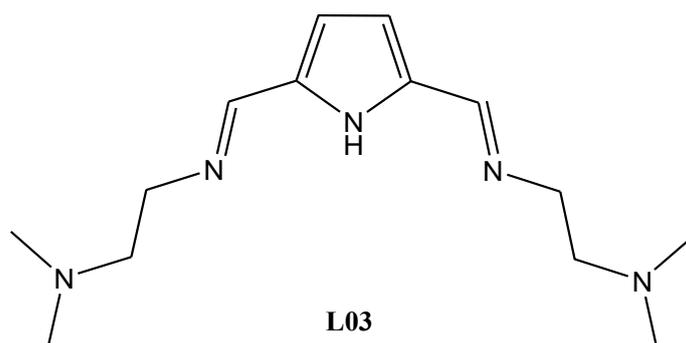
Rendement : (m= 321 mg, 65%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 8,5(s, 2H, CH=N), 7,21 (m, 1H, Ar), 7,17 (m,1H, Ar), 7,01(m,1H, Ar), 6,91(m,1H,Ar), 6,81(s,2H,py) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 152,0 (C=N), 146,2 (Ar), 135,39 (Ar), 134,34 (py), 128,92 (Ar), 120,23 (Ar), 118,3 (Ar), 116,0 (Ar), 115,4 (py) ppm.

Synthèse de L03

Dans un tube de Schlenk conditionné sous azote, le 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde (100 mg; 0,8128 mmol), la N, N-diméthyléthane-1,2-diamine (0,1775 mL ; 1,6256 mmol) et 10% mol de NH_4PF_6 sont additionnés dans 20 mL d'éthanol absolu. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous agitation à 80°C. Après achèvement de la réaction indiqué par RMN, le solvant est évaporé sous vide. La diimine est solubilisée dans de l'éther, après concentration et séchage sous vide. Une pâte de couleur jaune est obtenue avec un rendement de 70%.



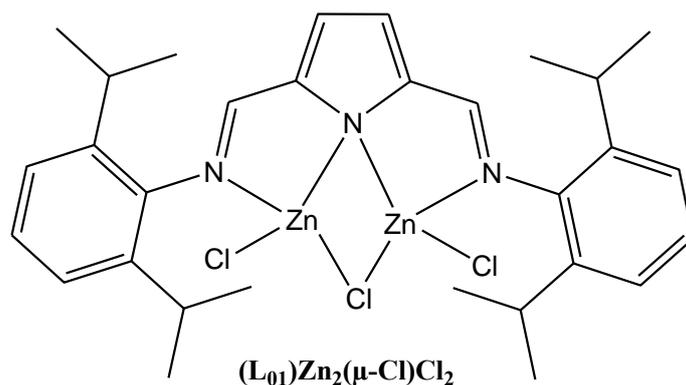
Rendement : (m= 150 mg, 70 %).

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) : δ 8,05 (s, 2H, -CH=N), 6,41 (s, 2H, Ar-H), 3,63 (t, 4H, =N-CH₂-), 2,55 (t, 4H, -CH₂-N), 2,27 (s, 12H, -N-CH₃) ppm.

RMN ^{13}C (400MHz, CDCl_3) : δ 151,2(C=N) , 132,6 (py), 113,3 (py), 61,5 (NCH₂), 59,5 (NCH₂), 44,8 (NMe₂) ppm.

Synthèse du complexe (L0₁)Zn₂(μ -Cl)Cl₂

Dans un tube de Schlenk conditionné sous azote, sont dissouts 400 mg (0,905mmol) de **L01** dans 4 mL de THF à -78°C. 0,4 ml (0,995mmol) de BuⁿLi est additionné goutte à goutte. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 2h à -78°C, puis une solution de chlorure de zinc (0,136 g, 0,268 mmol) dans 6 mL de THF est ajoutée à -70°C. Le mélange est remonté en température lentement et est agité à température ambiante pendant 1h. Après concentration et séchage sous vide, un solide de couleur jaune est récupéré avec un rendement de 75%.



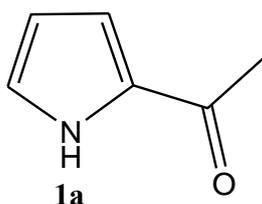
Rendement: (m= 96 mg, 75%).

RMN¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 7,53(m, 2H, Ar), 6,92(d, 4H, Ar), 6,81(s, 2H, py), 6,67(s, 1H, CH=N), 6,17(s, 1H, CH=N), 2,93(q, 2H, iso), 2,83(q, 2H, iso), 0,87(d, 12H, Me), 0,78(d, 12H, Me) ppm.

Synthèse des produits de monoacylation

Synthèse du 1-(1H-pyrrol-2-yl)ethanone (1a)

Dans un tube de Schlenk conditionné sous argon, sont additionnés le pyrrole (1 g, 15 mmol), le chlorure d'acétyle (1,17 g, 15 mmol), et le zinc (1,95 g, 15 mmol) dans 20 mL de toluène. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1,5 h. Après achèvement de la réaction indiqué par CCM, le milieu réactionnel est hydrolysé avec une solution de bicarbonate de sodium saturée (25 mL). Après extraction avec de l'acétate d'éthyle (3 x 30 mL), et évaporation du solvant, un solide de couleur violette est obtenu avec un rendement 88%.



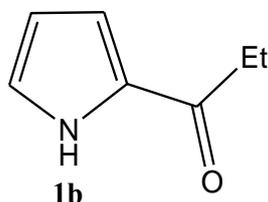
Rendement: (m = 1,43 g, 88%).

RMN¹H (400MHz, CDCl₃): δ 9,43(s, 1H, NH), 7,03(d, J= 1.2Hz, 1H), 6,92(d, J= 1.1Hz, 1H), 6,29-6,26(m, 1H), 2,44(s, 3H, Me) ppm.

RMN¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 188,1, 132,2, 124,7, 116,9, 110,7, 25,4 ppm.

La même procédure, à partir de divers chlorures d'acides, a été suivie pour les composés 1b et 1c.

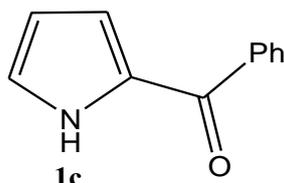
1-(1H-pyrrol-2-yl) propanone (1b)



Rendement : (m= 697 mg, 77 %).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 9,43 (s, 1H, NH), 7,03 (d, *J*= 1.2Hz, 1H), 6,92 (d, *J*= 1.1Hz, 1H), 6,28-6,26 (m, 1H), 2,82 (q, *J*= ,2H), 1,22 (t,*J*=,3H).

1-(1H-pyrrol-2-yl)- phenyléthanone(1c)



Rendement : (m= 1,77g, 75%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 10,45 (s, 1H, NH), 7,94 (d, *J*= Hz, 2H), 7,71 (d, *J*=Hz, 2H), 7,42-7,34 (m, 1H), 7,01 (d, *J*= 1.2Hz, 1H), 6,72 (d, *J*= 1.1Hz, 1H), 6,15-6,13 (m, 1H) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 184,9, 138,4, 131,9, 131,2, 129,0, 128,3, 125,4, 119,6, 111,0 ppm.

IR (v, cm⁻¹): 3274, 1620, 1601, 1572, 1541, 1425, 1397, 1340, 1202, 1140, 1095, 1071, 1047, 1028, 937, 892, 874, 832, 785, 734, 691,672 cm⁻¹.

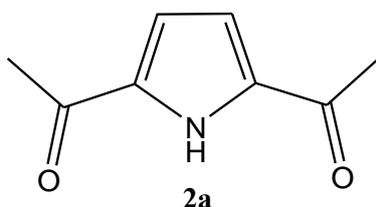
Synthèse des produits de diacylation

Synthèse du 1,1'-(1H-pyrrole-2,5-diyl)bis(éthan-1-one)(2a) et du 1,1'-(1H-pyrrole-2,4-diyl)bis(éthan-1-one)(3a) :

Dans un tube de Schlenk sous argon, sont additionnés le 1-(1H-pyrrol-2-yl)éthanone (50 mg, 0,459 mmol), le chlorure d'acétyle (72 mg, 0,917 mmol), et le zinc (59 mg, 0,917 mmol) dans 10 mL de 1,2-dichloroéthane. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Après achèvement de la réaction indiqué par CCM, le milieu

réactionnel est hydrolysé avec une solution de bicarbonate de sodium saturée (15 mL). Le produit est extrait avec du dichlorométhane (3 x 15 mL). Après évaporation, la purification sur gel de silice (acétate d'éthyle/pentane dans un rapport 1/9) donne deux produits le 1,1'- (1H-pyrrole-2,5-diyl)diéthanone (**2a**) et le 1,1'- (1H-pyrrole-2,4-diyl)diéthanone (**3a**)

1,1'-(1H-pyrrole-2,5-diyl)bis(éthan-1-one)(2a)



Rendement: (m = 15 mg, 21%).

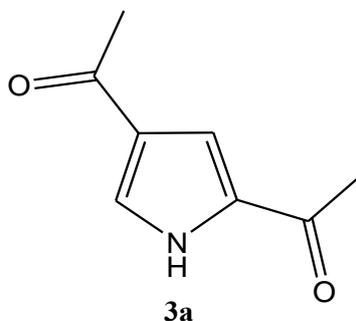
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 9,85 (s, 1H, NH), 6,85 (d, *J*=2.5Hz, 2H), 2,48 (s, 6H, Me) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 188,00, 133,78, 115,08, 25,02 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3438, 3116, 2963, 1652, 1535, 1425, 1357, 1259, 1245, 1082, 1020, 991, 921, 798, 687 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₈H₁₀NO₂: 152,0712; trouvée: 152,0704.

1,1'-(1H-pyrrole-2,4-diyl)bis(éthan-1-one)(3a)



Rendement : (m= 21 mg, 30%).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 9,93 (s, 1H, NH), 7,60 (s, 1H, py), 7,31 (s, 1H, py), 2,48 (d, 6H, Me) ppm.

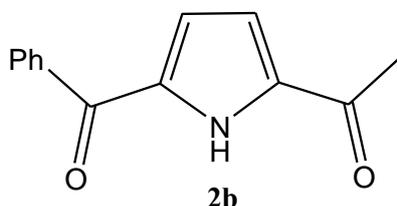
RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 193,2, 188,9, 132,9, 127,8, 127,5, 115,8, 27,3, 25,5 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3264, 3089, 3923, 2853, 2112, 1640, 1556, 1491, 1436, 1369, 1279, 1208, 1155, 1129, 1062, 1021, 975, 943, 932, 843, 780 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₈H₁₀NO₂:152,0712; trouvée: 152,0714.

La même procédure, à partir de divers chlorures d'acides, a été suivie pour les composés ci-dessous.

1-(5-benzoyl-1H-pyrrol-2-yl)éthan-1-one(2b)



Rendement: (m= 19 mg, 19%).

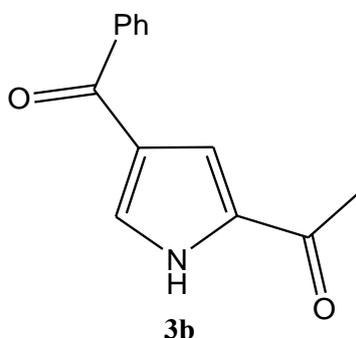
RMN¹H (400MHz, CDCl₃): δ 10,14 (s, 1H, NH), 7,90 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Ar), 7,63-7,58 (m, 1H, Ar), 7,53-7,49 (m, 2H, Ar), 6,90 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6,85 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2,52 (s, 3H, Me) ppm.

RMN¹³C (400MHz, CDCl₃): δ 187,9, 184,5, 136,4, 134 0, 132,7, 131,6, 128,0 (2C), 127,5 (2C), 117,4, 114,9, 25,1 ppm.

IR (v, cm⁻¹): 3440, 3125, 3063, 2925,1720, 1656, 1627, 1601, 1577, 1533, 1495, 1444, 1421, 1359, 1336, 1312, 1272, 1179, 1154, 1093, 1075, 1012, 937, 882, 803, 783,725, 689,679 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₃H₁₂O₂N: 214,0868; trouvée: 214,0869.

1-(4-benzoyl-1H-pyrrol-2-yl)éthan-1-one(3b)



Rendement: (m= 26 mg, 26%).

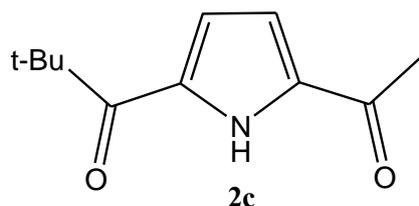
RMN¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 10,55 (s, 1H, NH), 8,13 (dd, *J* = 8.0, 4.0 Hz, 1H), 7,85-7,83 (m, 2H), 7,61-7,56 (m, 2H), 7,52-7,45 (m, 1H), 7,44 (s,1H), 2,52 (s, 3H) ppm.

RMN¹³C (100 Hz, CDCl₃) : δ 189,4, 188,3, 138,0, 132,6, 131,7, 131,0, 127,9 (2C), 127,4 (2C), 125,0, 117,1, 24,6 ppm.

IR (v, cm⁻¹) : 3335, 2963, 2924, 2554, 1920, 1688, 1652, 1621, 1597, 1577, 1544, 1497, 1453, 1428, 1379, 1325, 1268, 1231, 1168, 1117, 1025, 943, 880, 845, 799,728, 705,681 cm⁻¹.

HRMS (m/z) : [M+H]⁺ calculée C₁₃H₁₂NO₂:214,0868; trouvée: 214,0876.

1-(5-acetyl-1H-pyrrol-2-yl)-2,2-diméthylpropan-1-one(2c)



Rendement: (m= 17 mg, 19%).

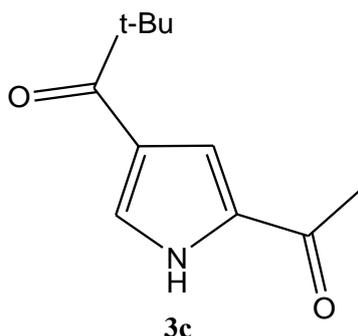
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 9,94 (s, 1H, NH) 6,88 (brs, 1H), 6.85 (brs, 1H), 2,47 (s, 3H, Me), 1,36 (s, 9H, tBu) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 197,7, 189,1, 133,7, 132,4, 116,3, 115,9, 42,2, 28,3, 26,5 ppm.

IR (v, cm⁻¹): 3386, 2965, 2929, 2872, 2119, 1660, 1643, 1533, 1478, 1460, 1395, 1359, 1276, 1199, 1156, 1101, 1074, 1011, 935, 904, 797, 766, 678 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₁H₁₆NO₂:194,1181; trouvée: 194,1178.

1-(5-acetyl-1H-pyrrol-3-yl)-2,2-diméthylpropan-1-one(3c)



Rendement: (m= 26 mg, 24%).

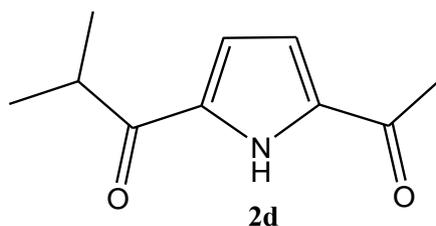
RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) : δ 10,09 (s, 1H, NH), 7,66 (brs, 1H), 7,37 (brs, 1H), 2,48 (s, 3H), 1,35 (s, 9H, tBu) ppm.

RMN ¹³C (CDCl₃, 100 MHz) : δ 201,1, 188,6, 132,8, 128,2, 124,1, 117,4, 42,7, 27,8, 25,3 ppm.

IR (v, cm⁻¹) : 3182, 2966, 2930, 2871, 1658, 1626, 1554, 1474, 1441, 1387, 1354, 1282, 1261, 1188, 1157, 1104, 1018, 981, 942, 905, 891, 792, 760, 732 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₁H₁₆NO₂:194,1181; trouvée: 194,1184.

1-(5-acetyl-1H-pyrrol-2-yl)-2-methylpropan-1-one (2d)



Rendement : (10 mg, 11 %).

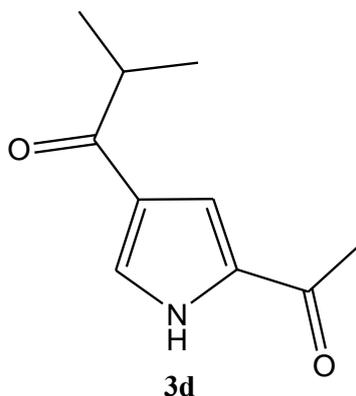
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 9,90 (s, 1H), 6,86 (s, 1H), 6,85 (s, 1H), 3,33 -3,23 (m, 1H), 2,48 (s, 3H), 1,22 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm.

RMN ¹³C (100MHz, CDCl₃) : δ 195,9, 188,8, 134,6, 133,7, 116,0, 115,1, 36,5, 29,7, 26,0, 19,2 ppm.

IR (ν, cm⁻¹) : 3291, 2929, 2384, 2359, 2342, 2326, 2299, 1674, 1658, 1541, 1360, 1231, 1091, 920, 806, 758 cm⁻¹.

HRMS (m/z) : [M+H]⁺ calculée C₁₀H₁₃NO₂ :180,1025; trouvée: 180,1023.

1-(5-acetyl-1H-pyrrol-3-yl)-2-methylpropan-1-one (3d)



Rendement : (28 mg, 31%).

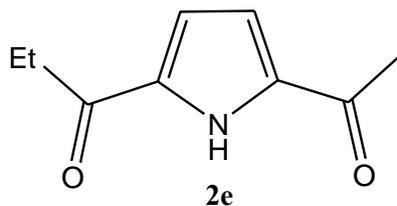
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 10,54 (s, 1H), 7,65 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7,34 (s, 1H), 3,26 - 3,16 (m, 1H), 2,49 (s, 3H), 1,20 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 200,0, 189,2, 132,8, 128,1, 126,1, 116,4, 37,2, 25,6, 19,2 (2C) ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3165, 2967, 2929, 2871, 2300, 1640, 1541, 1439, 1276, 1199, 1169, 1144, 1096, 941, 929, 861, 803, 761 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₀H₁₃NO₂:180,1025; trouvée :180,1026.

1-(5-acétyl-1H-pyrrol-2-yl)propan-1-one (2e)



Rendement: (m= 18 mg, 24%).

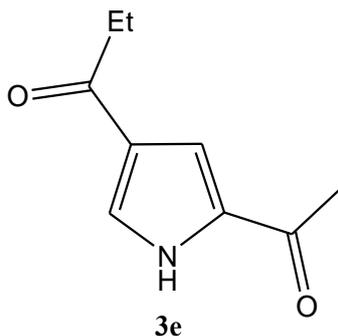
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 9,86 (s, 1H, NH), 6,84 (d, *J*= 2.5 Hz, 2H), 2,85 (q, *J*= 7,4 Hz, 2H), 2,48 (s, 3H, Me), 1,21 (t, *J*= 7,4 Hz, 3H) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 192,6, 188,6, 127,9, 117,5, 33,1, 26,0, 8 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3281, 2978, 2938, 2116, 1658, 1545, 1451, 1411, 1360, 1217, 1111, 1022, 990, 943, 820, 730, 684 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₉H₁₂NO₂:166,0868; trouvée: 166,0872.

1-(5-acétyl-1H-pyrrol-3-yl)propan-1-one(3e)



Rendement: (m= 28 mg, 36%).

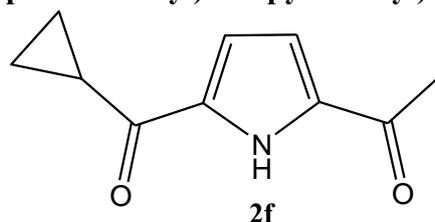
RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δ 10,1 (brs, 1H, NH), 7,61 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 2,84-2,79 (m, 2H), 2,48 (s, 3H), 1,22-1,19 (m, 3H) ppm.

RMN ¹³C (400MHz, CDCl₃) : δ 191,3, 187,9, 133,4, 133,3, 114,9, 114,0, 30,8, 25,0, 7,3 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3443, 3117, 2975, 2937, 2115, 1657, 1539, 1423, 1359, 1326, 1231, 1125, 1081, 1023, 991, 906, 794, 683 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₉H₁₂NO₂:166,0868; trouvée: 166,0872.

1-(5-(cyclopropanecarbonyl)-1H-pyrrol-2-yl)ethan-1-one(2f)



Rendement : (8 mg, 9 %).

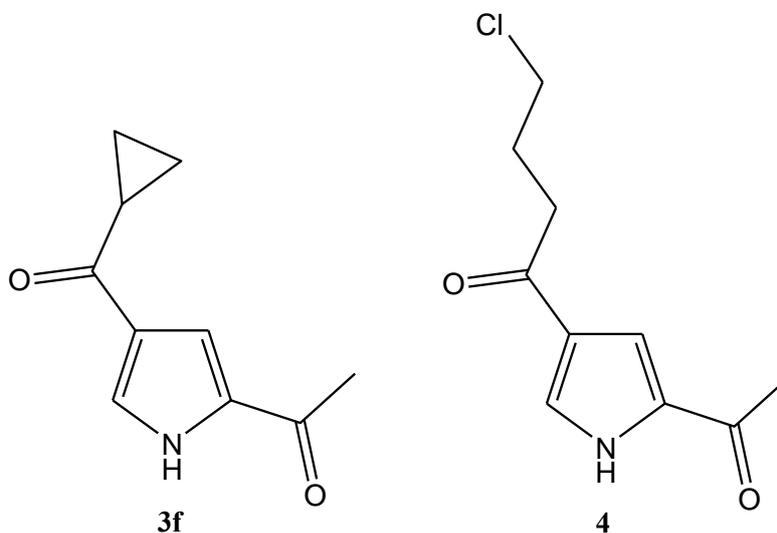
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1,01-1,08 (m, 2H, CH₂ cyclopropyle), 1,21-1,27 (m, 2H, CH₂ cyclopropane), 2,39-2,52 (m, 4H, C(O) CH₃ et CH cyclopropane), 6,88 (dd, J = 4.1, 2.6 Hz, 1H, CH pyrrole), 6,98 (dd, J = 4.1, 2.5 Hz, 1H, CH pyrrole), 9,75-10,05 (br s, 1H, NH) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) (partial description) : δ 116,1 (CH, pyrrole), 115,2 (CH, pyrrole), 26,1 (C(O) CH₃), 17,7 (C(O) CH), 11,6 (2C, CH₂ cyclpropyle) ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3284, 2923, 1665, 1640, 1383, 1229 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₀H₁₂NO₂: 178,0868; trouvée :178,0868.

1-(4-(cyclopropanecarbonyl)-1H-pyrrol-2-yl)ethan-1-one (3f) et 1-(5-acetyl-1H-pyrrol-3-yl)-4-chlorobutan-1-one (4)



Rendement : (14 mg, 15%).

3f : RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 10,15-10,43 (*br s*, 1H, NH pyrrole), 7,69 (dd, J = 3.2, 1.4 Hz, 1H, CH pyrrole), 7,38 (dd, J = 2.4, 1.4 Hz, 1H, CH pyrrole), 2,43 (s, 3H, acetyl), 2,37 (app. tt, J = 8.2, 3.9 Hz, 1H, CH cyclopropyle), 1,20 (app. dt, J = 6.8, 3.4 Hz, 2H, CH₂ cyclopropyle), 0,96 (app. dq, J = 7.3, 3.7 Hz, 2H, CH₂ cyclopropyle) ppm.

4: RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ = 10,15-10,43 (*br s*, 1H, NH pyrrole), 7,38(*dd*, *J* = 2.4, 1.4 Hz, 1H, CH pyrrole), 7,33 (*dd*, *J* = 2.4, 1.4 Hz, 1H, CH pyrrole), 3,65 (*t*, *J* = 6.2 Hz, 2H, CH₂Cl), 2,99 (*t*, *J* = 7.0 Hz, 2H, C(O)CH₂), 2,20 (*quint*, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), ppm.

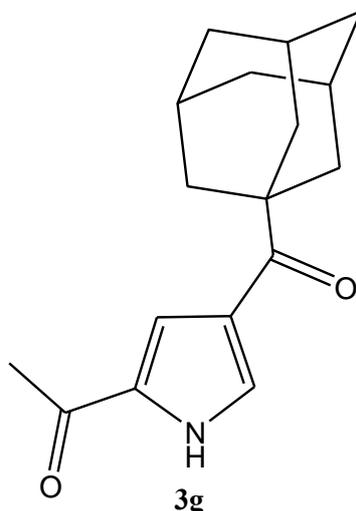
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): (mélange de **3f** et **4**) δ = 195,5 (C=O), 194,3 (C=O), 189,0 (C=O), 189,1 (C=O), 132,8(C, pyrrole), 127,9 (C, Pyrrole), 127,8 (CH pyrrole), 127,6 (CH, pyrrole), 127,0 (C, pyrrole), 115,8 (2CH, pyrrole), 44,8 (CH₂Cl), 36,2 (C(O)CH₂), 26,8 (CH₂CH₂CH₂), 25,6 (C(O)CH₃), 18,1 (CH cyclopropyl), 10,9 (CH₂, cyclopropyl) ppm.

IR (ν, cm⁻¹): ν 3284, 3094, 1638, 1554, 1382, 1271 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₀H₁₂NO₂: 178,0868; trouvée: 178,0869.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₀H₁₃ClNO₂: 214,0635; trouvée: 214,0637.

1-(4-((3*r*,5*r*,7*r*)-adamantane-1-carbonyl)-1H-pyrrol-2-yl)ethan-1-one(**3g**)



Rendement : (20 mg, 15 % yield).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 9,73-10,0 (*br s*, 1H, NH), 7,69 (*dd*, *J* = 3.2, 1.5 Hz, 1H, CH pyrrole), 7,39 (*dd*, *J* = 2.4, 1.4 Hz, 1H, CH Pyrrole), 2,48 (*s*, 3H, acetyl), 2,08-2,13 (*m*, 3H, CH adamantyl), 2,00-2,07 (*m*, 6H, CH₂ adamantyl), 1,75-1,83 (*m*, 6H, CH₂ adamantyl) ppm.

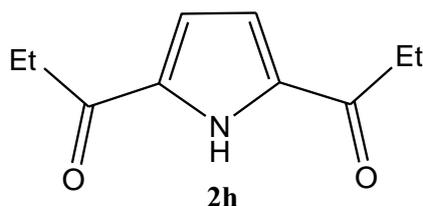
RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 201.2 (C=O), 189,0 (C=O), 131,8 (C,pyrrole), 128,6 (CH pyrrole), 124,4 (C, pyrrole), 118,0 (CH, Pyrrole), 46,4(C, adamantyl), 39,6 (3 CH₂, adamantyl), 36,8 (3 CH₂, adamantyl), 28,3 (3CH, adamantyl), 25,6 (CH₃, acetyl) ppm.

IR (ν, cm⁻¹) : 3314, 2901, 1655, 1637, 1548, 1388, 1360, 1277, 1209 cm⁻¹.

HRMS (m/z) : [M+H]⁺ calculée C₁₇H₂₂NO₂: 272,1651; trouvée: 272,1653.

m.p. = 197-198 °C.

1,1'-(1H-pyrrole-2,4-diyl)bis(propan-1-one) (2h)



Rendement : (18 mg, 22 %).

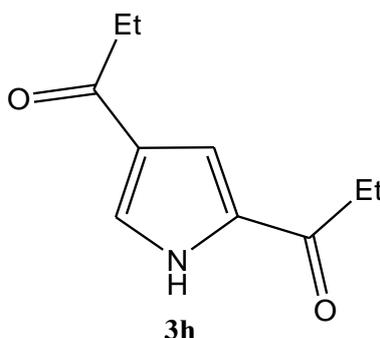
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 9,89 (bs, 1H, NH), 6,84 (s, 2H), 2,85 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1,21 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ 192,4, 134,2, 115,2, 31,9, 8,5 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3440, 3281, 1652, 1539, 1202, 900, 790, 735 cm⁻¹.

HRMS (m/z): calculated C₁₀H₁₄NO₂ [M+H]⁺: 179,0946; found:180,1021.

1,1'-(1H-pyrrole-2,5-diyl)bis(propan-1-one) (3h)



Rendement : (18 mg, 22%).

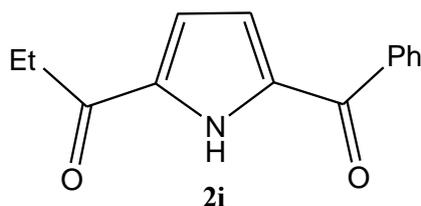
RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 9,96 (bs, 1H, NH), 7,59 (s, 1H), 7,31 (s, 1H), 2,87-2,78 (m, 4H), 1,24-1,18 (m, 6H) ppm.

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) : δ 196,5, 192,5, 132,4, 127,2 (2C), 114,8, 32,9, 31,3, 8,7, 8,5 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3264, 2976, 2937, 1644, 1552, 1378, 1182, 918, 904, 800 cm⁻¹.

HRMS (m/z): [M+H]⁺ calculée C₁₀H₁₄NO₂: 179,0946; trouvée:180,1021.

1-(5-benzoyl-1H-pyrrol-2-yl)propan-1-one (2i)

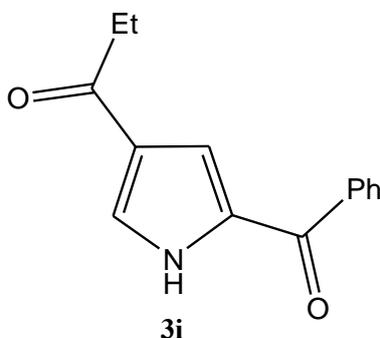


Rendement : (20 mg, 19 %).

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ 10,14 (s, 1H, NH), 7,90 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7,63-7,58 (m, 1H), 7,53-7,49 (m, 2H), 6,90 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6,85 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2,85 (q, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1,21 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H) ppm.

IR (v, cm⁻¹): 3266, 1663, 1626, 1547, 1375, 1279, 1209, 906, 891, 728 cm⁻¹

1-(4-benzoyl-1H-pyrrol-2-yl)propan-1-one (3i)



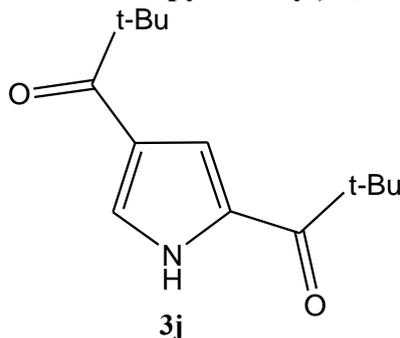
Rendement : (32 mg, 31 %).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ 9,95 (bs, 1H, NH), 7,98-7,83 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH), 7,71 (m, 1H, CH), 7,62 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H, CH₃), 7,52 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 7,29 (m, 1H, CH), 2,83 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 1,21 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃) ppm.

RMN DEPTQ (100 MHz, CDCl₃) : δ 196,3, 185,2, 137,3, 132,6, 131,7, 128,9 (2C), 128,6 (2C), 127,5 (2C), 117,8, 32,9, 8,4 ppm.

IR (v, cm⁻¹): 3266, 1663, 1626, 1547, 1375, 1279, 1209, 906, 891, 728 cm⁻¹.

1-(4-(2,2-diméthylpropane-1-one-1H-pyrrol-2-yl)-2,2-diméthylpropan-1-one (3j)



Rendement : (21 mg, 18 %).

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 9,80 (s, 1H, NH) 7,57 (s, 1H), 7,41 (s, 1H), 1,34 (s, 18H) ppm.

¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) : δ 201,4, 197,4, 128,9, 126,5, 124,2, 116,8, 43,7, 43, 28,1 ppm.

IR (ν, cm⁻¹): 3278, 3123, 2969, 2932, 2871, 2114, 1704, 1629, 1547, 1475, 1458, 1436, 1393, 1354, 1289, 1239, 1151, 1054, 999, 917, 902, 862, 792, 769 cm⁻¹.

HRMS (m/z): calculated C₁₄H₂₂NO₂ [M+H]⁺ 236,1651; found: 236,1655.

Synthèse du polylactide

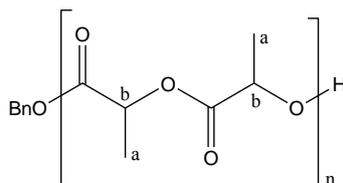
Mode opératoire de polymérisation - Procédure 1 :

Dans un tube de Schlenk sous azote, le complexe [LⁿZn₂(μ-OAc)₂][PF₆] (0,003 mmol), l'alcool benzylique (0,0036 mL, 0,034 mmol), et du DL- lactide (100 mg, 0,69 mmol) sont solubilisés dans du dichlorométhane (0,5 mL). La solution est chauffée au reflux (110°C) pendant 3h, puis arrêtée par refroidissement rapide du ballon. La conversion est déterminée par analyse RMN ¹H du mélange brut (intégration de la région de méthyle dans le spectre). Le mélange brut est dissout dans 0,5 mL de dichlorométhane puis le polymère est précipité dans 2,5 mL d'éthanol glacé. Ensuite le polymère récupéré après séchage sous vide. Le produit récupéré est précipité à nouveau dans un mélange approprié d'éther diéthylique et de pentane. Le polymère est alors analysé par chromatographie d'exclusion.

Mode opératoire de polymérisation – Procédure 2 :

Dans un tube de Schlenk sous azote, le complexe [LⁿZn₂(μ-Cl)Cl₂] (0,003 mmol) est solubilisé dans du dichlorométhane (0,5 ml) puis le méthylate de sodium (0,25mg , 0,004mmol) est additionné. Le mélange est agité pendant 30 min. L'alcool benzylique (0,0036mL, 0,034 mmol) et le DL-lactide fraîchement purifié (0,100mg, 0,69 mmol) sont ajoutés à cette solution. Le mélange est chauffé au reflux (110 °C) pendant 3h. La réaction est

arrêtée par refroidissement rapide du récipient. La conversion est déterminée par analyse RMN ^1H du mélange brut (intégration de la région de méthyle dans le spectre). Le mélange brut est dissout dans 0,5 mL de dichlorométhane puis le polymère est précipité dans 2,5 mL d'éthanol glacé. Ensuite le polymère récupéré après séchage sous vide. Le produit récupéré est précipité à nouveau dans un mélange approprié d'éther diéthylique et de pentane. Le polymère est alors analysé par chromatographie d'exclusion.



Conversion (97%) : RMN ^1H (400MHz, CDCl_3) : δ 7,35 (m, BnOH), 5,17 (s, 1H, H^a), 4,34 (q, 1H, H^c), 1,57(s, 3H, H^b) ppm.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les polyesters à base d'acide lactique sont de plus en plus utilisés dans le monde industriel. Le PLA est issu de la biomasse et les polymères obtenus sont biodégradables et bioassimilables. Puisque les enjeux écologiques prennent de l'importance, ces propriétés ont motivé la mise au point de nouvelles synthèses dans des conditions douces et en absence de substances métalliques toxiques. L'objectif de notre travail consistait, d'une part, à synthétiser des complexes dinucléaires de zinc puis de les engager dans une réaction de polymérisation par ouverture de cycle de lactide, pour la préparation de PLA.

Nous nous sommes intéressés dans la première partie de ce travail à la synthèse de ligands polydentés (L^1 , L^2 , L^3) et (L^4 , L^5 , L^6) à partir des précurseurs **A01**, **A02**, **A03**. La première série et la deuxième série ont été obtenues respectivement par amination et par amination réductrice.

Nous avons synthétisé ensuite et caractérisé par diverses méthodes spectroscopiques, y compris les structures cristallines aux rayons X, huit complexes dinucléaires de zinc (**C1**, **C2**, **C3**, **C4**, **C5**, **C6**, **C7** et **C8**) à partir de ces ligands. Les complexes de trichlorure dinucléaires de zinc [$L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2$] (**C4**, **C5**, **C6**, **C7** et **C8**) ont été traités avec du méthanolate de sodium. Cela entraîne quantitativement la substitution du groupe de pontage à base de chlorure pour donner [$L^nZn_2(\mu-OMe)Cl_2$].

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons réalisé la synthèse de composés diacylés (dialdéhyde et dicétones) du pyrrole, et de ligands tridentés du 1H-pyrrole-2,5-dicarbaldéhyde, et coordonner le ligand **L01**. Les composés diacylés, les ligands ainsi que le complexe (**L01**) $Zn_2(\mu-Cl)Cl_2$ obtenu à partir de **L01**, ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques : infrarouge, résonance magnétique nucléaire du proton et la spectroscopie de masse. La structure du complexe a été confirmée par diffraction aux rayons X.

Enfin dans le dernier chapitre, les complexes dinucléaires de zinc ont été engagés dans la réaction de polymérisation par ouverture de cycle de lactide. Ils ont tous montré une bonne activité et une bonne efficacité pour contrôler les propriétés du polymère. Le PLA est caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton. Les masses molaires moyennes en nombre M_n , les masses molaires moyennes en poids M_w , et les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à 35 °C.

Nous envisageons dans un travail ultérieur, de réaliser la synthèse de complexes mononucléaires, à partir de ligands tridentés réalisés à partir des précurseurs dicétones. Ces

complexes seront engagés par la suite dans des réactions de polymérisations par ouverture de cycle de lactide.

Nous projetons aussi de faire une étude cinétique de la méthode de polymérisation pour évaluer les ordres partiels en monomère et en amorceur ainsi que la constante de vitesse de polymérisation.

RESUME

Les composés le 5-chloro-2-hydroxyisophtalaldéhyde (**A01**), le 5-tert-butyl-2-hydroxybenzene-1,3-dialdéhyde (**A02**) et le 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldéhyde (**A03**) sont des précurseurs de ligands polydentés. Le composé 2-hydroxy-5-méthoxyisophtalaldéhyde (**A03**) est réalisé à partir du méthoxyphénol en utilisant la formylation aromatique de l'hexamine.

Ils sont réalisés, pour la synthèse de deux séries de ligands :

- 2,6-bis((E)-(2-(diméthylamino)éthylimino)méthyl)-4-chlorophénol (**L¹**),
- 2,6-bis((E)-(2-(diméthylamino)éthylimino)méthyl)-4-tert-butylphénol (**L²**)
- 2,6-bis((E)-(2-(diméthylamino)éthylimino)méthyl)-4-méthoxyphénol (**L³**)

- 2,6-bis((2-(diméthylamino)éthylamino)méthyl)-4-chlorophénol (**L⁴**)
- 2,6-bis((2-(diméthylamino)éthylamino)méthyl)-4-tert-butylphénol (**L⁵**)
- 2,6-bis((2-(diméthylamino)éthylamino)méthyl)-4-méthoxyphénol (**L⁶**)

Des réactions, d'aminations et d'aminations réductrices en deux étapes sur les précurseurs **A01**, **A02** et **A03**, ont été développées pour réaliser les ligands imines **L¹**, **L²**, **L³** et les ligands **L⁴**, **L⁵**, **L⁶**. Ainsi à partir de ces deux séries de ligands, nous avons synthétisé et caractérisé huit complexes dinucléaires de zinc (**C₁**, **C₂**, **C₃**) du type $[L^nZn_2(\mu-OAc)_2][PF_6]$ et (**C₄**, **C₅**, **C₆**, **C₇** et **C₈**) du type $[L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2]$.

Les complexes de trichlorure dinucléaires de zinc $[L^nZn_2(\mu-Cl)Cl_2]$ (**C₄**, **C₅**, **C₆**, **C₇** et **C₈**) ont été traités avec du méthanolate de sodium pour donner $[L^nZn_2(\mu-OMe)Cl_2]$.

Ces complexes sont testés ensuite in-situ comme catalyseur pour la réaction de polymérisation.

Une nouvelle méthode de synthèse de composés dicétones, catalysée par le zinc, a permis l'obtention de nouvelles molécules diacétylpyrroles (dicétones) en deux étapes. A ce jour, cette méthode décrite est la plus simple, la plus rapide, et la plus économique.

Excepté le chlorure de 1-adamantanecarbonyle, les rendements et les régiosélectivités sont modérés, quel que soit le chlorure d'acyle utilisé, l'isomère 2,4 est majoritaire.

Le chlorure de cyclopropanecarbonyle a conduit aux isomères **2f** et **3f**, mais le composé **3f** est accompagné d'une ouverture de cycle Adduit [16-17].

Les complexes dinucléaires de zinc ont été utilisés dans la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du lactide pendant trois heures, à 110°C, dans le dichlorométhane en présence d'alcool benzylique. Ils ont montré une activité intéressante en polymérisation du DL-lactide. Des conversions presque totales du monomère ont été obtenues, entre 97 à 99%.

Mots clés : Complexe, Zinc, pyrrole, Acylation, D,L-lactide, polymérisation, ROP.