

Journal of Organometallic Chemistry, 429 (1992) 335–344
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22467

Synthèse de chalcones à base de tétrathiafulvalène:
 $RC(=O)CH=C(CH_3)TTF$, $TTFC(=O)CH=C(CH_3)R$ ($R =$
 $TTF: C_6H_3S_4$; $Bct: C_6H_5Cr(CO)_3$; $Fc: C_5H_4FeC_5H_5$).
Propriété conductrice d'un nouveau complexe de transfert
de charge $TTFC(=O)CH=C(CH_3)TTF \cdot TCNQ$

J. Besançon, A. Radecki-Sudre, J. Szymoniak

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (URA 33),
 Université de Bourgogne, BP 138, 21004 Dijon Cédex (France)*

et J. Padiou

*Laboratoire de Chimie Minérale B, Campus de Beaulieu, Avenue du Général Leclerc,
 35700 Rennes-Beaulieu (France)*

(Reçu le 27 septembre 1991)

Abstract

Novel chalcones that contain tetrathiafulvalene (TTF) and/or metallocene (ferrocenyl or benchtrorenyl) moieties: $RC(=O)CH=C(CH_3)R'$ (R and/or $R' = TTF: C_6H_3S_4$; $Fc: C_5H_4FeC_5H_5$; $Bct: C_6H_5Cr(CO)_3$) were prepared using $TiCl_3/Et_3N$ as the condensation reagent. The 1-1 charge transfer complex with TCNQ (tetracyanoquinodimethane) was obtained for the ditetrathiafulvalenic derivative ($R = R' = TTF$). This complex exhibits the semiconducting behaviour.

Résumé

La préparation de chalcones dérivées des métallocènes et du tétrathiafulvalène (TTF): $RC(=O)CH=C(CH_3)R'$ (R et/ou $R' = TTF = C_6H_3S_4$; $Fc: C_5H_4FeC_5H_5$; $Bct: C_6H_5Cr(CO)_3$) est décrite en utilisant le mélange $TiCl_3/Et_3N$ comme agent de condensation. Le dérivé ditétrathiafulvalénique ($R = R' = TTF$) donne un complexe de transfert de charge avec le TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) de composition 1.1: $TTFC(=O)CH=C(CH_3)TTF \cdot TCNQ$. Ce complexe présente les propriétés d'un semi-conducteur.

Correspondence to: Dr. J. Besançon, Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques, Université de Bourgogne, BP 138, 21004 Dijon Cédex, France.

Introduction

Les conducteurs organiques suscitent un intérêt constant [1]. Parmi eux, les sels complexes de transfert de charges du tétrathiafulvalène (TTF) et du tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) présentent des propriétés électriques et magnétiques remarquables [2]. Pour moduler ces propriétés, de nombreuses modifications de structure ont été effectuées, en particulier au niveau du site donneur. Ainsi, une augmentation de conductivité et un comportement supraconducteur ont été mis en évidence pour l'analogue sélénié du TTF, le TMTSF [3]. Par ailleurs, les récentes découvertes de supraconducteurs à base de donneurs TTF dissymétriques comme le DMET [4], le MDT-TTF [5] ou encore le DMBEDT-TTF [6] ouvrent des perspectives très prometteuses. Il faut signaler enfin l'apparition de complexes apparentés au TTF incorporant dans leur structure un atome métallique. De tels complexes comme par exemple les complexes métalliques (Ni, Pd, Pt) du ligand dmit [7] sont à l'origine d'une famille de composés à état d'oxydation fractionnaire où donneur-accepteur π présente d'intéressantes propriétés de conduction électrique.

Dans l'architecture du précurseur d'un sel de transfert de charge, deux éléments apparaissent donc favorables à l'élaboration de conducteurs électriques: la dissymétrie du donneur et la présence d'un élément métallique.

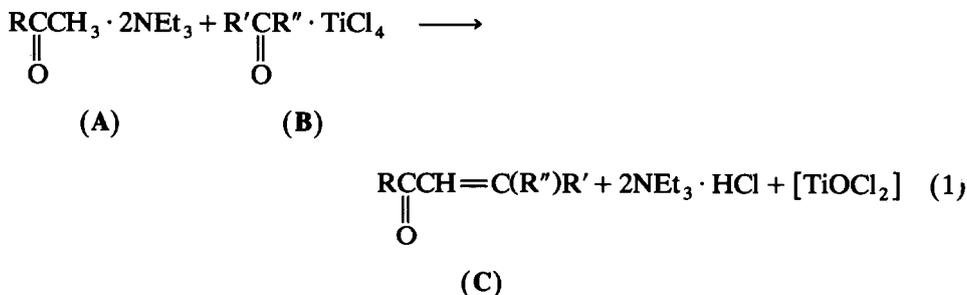
Ces résultats nous ont conduits à envisager la synthèse de nouveaux "donneurs" qui présentent simultanément ces deux éléments en greffant au squelette TTF une composante organométallique par le biais d'un pont carboné conjugué.

Diverses voies de synthèse avaient été présentées dans une note préliminaire à partir des dérivés monofonctionnalisés du TTF [8]. Ces approches synthétiques concernaient l'action de TTFLi et TTFCHO ou TFCOCH_3 respectivement sur le monochlorure de titanocène et sur des amines ou cétones benchrotréniques et ferrocéniques. Dans tous les cas, dans les conditions classiques d'une condensation, nous n'avons pu accéder aux produits attendus. En revanche, l'utilisation d'un couple "acido-basique" $\text{TiCl}_4/\text{NEt}_3$ préconisé par Mazza et Guarna permet de réaliser les condensations des diverses cétones conduisant aux chalcones recherchées [9]. Les résultats que nous présentons dans ce mémoire intéressent l'action de TFCOCH_3 sur les cétones organométalliques FcCOCH_3 et BctCOCH_3 à la suite du travail précurseur réalisé entre la benzophénone et ces mêmes cétones métallocéniques.

Résultats et discussion

L'homo ou l'hétérocondensation des diverses cétones précédentes est réalisée dans des conditions voisines de celles utilisées par Mazza et Guarna pour accéder à des chalcones aromatiques du type $\text{ArCOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ar}$ [9]. La stratégie synthétique mise en oeuvre emploie comme agent de condensation le couple $[\text{TiCl}_4/\text{NEt}_3]$ et se déroule de la manière suivante: on ajoute lentement un mélange de cétone **A** (0.05 mol) et de triéthylamine (0.1 mol) dissous dans le dichlorométhane à une solution refroidie (-50°C) de cétone **B** (0.05 mol) et de TiCl_4 (0.05 mol) dans un mélange hexane/dichlorométhane. Après traitement du brut réactionnel et séparation chromatographique, nous avons observé selon l'éq. 1, que si dans le cas des homocondensations ($\text{R} = \text{R}'$; $\text{R}'' = \text{CH}_3$), on isole la chalcone attendue,

dans les cas des hétérocondensations ($R \neq R'$), on obtient en général, outre la chalcone attendue, le composé isomère résultant du croisement des deux motifs R et R' et les deux composés d'homocondensation:



Hétérocondensation: condensation de la benzophénone B ($R' = R'' = \text{Ph}$) sur la cétone A

Les premiers essais réalisés ont été effectués sur une cétone commerciale, la benzophénone, qui, opposée à l'acétylferrocène A ($R = \text{Fc}$) ou à l'acétylbenzotrène A ($R = \text{Bct}$) conduit principalement à la chalcone attendue $[\text{M}]\text{COCH}=\text{CPh}_2$ (2 [M] = Fc ou 6 [M] = Bct) et à la chalcone d'homocondensation $[\text{M}]\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)[\text{M}]$ (1 [M] = Fc) ou 5 [M] = Bct). En série ferrocénique, on isole de plus les produits de double condensation $\text{FcCOCH}=\text{C}(\text{Fc})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Fc}$ (3) et $\text{FcCOCH}=\text{C}(\text{Fc})\text{CH}=\text{Ph}_2$ (4).

Les produits 1, 4 et 5 peuvent théoriquement exister sous deux configurations possibles (*Z*, *E*) et pour le produit 3, les isomères peuvent être de type (*Z*, *Z*), de type (*E*, *E*) ou éventuellement mixte (*E*, *Z*). Nous avons observé une condensation stéréospécifique conduisant dans tous les cas à un isomère unique (du moins le seul décelable par CCM dans les conditions opératoires utilisées), de configuration *E* pour 1, 4 et 5 et *E*, *E* pour 3. La précision de cette stéréochimie est présentée plus loin dans l'analyse globale de tous les produits de structure C. Les proportions relatives des différents produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Caractéristiques physiques et % relatifs des différents produits isolés à partir de la cétone B: $R' = R'' = \text{Ph}$

Cétone A R	Produit	chalcone C		PF (°C)	% relatif	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})
		R	R', R''			
[M] = Fc	1	Fc	CH ₃ , Fc	128	62.5	1633.5
	2	Fc	Ph, Ph	75	29.4	1640
	3			198	1.8	1643
	4			182	6.2	1641
[M] = Bct	5	Bct	CH ₃ , Bct	160	3	1662
	6	Bct	Ph, Ph	149	97	1653

Tableau 2

Caractéristiques physiques et % relatifs des différents produits isolés à partir de la cétone B: R' = TTF, R'' = CH₃

Cétone R	Produit	chalcone C		PF (°C)	% relatif	$\nu(\text{C=O})$ (cm ⁻¹)
		R'	R			
[M] = Fc	7	TTF	TTF	130	12	1617.5
	1	Fc	Fc	128	43	1633.5
	8	TTF	Fc	175	36	1631
	9	Fc	TTF	75	7	1620
[M] = Bct	7	TTF	TTF	130	31	1617.5
	5	Bct	Bct	160	15	1662
	10	TTF	Bct	174	30	1645
	11	Bct	TTF	204	18	1624
	12	Ph	TTF	150	6	1620

Condensation de l'acétyltétrathiafulvalène B: R' = TTF, R'' = CH₃ sur la cétone A (R = [M] = Fc ou Bct)

Selon les conditions décrites plus haut, la condensation de TTFCOCH₃ sur les acétylcétones ferrocéniques et benchrotréniques donne les deux composés d'hétérocondensation:

la chalcone attendue [M]COCH=C(CH₃)TTF (**8** [M] = Fc ou **10** [M] = Bct) et l'isomère TTFCOCH=C(CH₃)[M] (**9** [M] = Fc ou **11** [M] = Bct) résultant de la permutation des deux motifs [M] et TTF et les deux composés d'homocondensation TTFCOCH=C(CH₃)TTF (**7**) et [M]COCH=C(CH₃)[M] (**1** [M] = Fc ou **5** [M] = Bct).

En série benchrotrénique, on isole en plus le dérivé PhCOCH=C(CH₃)TTF (**12**) résultant de la décomplexation du site benchrotrénique de **11**.

Les proportions relatives des différents produits obtenus sont rassemblées dans le Tableau 2.

Etude stéréochimique

L'analyse des spectres de RMN ¹H (valeurs rapportées dans la partie expérimentale) et les données infrarouges $\nu(\text{C=O})$ de ces différentes chalcones permettent d'une part d'identifier sans ambiguïté les deux structures isomères résultant de la permutation des sites R et TTF et, d'autre part, d'attribuer à l'ensemble des chalcones la configuration *E*.

Dérivés du ferrocène. La stéréochimie des isomères **8** et **9** des dérivés ferrocéniques du tétrathiafulvalène a été établie compte tenu des observations suivantes: si l'on compare les valeurs des glissements chimiques des deux isomères, on observe que l'isomère **9** présente un déblindage du proton du squelette TTF en α du site de substitution (7.22 ppm) et un blindage des protons α , α' du reste cyclopentadiényle substitué du ligand ferrocényl (4.57 ppm) par rapport aux mêmes protons de l'isomère **8** qui résonnent respectivement à 6.78 et 4.82 ppm. Par ailleurs, pour le complexe **9** apparaît une non équivalence très marquée des deux autres protons du squelette TTF qui se traduit par l'apparition d'un quadruplet caractéristique d'un système AB: $J_{AB} = 6.57$ Hz.

De plus, si on compare les glissements chimiques de TTFCOCH₃ avec ceux de TTFCH₃, on observe un déblindage du proton en α de COCH₃ (7.32 ppm) par

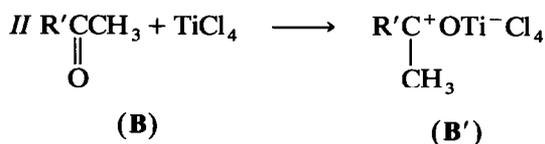
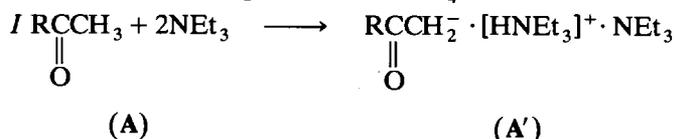
rapport au proton en α de CH_3 (5.85 ppm). On peut raisonnablement en déduire que l'isomère **9** a son squelette TTF directement lié au groupe carbonyle.

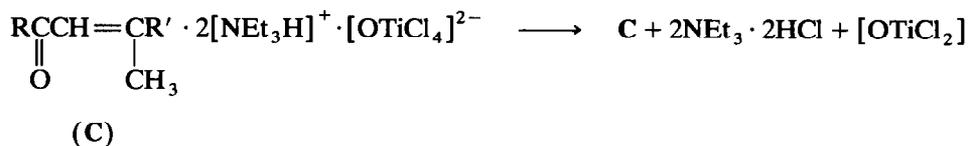
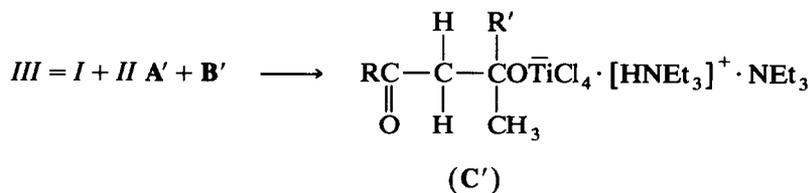
A partir de ces résultats, on peut alors discuter sur les données IR et comparer en particulier la fréquence de vibration du carbonyle dans différentes chalcones (Tableau 2). On voit immédiatement que la fréquence $\nu(\text{CO})$ observée pour **9** est très voisine de celle trouvée pour le dérivé ditétrathiafulvénique **7**, alors que la fréquence $\nu(\text{CO})$ de l'isomère **8** est proche de celle de la chalcone diferrocénique **5**. Ces résultats montrent, d'une part que l'influence de la conjugaison a un effet relativement modeste et d'autre part que la valeur de la fréquence $\nu(\text{CO})$ observée est due de manière prépondérante à l'influence du ligand directement lié au carbonyle. Il apparaît que les critères spectroscopiques IR peuvent être utilisés pour définir les positions relatives des deux motifs terminaux des divers couples d'isomères mixtes isolés dans cette étude.

Dérivés du benchrotrène. Les configurations des deux isomères **10** et **11** des chalcones possédant un reste benchrotrényle et une entité TTF sont déduites des données spectroscopiques infrarouge, par comparaison à la valeur de vibration du carbonyle et de celle relative aux chalcones d'homocondensation portées dans le Tableau 2. En effet, les chalcones d'homocondensation correspondantes ont un pouvoir donneur qui augmente suivant la séquence ci-après: $5 < 1 < 7$. D'après ces résultats, l'isomère dont la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ est la plus petite a l'entité tétrathiafulvalénylle liée au carbonyle et correspond à la structure **11**.

Les différentes chalcones obtenues précédemment n'ont été isolées que sous une seule forme stéréochimique, probablement la forme *E*. En effet, si on se réfère aux travaux de Mazza et Guarna [9], d'une part, les chalcones obtenus à partir de cétones encombrées $\text{XPh}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$ par des groupes volumineux $\text{X} = \text{NO}_2$ ou OCH_3 sont sous la forme *E* uniquement. D'autre part, la valeur du glissement chimique du $\beta\text{-CH}_3$ de ces chalcones de configuration *E* est située dans la zone 2.60–2.40 ppm alors que celle des chalcones de configuration *Z* se trouve entre 2.08 et 2.18 ppm. Les valeurs que nous avons observées pour nos complexes sont comprises entre 2.40 et 2.55 ppm. Il apparaît donc raisonnable de considérer que le remplacement d'un reste XPh par un reste métallo-cénique oriente la condensation seulement vers la forme *E*.

L'ensemble de ces résultats des hétérocondensation suggère une orientation de la réaction qui n'avait pas été complètement vérifiée par Mazza et Guarna. En effet, les produits obtenus sont, outre la chalcone attendue, la chalcone isomère résultant du croisement inversé et les deux composés d'homocondensation. Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme réactionnel apparenté à celui décrit par Gnadadickam [10] pour illustrer les diverses étapes de la condensation de Knoevenagel en présence de TiCl_4 .





Le premier stade du mécanisme correspondrait à la formation du carbanion A' de la cétone A et le deuxième stade à la formation de l'entité B' entre l'acide de Lewis et la cétone B. Le troisième stade se produit lors de la mise en commun des entités générées par le premier et le deuxième stade pour former l'intermédiaire C'. Cet intermédiaire évolue vers la chalcone C après départ de l'hydrogène en α du carbonyle sous l'influence de la base NEt_3 et après libération d'un complexe du titane. Ce complexe serait apparemment dianionique. Nous connaissons son analogue pseudohalogéné présent dans des sels du type $(\text{M}_2\text{TiO}(\text{NCS})_4)$ [11]. Ces espèces anioniques conduiraient ensuite au chlorhydrate $\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$ et à l'espèce TiOCl_2 proposée par Mazza et Guarna. La cétone A non engagée dans la phase I peut également se complexer avec TiCl_4 . La cétone B non complexée suivant le deuxième stade peut réagir suivant la première phase pour donner le carbanion correspondant avec la base de Lewis. Il suffit alors d'imaginer toutes les combinaisons possibles entre les quatre entités pour rendre compte de la pluralité des produits obtenus. Enfin, l'orientation de la réaction qui apparaît dans la formation des couples de chalcones mixtes isomères montre la prépondérance de l'un des isomères. L'isomère majoritaire correspond à la structure pour laquelle le groupe TTF n'est pas directement lié au groupe carbonyl. Des trois restes, TTF, Bct et Fc, le plus donneur est le TTF. Il convient donc lors d'une hétérocondensation de choisir convenablement des cétones dont les groupements soient suffisamment différenciés et de mettre celle dont l'entité est la plus électropositive en présence de TiCl_4 .

Homocondensations. (a) L'homocondensation de l'acétylferrocène FcCOCH_3 donne outre la chalcone attendue 1, le produit résultant d'une double condensation $\text{FcCOCH}=\text{C}(\text{Fc})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Fc}$ (3).

(b) L'homocondensation de l'acétylbenchrène BctCOCH_3 conduit à un mélange de 5 et d'un produit non identifié.

(c) L'homocondensation de l'acétyltétrathiafulvalène TTFCOCH_3 donne la chalcone 7 mais les rendements sont très faibles. L'inertie de ce cas tient très certainement à l'influence du caractère donneur du groupe TTF sur la facilité de formation de l'anion dérivé de la cétone correspondante.

Complexe de transfert de charge. L'électrochimie s'est révélée être un critère de choix pour décélérer a priori l'aptitude d'une molécule dérivée du TTF à se complexer à une entité jouant le rôle d'accepteur et conduire ainsi à un sel électrique. Les valeurs que nous avons obtenues dans ce domaine [8] ont montré

que seul le potentiel d'oxydation de la chalcone **7** était relativement voisin de celui du TTF, autorisant des espoirs de complexation avec le TCNQ. Cependant, bien que les potentiels d'oxydation des chalcones mixtes TTF-métallocène et de la chalcone différocénique **1** ne soient pas a priori un facteur favorable, nous avons tout de même tenté de former des complexes de transfert de charge. En effet, différents auteurs ont obtenu des résultats positifs sur des dérivés du ferrocène, en présence de TCNQ [12].

Nos premiers essais sur **1**, **8**, **10** se sont révélés négatifs. Ils traduisent sans doute l'influence de l'encombrement stérique, dû à la composante organométallique au niveau de l'élaboration des sels correspondants. Les meilleurs résultats sont obtenus sur la chalcone ditétrathiafulvalénique **7**. La chalcone **7** réagit sur le TCNQ dans l'acétonitrile à chaud [13]. Le complexe de transfert de charge est obtenu par refroidissement lent sous forme d'un précipité noir. L'analyse montre qu'il correspond à un complexe 1.1, $\text{TTFCOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{TTF} \cdot \text{TCNQ}$.

Les caractéristiques structurales et électroniques de ce complexe peuvent être déterminées sur la base de critères spectroscopiques IR, UV et VIS [14]. En ce qui concerne le domaine infrarouge, le spectre du complexe correspond à la somme des spectres du donneur et de l'accepteur. La seule analyse de ce spectre conduirait à attribuer à ce complexe une structure du type alterné, caractéristique d'un état semi-conducteur. Par contre, les données spectroscopiques UV-VIS sont moins nettes. En effet, le spectre UV-VIS donne deux bandes caractéristiques de ce type de matériau à 0.39 et 0.62 μm . Celle qui serait située à 1.5 μm n'a pas pu être déterminée en raison de la limite des appareils de mesure. Le spectre présente en outre d'autres bandes à 0.3 et 0.5 μm qui sont dues au donneur **7**.

Les seuls critères spectroscopiques ne nous permettent donc pas de définir avec certitude les caractéristiques structurales et électriques de ce complexe de transfert de charge.

Une étude de la conductivité électrique a de ce fait été tentée mais n'ayant pu obtenir de monocristaux de taille suffisante, cette étude a été effectuée sur une pastille de poudre comprimée sous une pression de 200 kg/cm^2 . Nous avons utilisé pour la mesure la méthode de Van der Pauw, les 4 fils d'or étant en contact avec 4 points de la périphérie de la pastille par l'intermédiaire de laque d'argent. La résistivité a été mesurée en fonction de la température jusqu'à la température de l'azote liquide (77 K); elle varie de 6 $\Omega \text{ cm}$ à la température ambiante jusqu'à 12700 $\Omega \text{ cm}$ à 77 K.

Ces résultats doivent être considérés avec prudence car les mesures réalisées sur une poudre comprimée sont affectées par des problèmes de joints de grains et d'anisotropie. Toutefois, nous pensons que cet échantillon est bien un semi-conducteur.

Partie expérimentale

Tous les composés isolés sont sensibles à la lumière et pour certains à l'oxygène. Toutes les manipulations ont donc été effectuées en atmosphère d'argon en utilisant une technique dérivée des tubes de Schlenk. Les solvants ont été desséchés et désoxygénés à l'aide du complexe sodium-benzophénone puis distillés au moment de leur emploi. Les points de fusion ont été déterminés sur banc chauffant Kofler. Les analyses centésimales ont été effectuées par le Service Central

d'Analyse du CNRS. Les spectres de RMN ^1H ont été tracés à l'aide d'un appareil JEOL FX 100, les spectres infrarouges (dispersion dans KBr) à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 580 B et les spectres de masse ont été obtenus avec un appareil Finnigan 3002 par ionisation électronique de l'échantillon dans la source (tension d'accélération 70 eV). Les dérivés de départ TfCOCH_3 , BctCOCH_3 et FcCOCH_3 sont préparés respectivement selon [15], [16] et [17].

Préparation des chalcones $\text{RCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}'$

Ces chalcones ont été synthétisées selon le mode opératoire général décrit par Mazza et Guarna [9] et modifié de façon suivante:

Une solution de cétone $\text{R}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$ (3 mmol) dans le dichlorométhane (6 ml) est ajoutée à une solution de TiCl_4 (0.32 ml) dans l'hexane (1.2 ml) à -5°C . Au complexe cétone/ TiCl_4 formé, une solution de cétone $\text{R}'(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O}$ (3 mmol) et de triéthylamine (0.8 ml) dans le dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte à -5°C . La température du bain réactionnel est maintenue à -5°C pendant 1 h. Le mélange est ensuite porté à température ambiante et sous agitation pendant 18 h. Après hydrolyse à l'eau glacée, la phase organique est décantée, lavée à l'eau, puis séchée sur du dichlorure de calcium. Le résidu obtenu après évaporation est chromatographié sur une colonne de Kieselgel G 7734 afin de séparer les divers produits obtenus. Ces produits sont recristallisés dans le mélange benzène/hexane.

Les différents produits isolés pour chacune des condensations envisagées sont cités suivant l'ordre d'élution décroissant sur couche mince de Kieselgel. L'éluant utilisé est précisé dans chaque cas. Les résultats analytiques, les caractéristiques physiques et spectroscopiques essentielles de ces divers produits sont donnés ci-après.

A) Hétérocondensation

A partir des couples $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \cdot \text{TiCl}_4/\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ (éluant BA/EA: 10/1), on isole respectivement:

$\text{FcCOCH}=\text{C}(\text{Fc})\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Fc}$: PF 198°C , cristaux violets, 0.025 g. Spectre de masse (m/e): M^+ (648); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1643 cm^{-1} .

$\text{FcCOCH}=\text{C}(\text{Fc})\text{CH}=\text{CPh}_2$: PF 182°C , cristaux violets, 0.085 g. Spectre de masse (m/e): M^+ (602); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1641 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.10 (s, 5), 7.38 (s, 5); C_5H_5 : 4.16 (s, 5), 4.20 (s, 5); $-\text{C}_5\text{H}_4$: 4.25 (m, 2), 4.48 (m, 2), 4.79 (t, 2); H: 6.81 (s, 1), 7.28 (s, 1).

$\text{FcCOCH}=\text{CPh}_2$: PF 75°C , cristaux brun rouge, 0.4 g. Spectre de masse (m/e): M^+ (392); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.38 (m, 10); C_5H_5 : 4.25 (s, 1); $-\text{C}_5\text{H}_4$: 4.52 (m, 2), 4.80 (m, 2); H: 6.99 (s, 1). Analyse: Trouvé: C, 77.05; H, 5.23; Fe, 14.30. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{FeO}$ calc.: C, 76.54; H, 5.14; Fe, 14.23%.

$\text{FcCOCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Fc}$ (1) ($\text{R} = \text{R}' = \text{Fc}$): PF 128°C , cristaux rouges, 0.85 g. Spectre de masse (m/e): M^+ (438); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1633.5 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $-\text{CH}_3$: 2.55 (d, 3); C_5H_5 : 4.15 (s, 5), 4.19 (s, 5); $-\text{C}_5\text{H}_4$: 4.43 (m, 4), 4.60 (t, 2), 4.80 (t, 2); H: 6.71 (q, 1). Analyse: Trouvé: C, 65.63; H, 5.07; Fe, 25.35. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{FeO}$ calc.: C, 65.79; H, 5.06; Fe, 25.19%.

A partir des couples $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O} \cdot \text{TiCl}_4/\text{BctCOH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ (éluant éther de pétrole/toluène/éther anhydre: 2.5/1/1), on isole respectivement:

BctCOCH=CPh: PF 149°C, aiguilles rouges, 0.34 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (420); $M^+ - 3\text{CO}$ (396); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1653, $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$ 1890, 1970 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $-\text{C}_6\text{H}_5$: 7.36 (m, 10); $-\text{Bct}$: 5.12 (t, 2), 5.52 (t, 1), 6.00 (d, 2); H: 6.81 (s, 1). Analyse: Trouvé: C, 68.28; H, 3.81; Cr, 12.27. $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{CrO}_4$ calc.: C, 68.57; H, 3.84; Cr, 12.37%.

BctCOCH=C(CH₃)Bct (5) (R = R' = Bct): PF 160°C, cristaux bruns, 0.010 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (494); $M^+ - 3\text{CO}$ (410); $M^+ - 6\text{CO}$ (326); $M^+ - \text{Cr} - 6\text{CO}$ (274); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1662 cm^{-1} ; $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$ 1886, 1960 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $\beta\text{-CH}_3$: 2.38 (d, 3); H: 6.81 (q, 1).

A partir des couples $\text{TTFCOCH}_3 \cdot \text{TiCl}_4/\text{FcCOCH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ (éluant benzène), on isole respectivement:

TTFCOCH=C(CH₃)TTF (7) (R = R' = TTF): PF 130°C, fines aiguilles bleues, 0.040 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (474); TTF^+ (203); $\text{TTF}^+/2$ (102); CS_2^+ (76); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1617 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $\beta\text{-CH}_3$: 2.40 (d, 3); H: 6.80 (q, 1). Analyse: Trouvé: C, 40.46; H, 2.31; S, 53.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{OS}_8$ calc.: C, 40.48; H, 2.12; S, 54.07%.

TTFCOCH=C(CH₃)Fc (9) (R = TTF, R' = Fc): PF 75°C, paillettes brunes, 0.045 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (456); $M^+ - \text{TTF}$ (253); TTF^+ (203); $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$ (121); CS_2^+ (76); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1620 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $\beta\text{-CH}_3$: 2.52 (d, 3); C_5H_5 : 4.16 (s, 5); $-\text{C}_5\text{H}_4$: 4.46 (t, 2), 4.57 (t, 2); $-\text{TTF}$: 6.30 (d, 1), 6.33 (d, 1), 7.22 (s, 1); H: 6.65 (q, 1). Analyse: Trouvé: C, 53.15; H, 3.56; Fe, 11.87. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeOS}_4$ calc.: C, 52.60; H, 3.50; Fe, 12.20%.

FcCOCH=C(CH₃)TTF (8) (R = Fc, R' = TTF): PF 175°C, paillettes rouges, 0.200 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (456); $\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}^+$ (121); $\text{TTF}^+/2$ (102); CS_2^+ (76); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1631 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : βCH_3 : 2.46 (d, 3); C_5H_5 : 4.22 (s, 5); $-\text{C}_5\text{H}_4$: 4.55 (t, 2), 4.82 (t, 2); $-\text{TTF}$: 6.35 (s, 2), 6.78 (s, 1); H: 6.37 (q, 1).

FcCOCH=C(CH₃)Fc (1) (R = R' = Fc): PF 128°C, 0.264 g.

A partir des couples $\text{TTFCOCH}_3 \cdot \text{TiCl}_4/\text{BctCOCH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ (éluant éther de pétrole/benzène/éther: 2.5/1/1).

TTFCOCH=C(CH₃)Ph (12) (R = TTF, R' = Ph): PF 150°C, cristaux roses, 0.004 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (348); TTF^+ (203); $\text{TTF}^+/2$ (102); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1620 cm^{-1} .

TTFCOCH=C(CH₃)TTF (7) (R = R' = TTF): PF 130°C, 0.220 g.

BctCOCH=C(CH₃)TTF (10) (R = Bct, R' = TTF): PF 174°C, cristaux bruns, 0.200 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (484); $M^+ - 3\text{CO}$ (400); TTF^+ (203); $\text{TTF}^+/2$ (102); CS_2^+ (76); IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1645 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1879, 1953 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $\beta\text{-CH}_3$: 2.42 (d, 3); $-\text{Bct}$: 5.26 (t, 2), 5.61 (t, 1), 6.05 (d, 2); TTF : 6.31 (s, 2), 6.85 (s, 1); H: 6.36 (q, 1). Analyse: Trouvé: C, 47.59; H, 2.83; Cr, 9.76; S, 25.73. $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrO}_4\text{S}_4$ calc.: C, 47.10; H, 2.50; Cr, 10.73; S, 26.47%.

TTFCOCH=C(CH₃)Bct (11) (R = TTF, R' = Bct): PF 204°C, cristaux bruns, 0.110 g. Spectre de masse (*m/e*): M^+ (484); $M^+ - 2\text{CO}$ (428); $M^+ - 3\text{CO}$ (400); $M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_3$ (348); TTF^+ (203); $\text{TTF}^+/2$ (102); CS_2^+ (76). IR: $\nu(\text{V}=\text{O})$ 1624, $\nu(\text{C} \equiv \text{O})$ 1872, 1964 cm^{-1} . Spectre de RMN ^1H (CDCl_3): δ/TMS : $\beta\text{-CH}_3$: 2.47 (d, 3); H: 6.35 (q, 1).

BctCOCH=C(CH₃)Bct (5) (R = R' = Bct): PF 160°C, 0.120 g.

Homocondensation

A partir des couples $FcCOCH_3 \cdot TiCl_4 / FcCOCH_3 \cdot NEt_3$ (éluant benzène/éther anhydre: 10/1), on isole respectivement:

$FcCOCH=C(Fc)CH=C(CH_3)Fc$: PF 198°C, 0.020 g.

$FcCOCH=C(CH_3)Fc$ (1) ($R = R' = Fc$): PF 128°C, 0.900 g.

A partir des couples $BctCOCH_3 \cdot TiCl_4 / BctCOCH_3 \cdot NEt_3$ (éluant benzène), on isole:

$BctCOCH=C(CH_3)Bct$ (5) ($R = R' = Bct$): PF 160°C, 0.700 g.

A partir des couples $TTFCOCH_3 \cdot TiCl_4 / TTFCOCH_3 \cdot NEt_3$ (éluant éther de pétrole/benzène/éther anhydre: 2.5/1/1), on isole:

$TTFCOCH=C(CH_3)TTF$ (7) ($R = R' = TTF$): PF 130°C, 0.040 g.

Bibliographie

- 1 Revues récentes: (a) J.M. Williams, W.W. Wang, T.J. Emge, V. Geiger, M.A. Berno, P.C.W. Leung, K.D. Carlson, R.J. Thorn et A.J. Schultz, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 261; (b) D. Jérôme, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 321.
- 2 (a) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, 41 (1980) L195; (b) E.M. Engler, *Chemtech*, 6 (1976) 274.
- 3 (a) A. Andrieux, P.M. Chaikin, C. Duroure, D. Jérôme, C. Weyl, K. Bechaard et J.R. Andersen, *J. Phys. (Les Ulis, France)*, 40 (1979) 1199; (b) K. Bechgaard, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, W.J. Pedersen et J.C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2440.
- 4 K. Kibuchi, M. Kikuchi, T. Namiki, K. Saito, I. Ikemoto, K. Murata, T. Ishiguro et K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 931 (1987).
- 5 G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, J.S. Zambounis, A. Terzis, A. Hountas, B. Hilti, C.W. Mayer et J. Pfeiffer, *Synth. Met.*, 27 (1988) B379.
- 6 J.S. Zambounis et C.W. Mayer, *Tetrahedron Lett.*, 32 (1991) 2737.
- 7 (a) A. Kobayashi, H. Kim et Y. Sagahi, *Chem. Lett.*, (1987) 1819; (b) E. Canadell, S. Ravy, J.P. Pouget et L. Brossard, *Solid State Commun.*, 75 (1990) 633.
- 8 J. Besançon, A. Radecki-Sudre, C. Degrand et J. Tirouflet, *C.R. Acad. Sci., Sér. II*, 293 (1981) 365.
- 9 L.J. Mazza et A. Guarna, *Synthesis*, 1 (1980) 41.
- 10 C. Gnanadickam, *Ann. Chim.*, 7 (1962) 807.
- 11 J. Sala-Pala et J.E. Guerschais, *Z. Anorg. All. Chem.*, 412 (1975) 281.
- 12 (a) L.R. Melby, R.J. Herder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson et W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3374; (b) B.W. Rockett et G. Marr, *J. Organomet. Chem.*, 211 (1981) 218; (c) A.H. Reis, L.P. Preston, J.M. Williams, S.W. Peterson, G.A. Gandela, L.J. Swartzendruber et J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2756; (d) Y. Veno, H. Sano et M. Okawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1 (1980) 28.
- 13 C.V. Pittman Jr., M. Narita et Y.F. Lang, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2855.
- 14 (a) J.M. Fabre, E. Torreilles, M. Vigroux et L. Giral, *J. Chem. Res.*, (1980) 4572; (b) J.B. Torrance, B.A. Scott et F.B. Kaufman, *Solid State Commun.*, 17 (1975) 1369.
- 15 D.C. Green, *J. Org. Chem.*, 77 (1979) 1476.
- 16 J. Besançon et J. Tirouflet, *Rev. Chim. Miner.*, 5 (1968) 363.
- 17 M. Rosenblum et R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5443.