

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Larbi Tebessi - Tébessa

Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie organique

Thème :

PREPARATION DES TTFs VANILLES

Soutenu publiquement par :

BRADJI Wided

Devant le jury:

ZITOUNI Amel	MCB	Université de Tébessa	Président
GOUASMIA Abdelkrim	Professeur	Université de Tébessa	Rapporteur
BOUMADJOUT Meriem	MCB	Université de Tébessa	Examineur

Date de soutenance : 25/06/2019

2018/2019



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Larbi Tébessa –Tébessa
Faculté des Science Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Je soussigné(e).

Nom, prénom: Bradji Wided

N° de carte d'étudiant: 13134028985/2013

Régulièrement inscrit (e) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: **2018/2019**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Chimie**

Spécialité: chimie organique

Intitulé du mémoire:

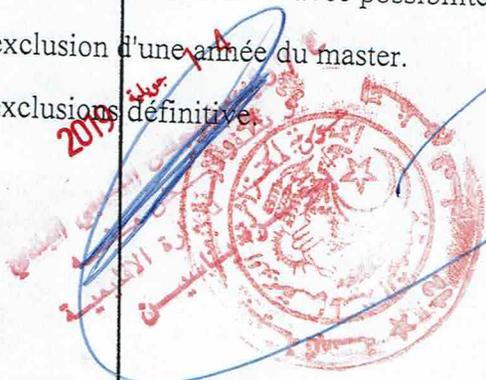
préparation des TTFs Vanille s

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusion définitive.



Fait à Tébessa, le: 06
Signature de l'étudiant (e): Bradji

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents, *AICHA ET MADJID* pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chères sœurs *SABAH ET IMEN* pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A mes chers frères, *HOUSSINE ET MOHAMED* pour leur appui et leur encouragement,

A mon neveu *JOSEF*,

A mes chères amies, *TAKOUA Belghit ET CHAIMA Aouachria*,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Remercîments

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience pour réaliser ce travail.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance au directeur de ce mémoire, *Pr. GOUASMIA Abd El Karim*, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Je le remercie pour la confiance qui a eue en moi en acceptant de diriger e travail avec clair voyance et humanité.

Je voudrai remercier madame *ZITOUNI Amel*, Vous m'avez consacré beaucoup de votre temps...Merci aussi pour m'avoir fait partager votre expérience et culture scientifique, Et du grand honneur qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury. Alors merci.

Je remercie madame *BOUMADJOUTE Meriem* d'avoir accepté d'examiner ce travail, ainsi pour ses conseils et ses orientations tout au long de cette année.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants qui ont contribué à ma formation au cours de mes années universitaires.

Je tiens à remercier, Monsieur HLAIMIA ABDELATIF, Monsieur CHABOUT pour son aide et ces collaborations.

Je tiens à remercier, NACER Mohamed, LOUAFI Okba pour les aider.

Je remercie tous mes amies que j'aime tant : ouahiba azizi, insaf hafnaoui, oumeima baali, megeg bouchra, drrar manar,drid loubna, zina hlaimia, nour abdi, aida hiba, amira nasrallah, marwa hmaidia, lydia, salsabil, et tous mes coupines

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire pour leurs aides et leurs amitiés.

Sommaire

	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
	<i>Résumé</i>	
	<i>Liste des abréviations</i>	
	<i>Liste des figures</i>	
	<i>Liste de schéma</i>	
	<i>Liste des tableaux</i>	
	<i>Introduction général</i>	<i>1</i>
<i>CHAPITRE I : Généralités sur le tétrathiafulvalène et la vanilline</i>		
<i>I</i>	<i>Le tétrathiafulvalène</i>	<i>3</i>
<i>1</i>	<i>Présentation du motif</i>	<i>3</i>
<i>2</i>	<i>Les matériaux organiques cristallins</i>	<i>5</i>
<i>a</i>	<i>Les complexes de Transfer de charge CTC</i>	<i>5</i>
<i>b</i>	<i>Les sels d'ions radicaux SIR</i>	<i>7</i>
<i>c</i>	<i>Les matériaux de coordinations (MC) : DnMm</i>	<i>7</i>
<i>3</i>	<i>Conductivité</i>	<i>9</i>
<i>a</i>	<i>Notion de conductivité</i>	<i>9</i>
<i>b</i>	<i>Evolution de la conductivité avec la température</i>	<i>10</i>
<i>4</i>	<i>Domaine d'application du TTF</i>	<i>11</i>
<i>II</i>	<i>La vanilline</i>	<i>13</i>
<i>1</i>	<i>Origine</i>	<i>13</i>
<i>2</i>	<i>Présentation de la molécule de la vanilline</i>	<i>14</i>
<i>3</i>	<i>Obtention de la vanilline</i>	<i>14</i>
<i>a</i>	<i>Par extraction de l'arome</i>	<i>14</i>

<i>b</i>	<i>Par synthèse chimique</i>	<i>15</i>
<i>4</i>	<i>Effet biologique</i>	<i>16</i>
<i>5</i>	<i>Les bases de Schiff</i>	<i>16</i>
<i>6</i>	<i>Propriétés médicinales de la vanilline et des bases de Schiff</i>	<i>17</i>
<i>a</i>	<i>Propriété anti oxydante</i>	<i>17</i>
<i>b</i>	<i>Propriété antimicrobienne</i>	<i>18</i>
<i>II</i>	<i>Différentes méthodes de préparation du tétrathiafulvalène</i>	<i>20</i>
<i>I</i>	<i>A partir des sels de dithiolium</i>	<i>20</i>
<i>a</i>	<i>Par action d'une base sur un sel de dithiolium</i>	<i>20</i>
<i>b</i>	<i>Par réaction de type Wittig</i>	<i>20</i>
<i>c</i>	<i>Par réaction de type Wittig-Horner</i>	<i>21</i>
<i>d</i>	<i>A partir de 2-oxo, thioxo ou sélénoxo-1,3-dithiole</i>	<i>21</i>
<i>IV</i>	<i>Présentation du travail</i>	<i>22</i>

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des bases de Schiff type tétrathiafulvalènes vanillés

<i>I</i>	<i>Synthèse de Précurseurs</i>	<i>25</i>
<i>1</i>	<i>Synthèse des sels de 1,3-dithiolium</i>	<i>25</i>
<i>2</i>	<i>Synthèse des sels de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium</i>	<i>26</i>
<i>3</i>	<i>Synthèse de 4,5-diméthyl-2-diméthoxyphosphoryl-1,3-dithiole</i>	<i>27</i>
<i>4</i>	<i>Synthèse de 4,5-éthylènedithio-2-thioxo-1,3-dithiole</i>	<i>27</i>
<i>5</i>	<i>Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5-éthylènedithio-2-méthylthio-1,3-dithiolium</i>	<i>28</i>
<i>6</i>	<i>Synthèse de 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-one</i>	<i>29</i>
<i>7</i>	<i>Synthèse de 1,2-diamino-4,5-bis (thiocyanate) benzène</i>	<i>30</i>
<i>8</i>	<i>Synthèse du 1,2-diaminobenzo[d][1,3]dithiole-2-thione</i>	<i>30</i>

<i>II</i>	<i>Synthèse des mono-tétrathiafulvalènes</i>	<i>31</i>
<i>1</i>	<i>Préparation de 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF par couplage croisé des chalcogénones</i>	<i>31</i>
<i>2</i>	<i>Préparation de 4.5-éthylènedithio-4'-nitrophényl-TTF par condensation d'un phosphonium sur un sel de méthylthiolium</i>	<i>32</i>
<i>3</i>	<i>Préparation de 4.5-éthylènedithio-4'-aminophényl-TTF</i>	<i>34</i>
<i>4</i>	<i>Préparation de 4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF par condensation d'un phosphonate sur un sel d'iminium</i>	<i>34</i>
<i>5</i>	<i>Condensation de sels de dithiolium</i>	<i>35</i>
<i>III</i>	<i>Synthèse des tétrathiafulvalènes vanillés</i>	<i>35</i>
<i>IV</i>	<i>Propriétés spectroscopiques</i>	<i>37</i>
<i>1</i>	<i>Tétrathiafulvalènes porteurs d'une fonction amine</i>	<i>37</i>
<i>2</i>	<i>Tétrathiafulvalènes porteurs d'une fonction nitro</i>	<i>39</i>
<i>3</i>	<i>Tétrathiafulvalènes porteurs d'une fonction iminevanillé</i>	<i>41</i>
<i>V</i>	<i>Propriétés électrochimiques</i>	<i>41</i>
<i>1</i>	<i>Généralité sue l'électrochimie</i>	<i>41</i>
<i>2</i>	<i>Résultats et discussions</i>	<i>43</i>
	<i>Conclusion</i>	<i>47</i>

PARTIE EXPERIMENTAL

Liste des abréviations

A : Accepteur

BEDT-TTF : Bis-éthylènedithio-tétrathiafulvalène

BETS : Bis-éthylènetétrasélénafulvalène

EDTM-TTF : Ethylènedithiométhyl-
tétrathiafulvalène

EDTF-TTF : Ethylènedithioformyl-
tétrathiafulvalène

DCNEM-TTF : Dicyanoéthiométhyl-
tétrathiafulvalène

TCNE-TTF : tétracyanoéthio-tétrathiafulvalène

CTC : Complexes de transfert de charge

D : Donneur

DMF : Diméthylformamide

ECS : **Electrode** au calomel saturé

EDT-TTF : Ethylènedithiotétrthiafulvalène

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

éq : équivalent

Hz : Hertz

IR : Infra rouge

K : Kelvin

LDA : Diisopropylamidure de lithium

Me : Méthyle

PF : Point de fusion

Rdt : Rendement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SIR : Sels d'ions radicaux

T_c : Température critique

TCNQ : Tétracyanoquinodiméthane

TMTSF : Tétraméthyltétrasélénafulvalène

TTF : Tétrathiafulvalène

THF : Tétrahydrofurane

DCM : Dechlorométhane

H : Hexane

S : Siemens

ρ : Taux de transfert de charge

σ : Conductivité électrique

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>CHAPITRE I :Généralités sur le tétrathiafulvalène et la vanilline</i>		
<i>1</i>	<i>Les grandes familles de donneurs-π</i>	<i>3</i>
<i>2</i>	<i>Les grandes familles d'accepteurs-π</i>	<i>4</i>
<i>CHAPITRE II :Synthèse et caractérisation des bases de Schiff type tétrathiafulvalènes vanillés</i>		
<i>1</i>	<i>structures chimiques et rendements des différents adduits.</i>	<i>23</i>
<i>2</i>	<i>structures chimiques et rendements des sels de phosphonium.</i>	<i>24</i>
<i>3</i>	<i>structures chimiques et rendements de la thionealkylée</i>	<i>26</i>
<i>4</i>	<i>structures chimiques et rendements de la 1,3-dithiol-2-one</i>	<i>26</i>
<i>5</i>	<i>Caractéristiques des produits issus de la réaction de couplage</i>	<i>28</i>
<i>6</i>	<i>Caractéristiques des produits issus de la réaction de couplage</i>	<i>30-31</i>
<i>7</i>	<i>Caractéristiques des TTFs symétriques</i>	<i>32</i>
<i>8</i>	<i>Caractéristiques des bases de Schiff</i>	<i>33</i>

Liste des schéma

<i>schéma</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
CHAPITRE I :Généralités sur le tétrathiafulvalène et la vanilline		
1	<i>Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF</i>	2
2	<i>Réaction d'oxydation menant au complexe de transfert de charge.</i>	3
3	<i>Réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical</i>	5
4	<i>Domaine d'application du TTF</i>	10
5	<i>la structure topologique de la vanilline</i>	11
6	<i>Synthèse de la vanille à partir de l'eugénol</i>	13
7	<i>Synthèse de la vanille à partir du gaïacol</i>	13
8	<i>Synthèse de la vanille à partir du gaïacol / procédé Rhodia</i>	13
9	<i>Synthèse de base de Schiff</i>	14
10	<i>Dérivés de la vanilline ayant une activité anti-oxydante</i>	15
11	<i>Dérivés de bases de Schiff vanillées</i>	16
12	<i>Condensation de sels de dithiolium</i>	17
13	<i>Structures du CPTTF et CHDMTTF</i>	17
14	<i>Condensation selon réaction de Wittig</i>	18
15	<i>Condensation selon réaction de Wittig-Horner</i>	18
16	<i>Condensation de chalcogénones</i>	19
CHAPITRE II :Synthèse et caractérisation des bases de Schiff type tétrathiafulvalènes vanillés		
1	<i>synthèse multi-étapes des sels de 1,3-dithiolium</i>	22

2	<i>synthèse mono-étape des sels de phosphonium</i>	24
3	<i>synthèse mono-étape des sels de phosphonate</i>	24
4	<i>synthèse mono-étape de la 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione</i>	25
5	<i>synthèse mono-étape de la thionealkylée de type 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione</i>	25
6	<i>conversion de la dithiolthione en dithiolone</i>	26
7	<i>Conversion de l'o-diaminobenzène en dérivé du dithiocyanate</i>	27
8	<i>Synthèse de 1,2-diaminobenzo[d][1,3] dithiole-2-thione</i>	27
9	<i>Couplage entre chalcogènes</i>	28
10	<i>Condensation de type Wittig</i>	30
11	<i>Réaction de réduction</i>	31
12	<i>Condensation Wittig-Horner</i>	32
13	<i>condensation de sels de ditholium</i>	32
14	<i>Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF</i>	39

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
CHAPITRE I :Généralités sur le tétrathiafulvalène et la vanilline		
<i>1</i>	<i>Structure de l'unité TTF et l'unité TCNQ</i>	<i>1</i>
<i>2</i>	<i>Vagues d'oxydation du TTF</i>	<i>2</i>
<i>3</i>	<i>a) Structure cristalline de TTF-TCNQ</i> <i>b) Évolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température</i>	<i>4</i>
<i>4</i>	<i>a) Structure cristalline de (TMTSF)₂ClO₄</i> <i>b) Transition métal supraconducteur</i>	<i>5</i>
<i>5</i>	<i>Structure du matériau hybride [BEDT-TTF]₃[MnCr(C₂O₄)₃] et les deux sous réseaux.</i>	<i>6</i>
<i>6</i>	<i>Structure cristalline du composé-(BETS)₂FeCl₄</i>	<i>7</i>
<i>7</i>	<i>Structure du Co₂(PhCOO)₄(TriMeTTF-CH=CH-py)₂</i>	<i>7</i>
<i>8</i>	<i>Comportement métallique du matériau</i>	<i>8</i>
<i>9</i>	<i>Comportement semi-conducteur du matériau</i>	<i>9</i>
<i>10</i>	<i>Transition métal-isolant</i>	<i>9</i>
<i>11</i>	<i>Modifications structurales sur le cœur TTF</i>	<i>10</i>
<i>12</i>	<i>La gousse de vanille</i>	<i>11</i>
CHAPITRE II :Synthèse et caractérisation des bases de Schiff type tétrathiafulvalènes vanillés		
<i>1</i>	<i>spectroscopie Infra rouge 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF</i>	<i>29</i>
<i>2</i>	<i>spectroscopie Infra rouge 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé</i>	<i>33</i>

3	<i>4.5-diméthyl-4'-aminophényl-TTF</i>	35
4	<i>4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF</i>	35
5	<i>4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF</i>	35
6	<i>Spectres UV-Visible de 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé</i>	35
7	<i>Spectres UV-Visible de 4.4' ou 4.5'-p-nitro-phényl-TTF</i>	36
8	<i>Spectres UV-Visible de 4.5-éthylènedithio-4'-p-nitrophényl-TTF</i>	37
9	<i>Spectres UV-Visible de 4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF</i>	37
10	<i>Spectres UV-Visible Vanilline</i>	38
11	<i>Spectres UV-Visible 4.5-éthylènedithio-4'-p-iminophényl-TTF vanillé</i>	38
12	<i>cellule utilisée pour les mesures électrochimiques (voltammétrie)</i>	39
13	<i>Allure générale d'un voltammogramme de TTF</i>	40
14	<i>Voltamogrammes de 4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF vanillé</i>	41
15	<i>Voltamogrammes de 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé</i>	41
16	<i>Voltamogrammes de 4.5-diméthyl-4'.5'-o-diiminobenzo-TTF vanillé</i>	41

Résumé

La préparation de nouveaux édifices moléculaires possédant des propriétés intéressantes et multiples est un domaine de recherche très actif ces dernières années. Conjointement, les molécules dérivées du tétrathiafulvalène sont modifiables à souhait et sont reconnues pour leur utilisation en tant que ligand électro actif. Ces adduits lorsqu'ils sont aminés se montrent alors particulièrement adaptés pour élaborer des bases de Shift via l'établissement d'une fonction imine. Dans le cadre de ce mémoire, une étude préliminaire a été initiée et consiste en la synthèse de deux bases de Schiff pouvant être mise à profits des propriétés ciblées. Ainsi, l'étude électrochimique a permis de révéler pour ceux-ci une activité redox pour les partenaires : TTF et vanilline. De plus, au travers la spectroscopie UV-visible et IR, l'association de ces deux ligands est vérifiée.

Abstract

The preparation of new molecular structures with interesting and multiple properties is a very active area of research in recent years. At the same time, the molecules derived from tetrathiafulvalene are freely modifiable and are recognized for their use as electroactive ligand. These adducts when they are amine are then particularly suitable for developing Schiff bases via the establishment of an imine function. As part of this paper, a preliminary study was initiated and consists of the synthesis of two Schiff bases that can be used to benefit the targeted properties. Thus, the electrochemical study has revealed for them a redox activity for the partners: TTF and vanillin. Moreover, through UV-visible and IR spectroscopy, the association of these two ligands is verified.

الملخص

يعد تحضير بنية جزيئية جديدة ذات خصائص مثيرة ومتعددة مجالاً نشطاً للغاية للبحث في السنوات الأخيرة وفي الوقت نفسه، يمكن تعديل الجزيئات المشتقة من رباعي الفلفلان المفعول الحيوي بحرية والتعرف على استخدامها كجزيء كهربائي فعال. هذه المركبات تحتوي على وظائف امينية لتطوير قواعد شيفت من خلال انشاء وظيفة امين واستخدامهما للاستفادة من الخصائص المستهدفة، في إطار هذا البحث بدأت دراسة أولية لإنشاء قاعدتي شيفت بين رباعي الفلفلان الاميني والفانيليا. وهكذا كشفت الدراسة الكهرو كيميائية ان المركب الناتج ثنائي الاكسدة والارجاع. بالإضافة الى ذلك اثبتت الاشعة فوق البنفسجية المرئية والاشعة تحت الحمراء الرابطة بين هذين المركبين.

Introduction

Introduction générale

Pour répondre aux défis du futur, la recherche fondamentale apparaît essentielle aux avancées scientifiques et technologiques que ce soit dans le domaine médical, dans le domaine de l'environnement et bien d'autres encore. Dans cette situation, la chimie, et plus particulièrement la construction des assemblages moléculaires originaux, représente un stimulus de l'innovation et une passerelle vers un avenir plus meilleur. En effet, c'est par le biais du phénomène de la synergie, par lequel plusieurs propriétés intrinsèques agissent en commun créant ainsi un effet global, que la préparation de nouvelles briques aux propriétés modulables représente une étude indispensable.

Un constat de tout les jours, nous renseigne qu'une grande partie de la population mondiale souffrira, au cours de sa vie, de maladies liées à l'âge telles que le cancer, les troubles cardiovasculaires et les maladies neuro-dégénératives. L'oxydation est l'une des causes majeures de la plupart de ces troubles. Elle est initiée par la formation des radicaux libres qui brûlent les tissus sains. Ainsi, de nouveaux principes actifs issus de métabolites secondaires provenant de plusieurs plantes, sont constamment testés pour leurs aptitudes à inhiber l'action des radicaux libres.

Des études récentes ont montrées que les effets anti-inflammatoires et anti-oxydants, outre l'activité anticancéreuse, antibactérienne et pouvoir cicatrisant, de la vanilline puissent engager sa capacité à anéantir les radicaux libres.

La molécule du tétrathiafulvalène est connue pour ces propriétés donatrice d'électrons. Et de cet effet, elle pourra jouer un rôle de modulateur efficace du flux électronique dans les édifices structuraux dont elle est partenaire. De même, il peut être intéressant de connaître l'influence mutuelle de la propriété anti oxydant de la vanilline sur le potentiel de conduction du TTF et vice versa.

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité de greffage de la vanilline, via une fonction imine, sur des motifs de tétrathiafulvalène convenablement fonctionnalisés, et delà l'aboutissement à de nouveaux composés soufrés à haute valeur ajoutée (TTFs vanillés).

Dans une première partie nous ferons un point sur l'état des connaissances d'une part, sur le donneur TTF et une de ses propriétés majeures : la conductivité et d'autre part, la vanilline et ses utilités et vertus. Puis nous aborderons nos méthodes et nos résultats obtenus en laboratoire pour réaliser cette idée inédite.

Chapitre I

I-Letétrathiafulvalène

Au cours de ce premier chapitre, nous allons aborder l'histoire, les caractéristiques et les principales applications de la molécule du tétrathiafulvalène (TTF). Aussi, nous donnons un aperçu sur les caractéristiques de la molécule de la vanilline et ses applications en domaine biologique.

1-Présentation du motif de tétrathiafulvalène

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un hétérocycle soufré de formule brute $C_6H_4S_4$ (figure 1). Il peut être nommé différemment selon la nomenclature utilisée : 2-(1,3-dithiol-2-ylidène)-1,3-dithiole ; 2,2'-bi-1,3-dithiole ou 1,4,5,8-tétrahydro-1,4,5,8-tétrathiafulvalène¹. Il existe sous forme de poudre ou des cristaux (aiguilles) de couleur orange avec un point de fusion modéré de 120-123 °C. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans plusieurs solvants comme l'acétonitrile, le chloroforme, l'éthanol et le benzène. Il est stable chimiquement et ne réagit pas avec des acides et les bases, mais il réagit avec l'oxygène de l'air. Il est apte à l'oxydation et forme des complexes de transfert de charge en cédant un ou 2 électrons au puissant oxydant comme le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)² (figure 1).



Figure.1 : Structure de l'unité TTF et l'unité TCNQ

L'intérêt porté au motif (TTF) s'est amplement agrandi depuis le début des années soixante-dix³. En effet, le comportement semi-conducteur observé pour un sel chloré du TTF⁴ ainsi que la conductivité métallique du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ, ont provoqué un engouement considérable. Ces résultats promoteurs ont présenté un défi de grande envergure pour les chimistes afin de synthétiser de nouveaux dérivés du TTF et l'obtention de matériaux organiques conducteurs ou supraconducteurs⁵.

➤ L'importance du TTF réside dans son pouvoir réducteur de façon réversible et séquentielle successivement en espèces cation radical (TTF^{•+}), puis en dication (TTF²⁺) et ce

¹ <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tetrathiafulvalene>

² Ferraris, J. P.; Cowan, D. O., Walatka, V.; Perlstein, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948.

³ F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1970**, 1453.

⁴ F. Wudl, D. Wobschall, E.J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 671.

⁵ J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic Superconductors (including fullerenes)*, Prentice Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.

dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles ($E_1^{1/2} = 0,34$ V et $E_2^{1/2} = 0,78$ V (vs Ag/AgCl, CH₃CN)⁶ (figure2). Ces deux potentiels d'oxydation peuvent être abaissés ou augmentés par l'insertion de substituants respectivement donneurs ou accepteurs sur les positions latérales.

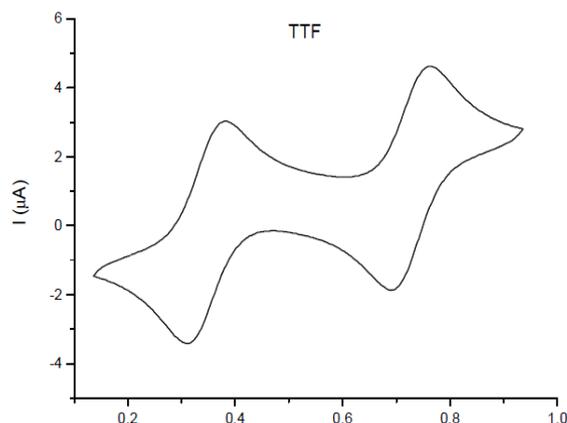


Figure.2 : Vagues d'oxydation du TTF

Les espèces oxydées : radical cation et le dication sont très stable grâce à la formation des hétérocycles 1,3-dithiolium aromatiques⁷ (Schéma 1).

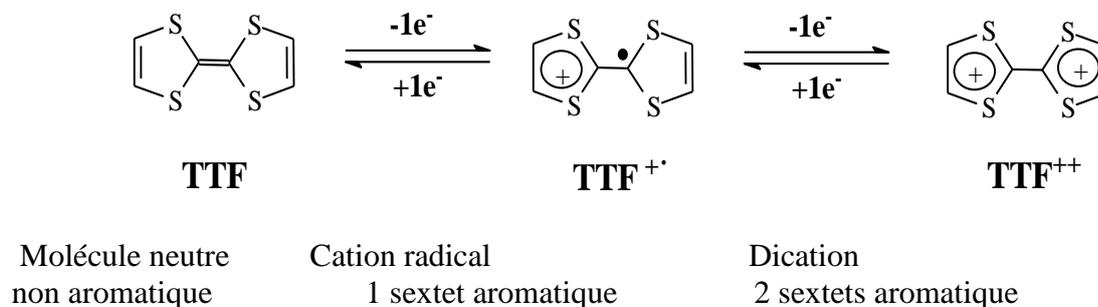


Schéma.1 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF.

Enfin, le TTF est stable sous de nombreuses conditions synthétiques, à l'exception d'un milieu réactionnel fortement acide ou oxydant.

⁶ Les potentiels d'oxydoréduction sont calibrés en s'appuyant sur des références stables selon les rapports suivants : Fc⁺/Fc = + 0,405 V par rapport à l'ECS et + 0,425 V par rapport au couple AgCl/Ag

⁷ A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, M.H. Whangbo, Inorg. Chem., **1990**, 29, 2555.

2-Les matériaux organiques cristallins

Comme les dérivés du tétrathiafulvalène sont facilement oxydables, on peut les convertir en matériaux organiques. En effet, il existe trois grandes familles de matériaux organiques dont celle des complexes de transfert de charge (CTC), les sels d'ions radicaux (SIR) et les matériaux issus des métaux de coordination.

a- Les complexes de transfert de charge CTC : D_nA_m

Ce sont des entités stables, qui sont issus d'un échange électronique entre un donneur (D) riche en électron- π , tel que le TTF, et un accepteur (A) des électron- π tel que le TCNQ.

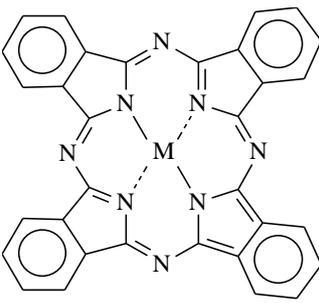
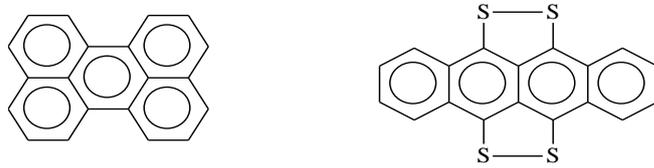
La réaction d'oxydoréduction entre ces deux entités (schéma 2) génère le complexe de transfert de charge.



Schéma.2 : Réaction d'oxydation menant au complexe de transfert de charge.

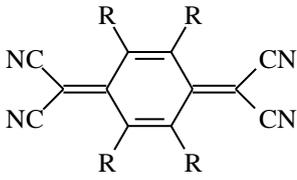
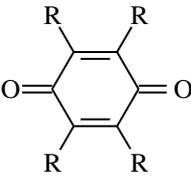
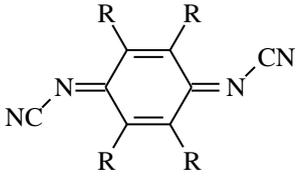
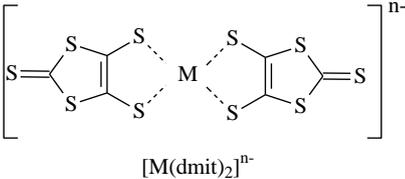
Les principales familles de donneurs et d'accepteurs sont présentées dans les tableaux 1 et 2 :

Tableau 1 : Les grandes familles de donneurs- π ⁸

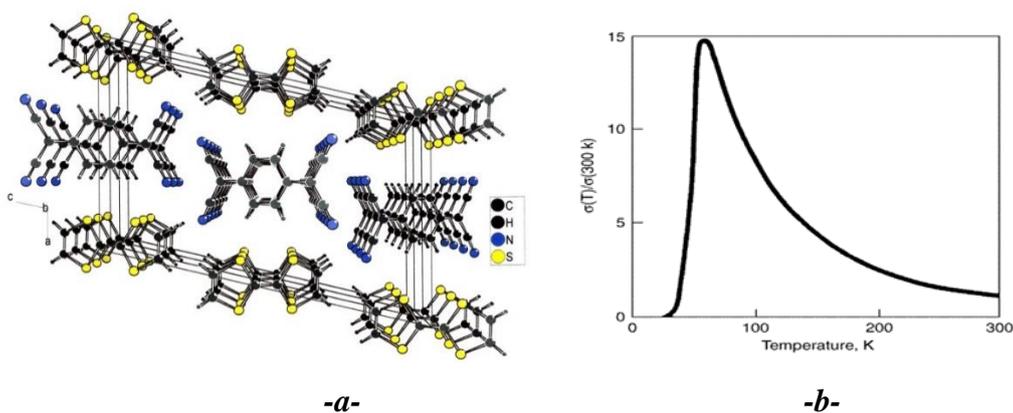
 <p>tétrachalcogénofulvalènebis(chalcogènopyranylidène)</p>	<p>Espèces organométalliques</p>  <p>phthalocyanines</p>
 <p>pérylène</p> <p>tétrathiatétracène</p>	

⁸H.S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, **1990**, *4*, 91

Tableau 2 : Les grandes familles d'accepteurs- π ⁹⁻¹⁰

 <p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) et ses dérivés</p>	 <p>Quinones et ses dérivés</p>
 <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI) et ses dérivés</p>	 <p>Espèces organométalliques de type complexes dithiolènes</p>

L'exemple le plus représentatif pour un complexe de transfert de charge est le TTF-TCNQ (Figure 3) qui présente une conductivité élevée à température ambiante, de l'ordre de 500 S.cm^{-1} , valeur qui augmentait avec la diminution de la température, pour atteindre 10^4 S.cm^{-1} à 60 K, ce comportement étant caractéristique d'un métal¹¹. À noter que dans ce complexe TTF-TCNQ, une transition structurale et électronique (transition de Peierls) a lieu en dessous de 60 K, conduisant à un semi-conducteur.

**Figure.3 :**

a) Structure cristalline de TTF-TCNQ.

⁹A.K. GOUASMIA, thèse de doctorat d'état, académie de Montpellier, Université des Sciences et Technologiques de Languedoc Montpellier (France), **1988**

¹⁰ Nicolas GAUTIER, thèse de doctorat, Université de Nantes, Faculté des Sciences et Techniques, Ecole doctorat de « chimie-biologie », **2000**

¹¹A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, M.H. Whangbo, Inorg. Chem., **1990**, 29, 2555.

b) Évolution de la conductivité du complexe TTF-TCNQ en fonction de la température.

b- Les sels d'ions radicaux (SIR) : D_nX_m

Les SIR sont également des entités stables à l'état solide, ils résultent de l'association d'un donneur d'électron- π tel que le TTF et un contre ion, le plus souvent inorganique qui assure la neutralité électrique du matériau obtenu. Ce type de matériaux peut être obtenu soit par voie chimique par l'action d'un oxydant tel que I_2 , Br_2 ,... soit par une voie électrochimique via une électrocristallisation (Schéma 3).

La réaction d'oxydation conduisant au sel d'ion radical est donnée par l'équation suivante :

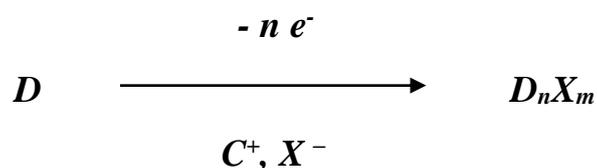


Schéma.3 : Réaction d'oxydation menant au sel d'ion radical.

Les premiers sels d'ions radicaux, obtenus par la méthode d'électro cristallisation, sont les sels de Bechgaard qui présentent un comportement supraconducteur sous une pression de 8kbar à $T_c = 1 \text{ K}^{12}$ pour le $(TMTSF)_2PF_6$ ou sous une pression ambiante à $T_c = 1 \text{ K}^{13}$ pour le $(TMTSF)_2ClO_4$ (Figure 4).

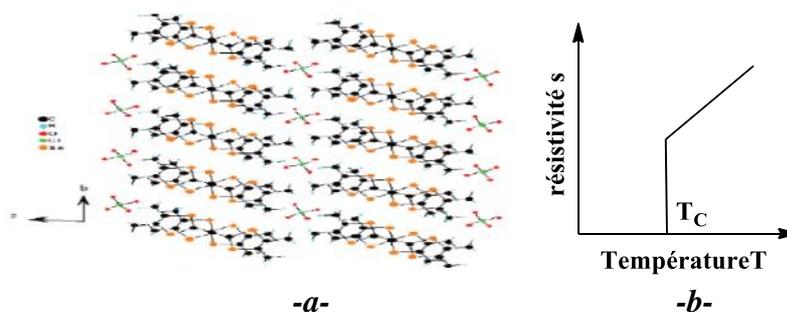


Figure.4 :

a) Structure cristalline de $(TMTSF)_2ClO_4$. b) Transition métal supraconducteur.

c- Les matériaux de coordinations (MC) : D_nM_m

La conception de ces nouveaux matériaux repose sur l'idée d'incorporer dans le même solide TTF, des groupes chimiques pouvant améliorer les propriétés physiques telles que le

¹² (a) K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* 1980, 33, 1119; (b) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* 1980, 41, L95.

¹³ K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rinsdorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 2440.

magnétisme et la conductivité électrique en cherchant à établir un couplage magnétique entre les électrons π de conduction et les spins localisés électrons-d. Le premier complexe vit le jour en 1992¹⁴, avec la synthèse du premier conducteur moléculaire incorporant des ions paramagnétiques et montrant un état métallique stable : (BEDT-TTF)₃CuCl₄.H₂O. (Figure 5)¹⁵.

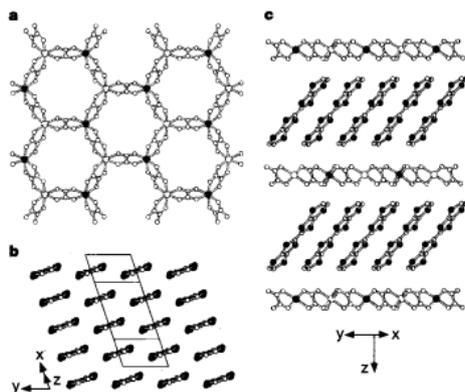


Figure.5 :

Structure du matériau hybride [BEDT-TTF]₃[MnCr(C₂O₄)₃] et les deux sous réseaux.

(a) Vue des couches bimétalliques de [MnCr(C₂O₄)₃]⁻.

(b) Structure de la couche organique (BEDT-TTF).

(c) Représentation de la structure cristalline du matériau le long de l'axe c

Cette découverte a mobilisé les chimistes, les physiciens et les théoriciens pour élaborer de nouvelles structures apparentées et plus performantes. En effet, des efforts considérables ont conduits l'équipe de H. Kobayashi en 1996¹⁶, à préparer le λ -(BETS)₂FeCl₄, considéré comme le premier exemple réel d'interaction entre les électrons de conduction du donneur BETS et les spins localisés des anions [FeCl₄]⁻ (Figure 6). Ce sel subit à 8 K une transition métal-isolant tandis que son analogue isostructural λ -(BETS)₂GaCl₄, subit à la même température une transition métal-supraconducteur.

¹⁴ P. Day, M. Kurmoo, T. Mallah, I.R. Marsden, R.H. Friend, F.L. Pratt, W. Hayes, D. Chasseau, J. Gautier, G. Bravic, L. Ducasse, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10722.

¹⁵ E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, *408* (23) 447-449.

¹⁶ H. Kobayashi, H.H. Tomia, T. Naito, A. Kobayashi, F. Sakai, T. Watanabe, P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 368.

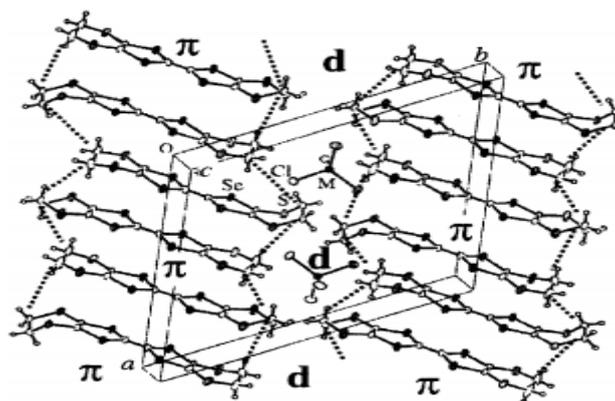


Figure.6 : Structure cristalline du composé-(BETS)₂FeCl₄

Dans le même cadre, Nora Benbellat a synthésé un complexe hybride : $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, qui a montré un effet magnétique.

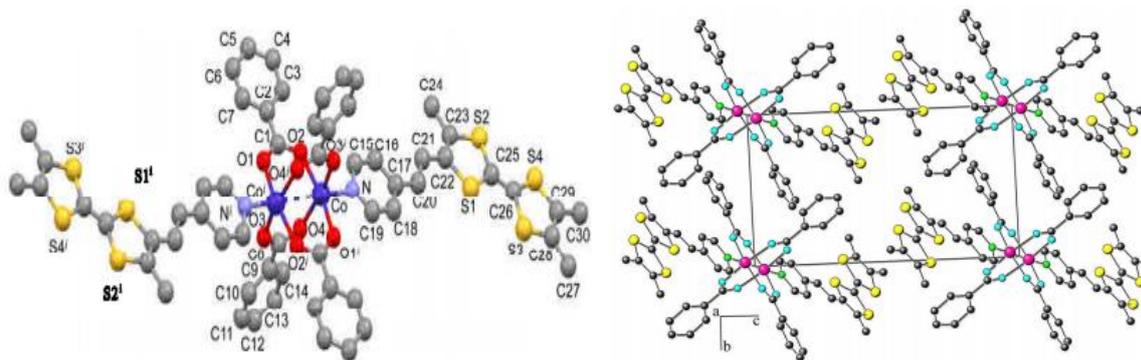


Figure.7 : Structure du $\text{Co}_2(\text{PhCOO})_4(\text{TriMeTTF-CH=CH-py})_2$

3-Conductivité

Les matériaux organiques peuvent présenter plusieurs propriétés physique : électrique, optique, magnétique, etc.... Dans ce mémoire nous mettrons l'accent que sur la propriété électrique, qui est d'ailleurs, la plus importante et la plus étudiée.

a-Notion de conductivité

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. On peut classer les différents matériaux selon leur valeur de conductivité à température ambiante, dans un des trois domaines suivants :

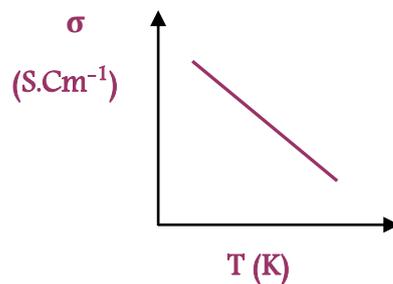
- Les matériaux conducteurs : $1 < \sigma < 10^6$ (S.cm⁻¹) : Ce sont les métaux comme le cuivre (Cu), le mercure (Hg), les métaux précieux,...
- Les matériaux semi-conducteurs : $10^{-5} < \sigma < 1$ (S.cm⁻¹) : les exemples les plus connus sont le silicium (Si), le germanium (Gr),...
- Enfin, les matériaux isolants : $\sigma < 10^{-5}$ (S.cm⁻¹) : Par exemple, le soufre (S), téflon,...

b-Evolution de la conductivité avec la température

La conductivité électrique mesurée à température ambiante est insuffisante pour caractériser un matériau sur le plan électrique. Une autre notion importante concerne en effet l'évolution de sa conductivité avec la température¹⁷. Généralement trois cas peuvent être observés :

➤ Le comportement métallique :

La conductivité (σ) augmente par l'abaissement de la température. Dans ce cas le matériau présente un comportement métallique par analogie avec les métaux comme le cuivre.



$$\sigma = a/T \quad ; \quad a = \text{cte}$$

Figure.8 : Comportement métallique du matériau

➤ Le comportement semi-conducteur :

Le composé, dans ce cas, voit sa conductivité (σ) croître en augmentant la température, selon l'expression suivante : $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / KT)$ avec K : la constante de Boltzmann et E_a : l'énergie d'activation, et le matériau présente alors un caractère semi-conducteur.

¹⁷ J. S. Miller, Annals New-York Academy of Sciences, 1987, 313, 25.

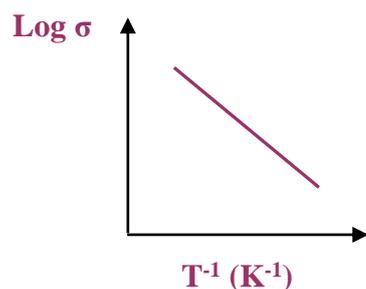


Figure.9 : Comportement semi-conducteur du matériau.

➤ **Le comportement supra-conducteur :**

Il faut signaler que certains matériaux en abaissant la température, ne suivent pas une loi de croissance régulière. Leur résistivité devient brusquement nulle à partir d'une température T_c appelée température critique. Le matériau présente alors l'état supraconducteur.

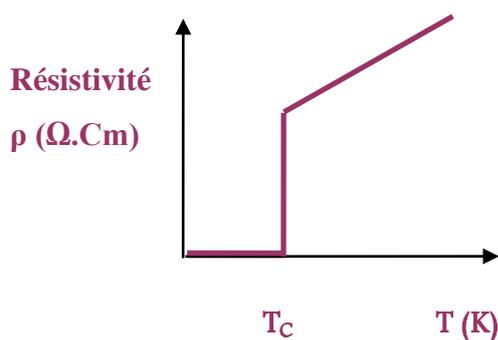


Figure.10 : Transition métal-isolant

4- Domaines d'application du TTF :

L'ingénierie moléculaire autour de ce motif a mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales du TTF, ce qui a permis l'obtention de matériaux à propriétés électroniques spécifiques. La figure 9 récapitule l'ensemble des modifications réalisées sur le cœur TTF¹⁸⁻²³.

¹⁸ J. Becher, J. Lau, P. Mork, *Electronic Materials: the oligomer approach*, K. Müllen, G. Wegner, Wiley VCH, **1998**, 198.

¹⁹ M.R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 589.

²⁰ M.B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, *29*, 153.

²¹ J.L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1372.

²² P. Batail, (Ed.), *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, issue 11, Volume Thématique Molecular Conductors.

²³ J. Yamada, T. Sugimoto, (Eds) *TTF Chemistry. Fundamentals and applications of tetrathiafulvalene*, SpringerVerlag, **2004**.

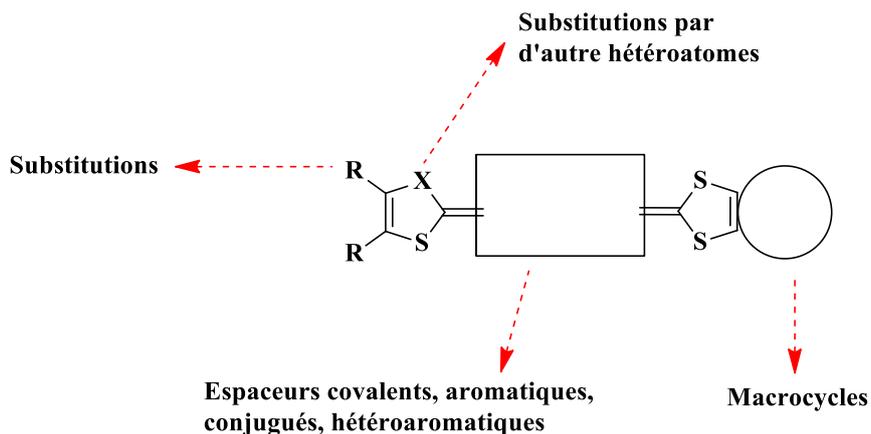


Figure.11 : Modifications structurales sur le cœur TTF.

Quelques-unes des applications présentées sur le schéma suivant²⁴ :

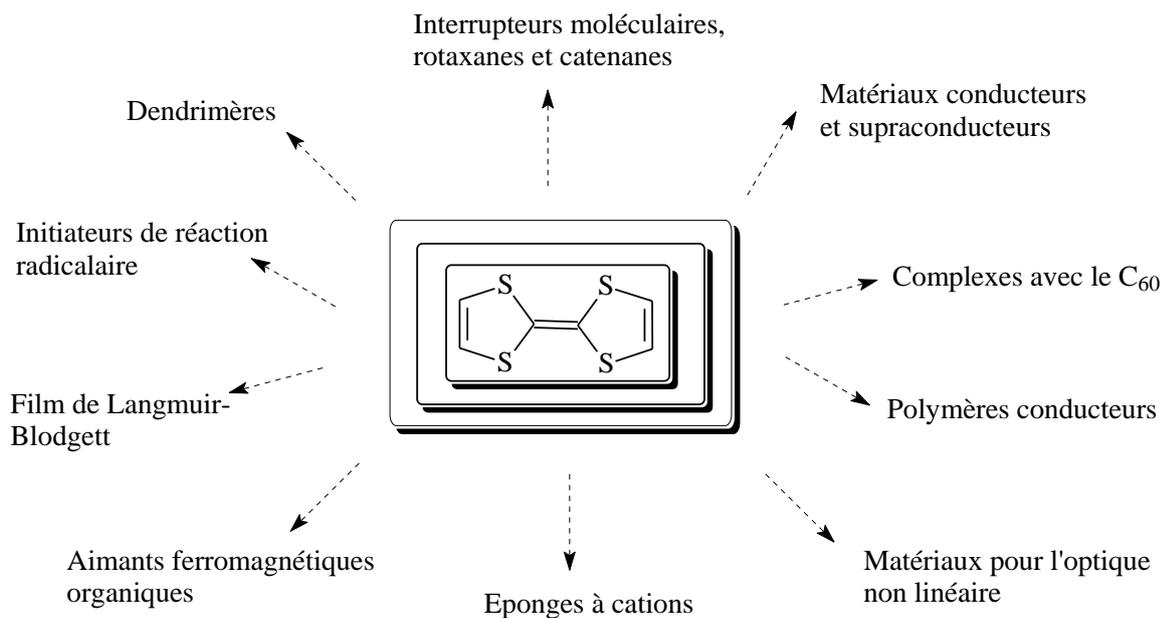


Schéma.4 : Domaines d'application du TTF

²⁴ C. Carcel, Thèse de doctorat, Univ. Montpellier II, 2001, page 5.

II- La vanilline

1-Origin

La vanille est la gousse d'une orchidée grimpante qui peut mesurer plusieurs mètres de long. Son parfum voluptueux et sucré évoque le voyage, la détente et la chaleur. Cette substance aromatisant naturelle est découverte en 1520, lors de la conquête du Mexique par les espagnols ; elle provient de matières premières végétales : les gousses de vanille.

La vanille est très chère à produire et à préparer, mais la vanilline (*moléculesynthétique de nature identique*) peut être fabriquée à faible coût par divers procédés. C'est ainsi que la production industrielle de la vanilline et son utilisation dans l'alimentation et les parfums sont devenus bien plus importants que la production et l'usage de la vanille naturelle.

Il est impossible de reconnaître en isolant la vanilline si elle est d'origine naturelle ou synthétique. La différence de qualité provient de la complexité et de la richesse de l'arôme naturel de vanille qui contient de nombreux autres composants, alors que la vanilline obtenue par synthèse est chimiquement pure²⁵.



Figure.12 : La gousse de vanille

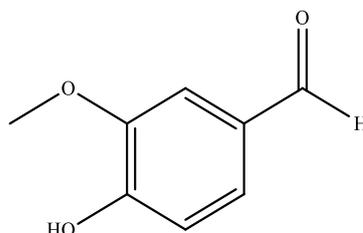


Schéma.5 : la structure topologique de la vanilline

²⁵La vanilline : dualité synthétique-naturel, travaux d'initiative personnelle, M. Traore, 2006

2-Présentation de la molécule de la vanilline

La vanilline est un composé organique de formule brute $C_8H_8O_3$, avec une masse moléculaire de $152,15 \text{ g.mol}^{-1}$ et peut prendre diverses appellations : 3-Méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, 2-Méthoxy-4-Formylphenol et 4-Formyl-2-Méthoxyphenol. Elle se présente sous la forme de cristaux blancs sensibles à l'humidité et la lumière et doit être conservée dans un endroit sec et sombre. Sa solubilité dans l'eau est faible ($1\text{g}/100\text{ml}$), par contre elle est grande dans l'acétate d'éthyle et dans l'éthanol. Elle est très volatile, sa pression de vapeur saturante est élevée.

L'arôme de vanille n'a aucun pouvoir nutritif, sa seule fonction caractéristique est son pouvoir odorant. Quand nous flairons un produit alimentaire qui contient l'arôme de vanille, nous aspirons une portion d'air qui environne le produit. Celle-ci est chargée en composés odorants. La perception recueillie par l'épithélium est l'odeur. Quand nous ingérons un produit, la perception sur l'épithélium est différente, c'est l'arôme. Cette différence est due à la distinction de composition de la phase gazeuse dans la cavité buccale et celle de l'air environnant.

3-Obtention de la vanilline

a- Par extraction de l'arome

✓ Fertilisation de la gousse de vanille

Au moment de la récolte, les gousses de vanille n'ont aucun parfum car elles sont naturellement stériles. Une fertilisation manuelle est nécessaire afin de permettre la libération d'une enzyme qui va séparer le glucose de la vanilline et enfin donner son pouvoir odorant à la gousse. Cette opération passe par trois étapes :

- **L'échaudage** : les gousses sont inondées dans un récipient d'eau à 65° pendant 3 minutes, afin d'arrêter l'activité cellulaire pour éviter le pourrissement des gousses. Cette opération ne détruit pas les enzymes qui vont assurer la production de la vanilline.
- **L'étuvage**, c'est le séchage, l'égouttage et la disposition au soleil dans des caissons en bois qui vont provoquer la perte de l'humidité des gousses.
- **L'affinage** : les gousses sont stockées dans des malles de bois où le parfum de la vanille s'affirme et devient de plus en plus subtil.

✓ Utilisation du solvant

Elle a été extraite pour la première fois à l'état pur par le chimiste Théodore Nicolas Gobley par macération de la vanille dans l'alcool à 85° , suivie d'une extraction à l'éther. Pour

extraire les molécules aromatiques, les gousses, qui contiennent de 1,5 à 2,5% de vanilline, sont coupées finement et dispersées dans un solvant tel l'acétate d'éthyle ou l'éthanol. L'arôme est obtenu par évaporation du solvant. En général, il faut un kilogramme de vanille verte pour faire 250 grammes de vanille sèche. Les besoins mondiaux en vanilline s'élève à 8 000 tonnes par an alors que la production de la vanilline par extraction n'en fournit que 2 000 tonnes, d'où la nécessité d'un autre moyen de production.

b-Par synthèse chimique

La vanilline a été identifiée en 1816 par Bucholtz et sa structure a été déterminée par Tiemann et Haarman en 1874. Historiquement la vanille a été synthétisée à partir de deux matières végétales différentes.

✓ Synthèse historique à partir de l'eugénol

C'est Erlenmeyer en 1876 qu'il l'a synthétisa pour la première fois à partir de l'eugénol : extrait de clous de girofles. Il s'agit donc d'hémisynthèses : synthèses réalisées à partir de composés naturels possédant déjà une partie de la molécule visée. Il faut mentionner que l'extraction naturelle de l'eugénol étant plus rentable que l'extraction du gaiacol.

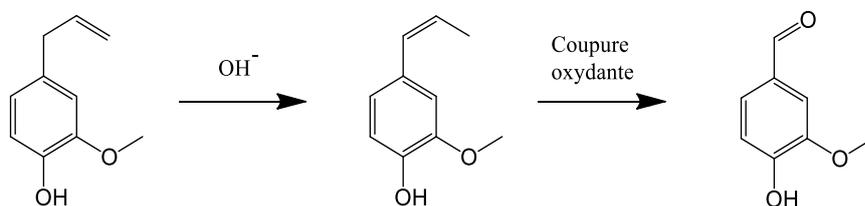


Schéma.6 : Synthèse de la vanille à partir de l'eugénol

✓ Synthèse industrielle à partir du gaiacol

C'est une préparation inventée par Reimer à partir de gaiacol : extrait de goudrons de hêtres. Elle est actuellement utilisée dans l'industrie par la société Rhodia. Elle passe par deux étapes : la substitution du cycle aromatique et la réaction de Williamson.

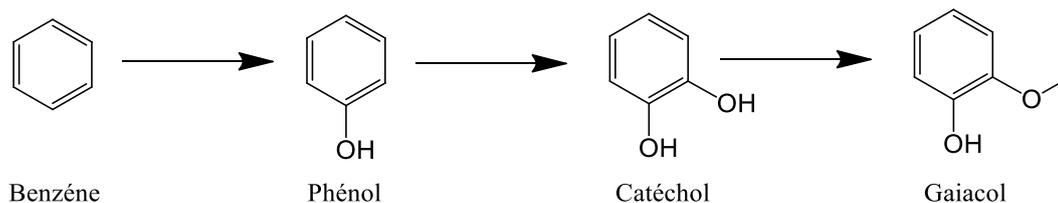


Schéma.7 : Synthèse de gaiacol

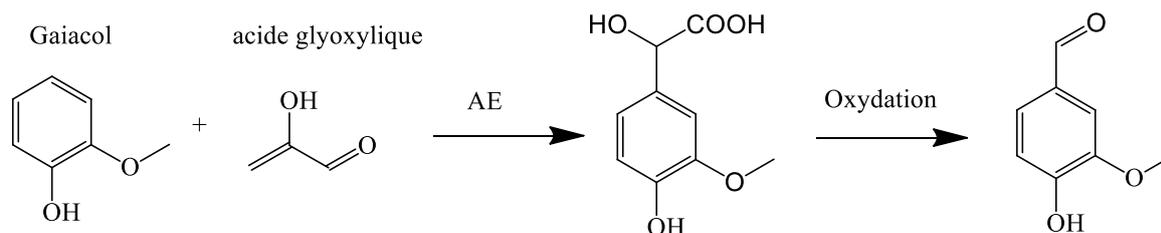


Schéma.8 : Synthèse de la vanille à partir du **gaiacol** / procédé Rhodia

4-Effet biologique

Elle a une **action stimulante sur le système nerveux** : elle agit sur la fatigue cérébrale ; améliore la mémoire et la concentration ; favorise le sommeil ; calme et apaise. Son action sur l'organisme consiste à : la lutte contre la fatigue physique ; apaise les douleurs chroniques ; soigne les infections fongiques ; calme les spasmes abdominaux, et les maux de ventre ; augmente la sécrétion de la bile et contribue à neutraliser les radicaux libres de l'organisme ce qui lui confère un rôle d'anti-oxydant.

La vanilline est l'arôme le plus utilisé dans le monde, elle est utilisée dans l'art culinaire pour ses propriétés aromatisants. Elle parfume des pâtisseries, des chocolats, du thé, des glaces, des liqueurs et des parfums. Outre ces applications potentielles, l'industrie alimentaire utilise le butylhydroxytoluène (BHT) et la butylhydroxyaniline (BHA) et aussi l'éthylvanilline comme antioxydants pour prolonger la durée de conservation des aliments²⁶⁻²⁷.

5-Les bases de Schiff

Les bases de Schiff se sont de composés de type $[R_1R_2C=NR_3]$, elles ont été réalisées en 1864 par Schiff. La méthode classique de synthèse des imines consiste à mélanger des quantités équimolaires d'aldéhyde ou de cétone avec les amines primaires. La réaction de formation d'imine étant réversible, il était généralement conseillé d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction par distillation ou à l'aide d'un solvant formant un azéotrope. Avec les cétones, en particulier les aromatiques, des températures plus élevées, des temps de réaction plus longs et un catalyseur sont généralement nécessaires, en plus de l'élimination de l'eau

²⁶ Bienfaits de la vanilline, alimentation

²⁷ P.J. Spillman, A. P. Pollnitz, D. Liacopoulos, G. K. Skouroumounis, M. A. Sefton, Accumulation of vanillin during barrel-aging of white, red, and model wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45 (1997) 2584-2589.; ref. D.J. Fitzgerald, M. Stratford, M.J Gasson, A. Narbad, Structure-Function Analysis of the Vanillin Molecule and Its Antifungal Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 1769-1775.

lors de sa formation. Parmi les catalyseurs ont été utilisés dans la synthèse comme acide protonique, BF_3 , ZnCl_2 et POCl_3 ²⁸.



Schéma.9 : Synthèse de base de Schiff

6-Propriétés médicinales de la vanilline et des bases de Schiff

Les composés vanillés et les bases de Schiff dérivées de la vanilline représentent, aujourd'hui, une importante classe de composés non seulement en chimie médicale, mais également en chimie de synthèse organique.

a-Propriété anti oxydante

Il a été démontré par plusieurs travaux scientifiques qu'il existe un lien étroit entre le stress oxydatif (déséquilibre entre les radicaux libres et les antioxydants) et les maladies liées à l'âge telles que le cancer, les troubles cardiovasculaires et les maladies neuro-dégénératives. Ces maladies sont devenues de plus en plus fréquentes avec le vieillissement de la population mondiale.

A partir de ce constat, les antioxydants sont devenus, aujourd'hui, un terrain propice d'intenses recherches en raison de leurs effets bénéfiques sur la santé humaine. Les molécules naturelles telles que les polyphénols, les flavonoïdes, la vanilline et autres, sont bien connus pour leurs propriétés anti-oxydantes vis-à-vis des dommages causés par les radicaux libres.

La molécule de la vanilline, de par sa structure chimique particulière, peut devenir un socle de voltige pour le développement de nouveaux systèmes antioxydants. Ainsi, M. Scipioni et al. ont montré qu'un certain nombre de nouvelles molécules vanillées, issues de la réaction d'amination réductrice entre la vanilline et plusieurs types d'amines, ont donné d'excellentes propriétés anti oxydantes²⁹.

²⁸R.B.Moffet and W.M.Hoehn, *J.Amer.Chem.Soc.*, **1947**, 69, 1792.

²⁹ Novel vanillin derivatives: Synthesis, anti-oxidant, DNA and cellular protection properties, M. Scipioni, G. Kay, I. Megson, P. Thoo Lin, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2017**

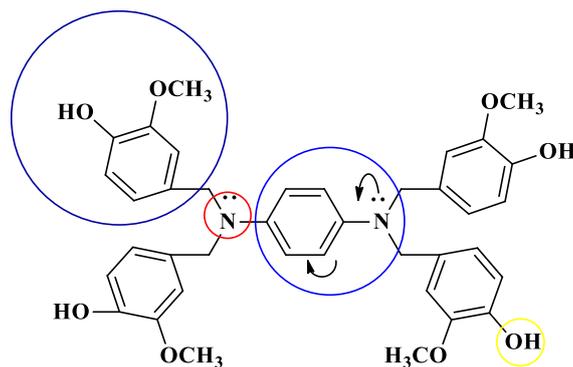


Schéma.10 : Dérivés de la vanilline ayant une activité anti-oxydante

b-Propriété antimicrobienne

Les bases de Schiff sont devenues importantes en raison de leur application dans de nombreuses activités pharmacologiques telles que les propriétés antibactériennes, antifongiques, antitumorales et antipyrétiques³⁰.

Récemment, une série de bases de Schiff substituées à la vanilline ont été synthétisées en utilisant de la vanilline et diverses amines aromatiques en présence d'un catalyseur basique, la triéthylamine. L'étude antibactérienne a révélé que ces nouveaux composés présentaient une excellente activité contre les bactéries à Gram positif (*Bacillus subtilis* et *Staphylococcus aureus*) et Gram négatif (*Pseudomonas aeruginosa* et *Klebsiella pneumoniae*).

³⁰ Designing New Vanillin Schiff Bases and their Antibacterial Studies, SrideviChigurupati, Faculty of Pharmacy, AIMST University, Malaysia, Journal of Medical and Bioengineering Vol. 4, No. 5, 2015]

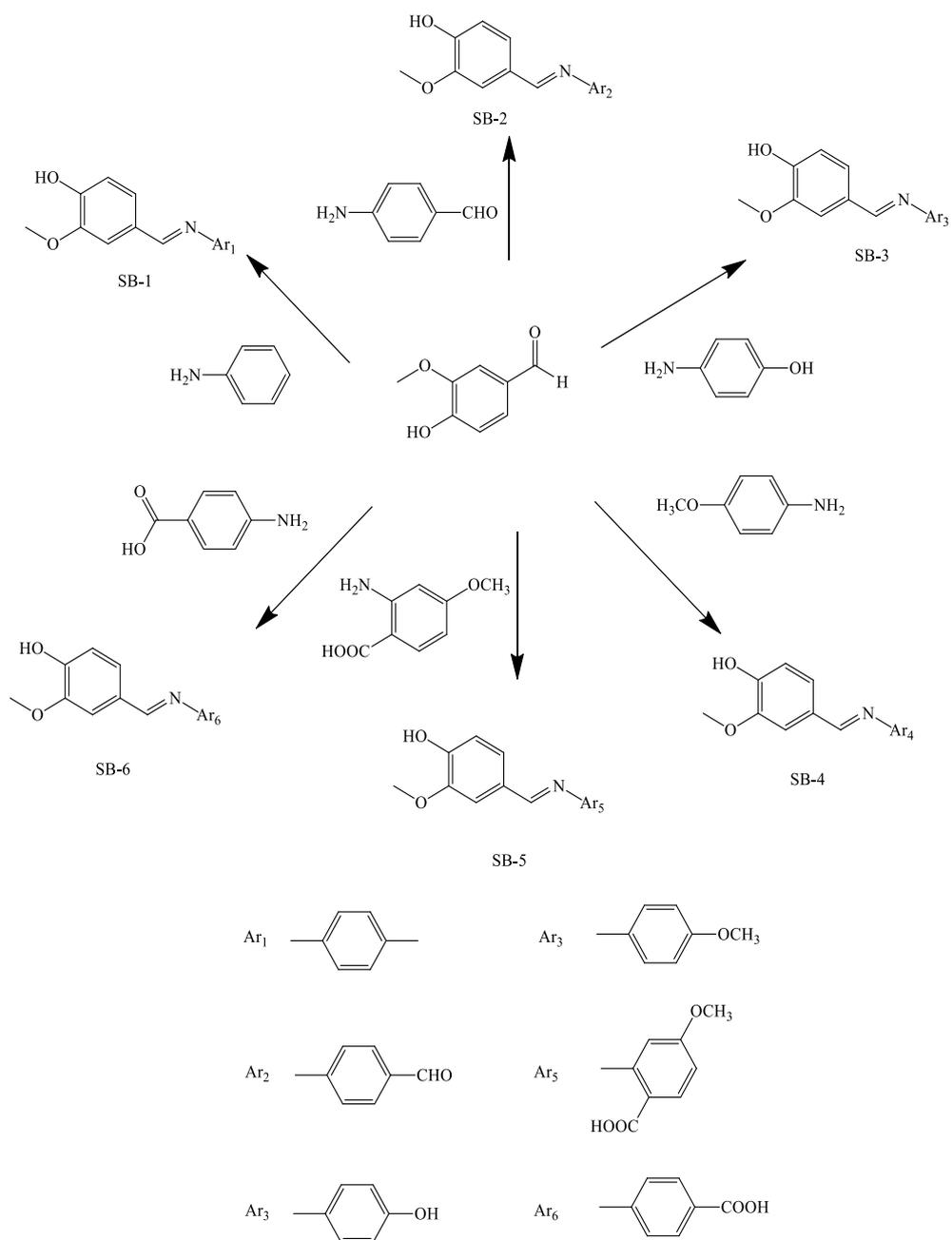


Schéma.11 : Dérivés de bases de Schiff vanillées

III-Différentes méthodes de préparation du tétrathiafulvalène

Parmi les nombreuses stratégies de synthèse du TTF décrite dans la littérature, nous pouvons citer quatre grandes méthodes utilisées pour accéder à ces molécules donneuses d'électron.

A partir des sels de dithiolium :

a- Par action d'une base sur un sel de dithiolium :

Il s'agit dans ce cas de condenser deux sels de dithiolium, en éliminant un proton dans la dernière étape par l'action d'une base (le plus souvent la triéthylamine Et_3N).

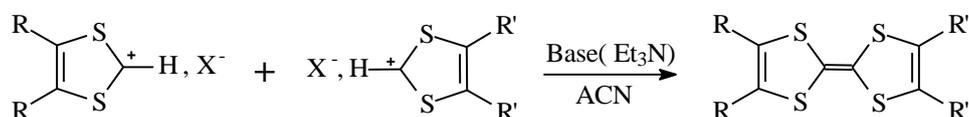


Schéma.12:condensation de sels de dithiolium

Plusieurs produits ont pu être ainsi synthétisés. Citons le diméthyltétrathiafulvalène: DMTTF isolé par F.Wudl³¹; le cyclopentyltétrathiafulvalène: CPTTF³², le cyclohexyldiméthyltétrathiafulvalène : CHDMTTF³³.

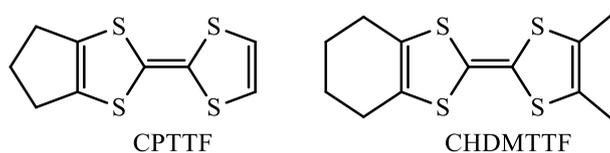


Schéma.13 :Structures du CPTTF et CHDMTTF

b- Par réaction de type Wittig :

Cette voie consiste à condenser un sel dithiolium et un ylure provenant d'un sel de phosphonium³⁴⁻³⁵⁻³⁶. L'intermédiaire résultant est traité par un agent basique pour conduire au TTF dissymétrique comme le montre le schéma ci-après

³¹ F. Wudl, A. A. Kruger, M. L. Kaplan, R. S. Hutton, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 768.

³² C. Galaine, thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier II, Sciences et technique du Languedoc, **1982**.

³³ E. A. Manhal, Thèse de troisième cycle, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, **1985**.

³⁴ - C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 369.

³⁵ - J.M. Fabre, L. Giral, A. K. Gouasmia, H. J. Cristau, Y. Ribeill, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1987**, *5*, 823-826.

³⁶ - L. Kaboub, J. P. Legros, B. Donnadiou, A. K. Gouasmia, L. Boudiba, J. M. Fabre, *J. Mater Chem*, **2004**, *13*, 1-6

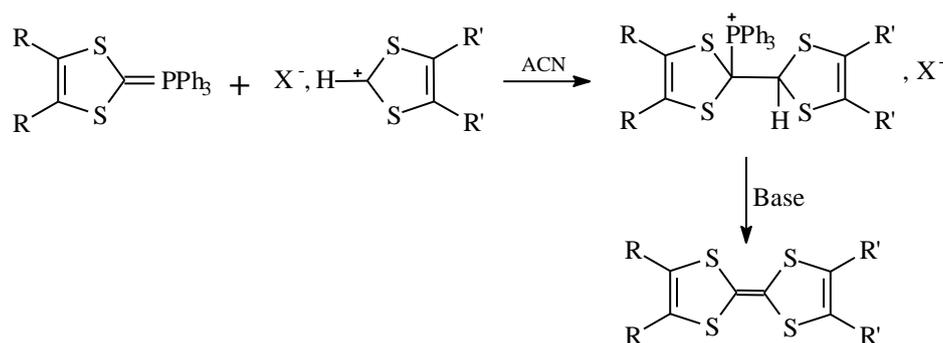


Schéma.14 : Condensation selon réaction de type Wittig.

c- Par réaction de type Wittig-Horner:

Cette méthode est plus sélective que les deux précédentes car elle permet d'accéder au composé dissymétrique seul. Elle consiste à faire réagir un sel d'iminium sur un phosphonate conduisant à un intermédiaire neutre³⁷⁻³⁸, qui par la suite mène au produit cible par acidification. Cette séquence réactionnelle est illustrée sur le schéma ci-dessous,

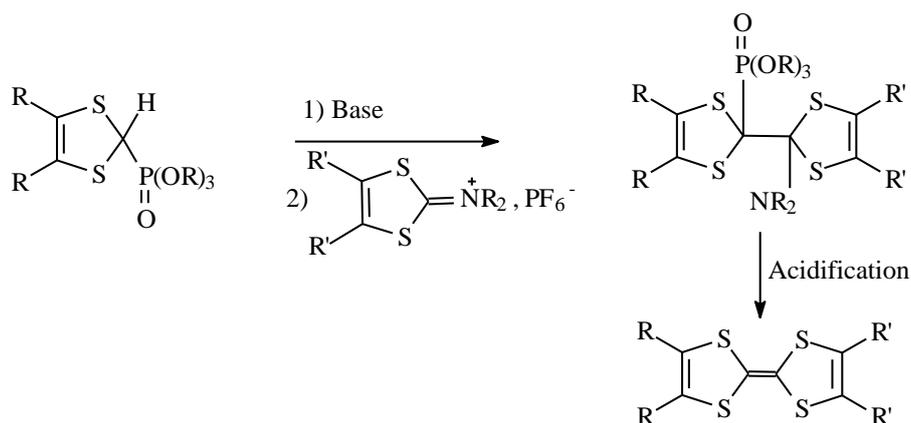


Schéma.15 : Condensation selon réaction de type Wittig-Horner.

d- A partir de 2-oxo, thioxo ou sélénoxo-1,3-dithiole :

C'est la méthode de couplage croisé la plus utilisée. Elle consiste à faire condenser deux espèces chalcogénées différentes : la 2-one³⁹⁻⁴⁰, 2-thione⁴¹⁻⁴² ou 2-sélénone⁴³⁻⁴⁴-1,3-

³⁷ -K. Lerstrup, I. Johannsem, M. Jorgensen, *Synth. Metals*, **1988**, 27, B9.

³⁸ -G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neiland sand, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1355.

³⁹ -R. R. Schumaker, V. Y. Lee, E. M. Engler, *J. Phys. Collog.*, **1983**, 44, C3 1139.

⁴⁰ -P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amiell, G. Kerver, E. Torreilles, *J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsen, K. Bechgaard, J. Phys. Lett*, **1997**, 38, 1233.

⁴¹ -C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 2855.

⁴² -H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 1412.

⁴³ -P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amiell, G. Kerver, E. Torreilles, *J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsem, K. Bechgaard, J. Phys. Lett.*, **1997**, 38, 1233.

dithiole (ou 1,3-disélenole) par l'intermédiaire d'un dérivé de phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle $P(OMe)_3$ ou le phosphine triphényle (PPh_3) , pour conduire avec des rendements variables, à un mélange de TTF tétrahétérofulvalènes correspondants. Cette séquence peut être représenté par le schéma suivant :

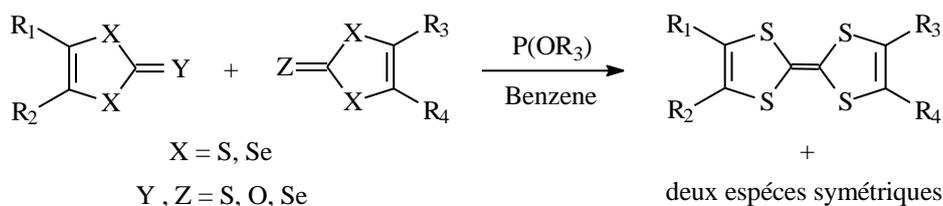


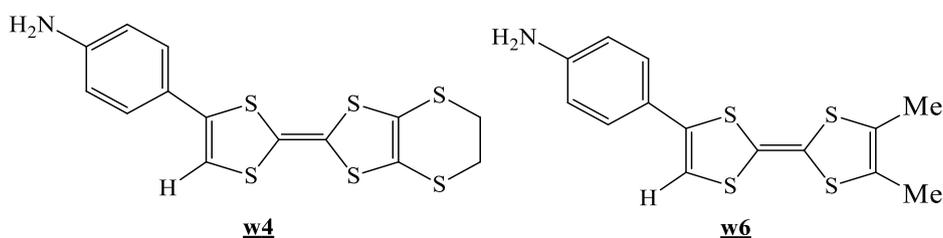
Schéma.16 : condensation de chalcogénonnes.

IV-Présentation du travail

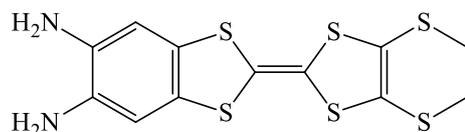
Comme nous l'avons déjà vu, il existe une parfaite corrélation entre l'arrangement du motif TTF et les propriétés électriques. Aussi, la relation est bien établie entre les structures vanillées et les propriétés biologiques. Il en résulte de ce constat que le principal objectif de ce travail vise en premier lieu à préparer une nouvelle brique structurale binaire faisant la jonction entre la molécule du TTF, judicieusement fonctionnalisée, et la molécule de la vanilline via une fonction imine. Notre deuxième but, *espéré* mais malheureusement *hypothéqué*, était l'étude des propriétés électriques et antioxydants de ce nouvel assemblage.

Dans cette optique, nous avons orienté notre contribution vers la synthèse :

-d'une série de trois donneurs dissymétriques :

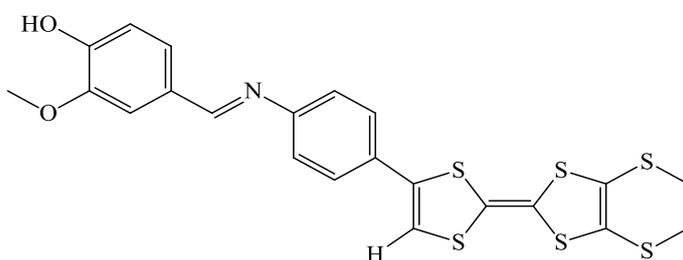
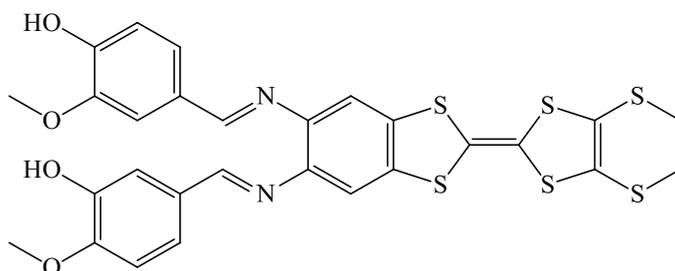


⁴⁴ -J. H. Perlstein, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1977**, *16*, 519.

**w7**

Ces molécules impliquent la substitution des atomes d'hydrogène du TTF parent par des groupements attracteurs d'électron : nitrophényle, aminophényle, diaminobenzène et ethylènedithio et d'autre part par des groupements méthyles donateurs d'électron.

-Et une nouvelle collection de nouvelle base Schiff

**G1****G3**

Ces deux édifices, incorporent le motif vanilline via une fonction imine.

Nous allons maintenant développer dans le chapitre deux la synthèse de chacun des composés des séries sélectionnées et effectuons l'étude spectroscopique et électrochimique.

Chapitre II

Parmi les différentes stratégies de synthèse du TTF décrite précédemment, nous avons choisi les méthodes les plus appropriées, pour notre cas, pour la préparation des molécules cibles. Pour cela, nous avons procédé à la préparation des différents adduits nécessaires à l'élaboration des édifices moléculaires retenus.

I- Synthèse de Précurseurs :

1-Synthèse des sels de 1,3-dithiolium :

Les sels de dithiolium **4** différemment disubstitués sont obtenus en quatre étapes selon la séquence réactionnelle décrite au schéma 1 :

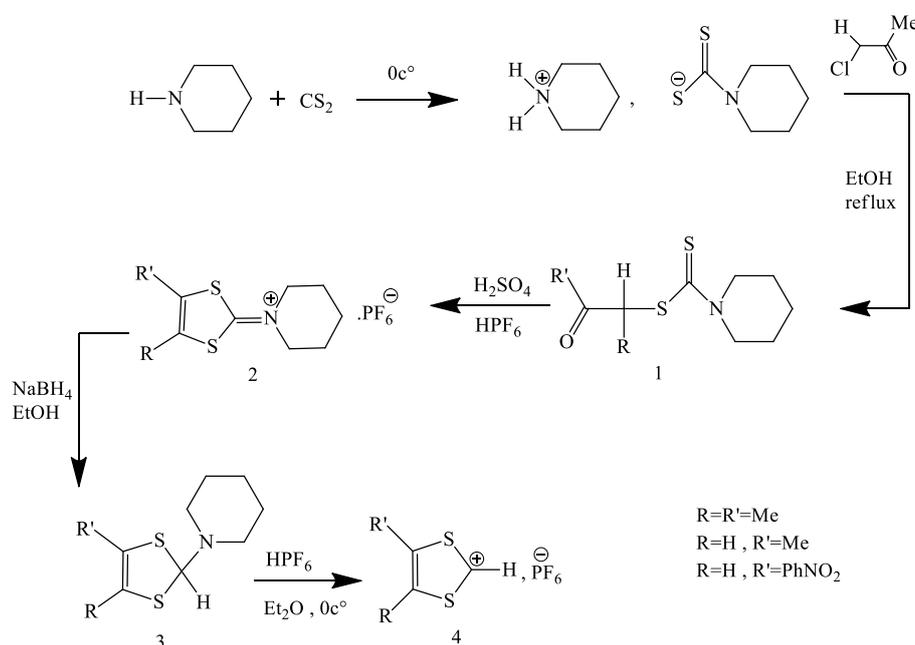


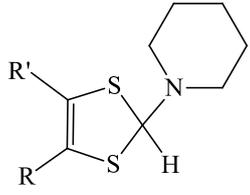
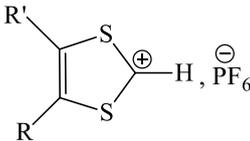
Schéma.1 : synthèse multi-étapes des sels de 1,3-dithiolium

- ✓ La première étape, consiste à faire réagir le disulfure de carbone sur la pipéridine à 0°C qui conduit à la formation du pipéridinodithiocarbamate de pipéridinium, ce dernier en contact avec la chloroacétone en milieu éthanolique à reflux donne le pipéridinodithiocarbamate : **1**
- ✓ Dans la deuxième étape, le composé **1** est cyclisé par l'acide sulfurique concentré à température ambiante pour donner l'hydrogénosulfate. Ce dernier est transformé en hexafluorophosphate de pipéridinium **2** par addition de l'acide hexafluorophosphorique.

- ✓ Dans la troisième étape, le composé **2**, qui est disponible suite à sa préparation par les membres du laboratoire, que nous les remercions, a été réduit par le borohydrure de sodium dans l'éthanol à 0°C. Le 2-pipéridino-4-méthyl 1,3-dithiole **3** est ensuite isolé sous forme d'huile après traitement et directement utilisée dans l'étape suivante.
- ✓ Dans la dernière et quatrième étape, le composé huileux, placé dans l'éther froid, est traité à 0°C par de l'acide d'hexafluorophosphorique donnant lieu à un précipité d'hexafluorophosphate de 1,3-ditholium : **4,5,6**. Ils sont isolés par filtration avec des bons rendements.

Les rendements de l'ensemble des adduits préparés sont consignés dans le tableau 1.

Tableau.1 : structures chimiques et rendements des différents adduits.

<i>Intermédiaires obtenus</i>	<i>Substituants</i>	<i>Rdt (%)</i>
	$R=R'=Me$: 1 $R=H, R=Me$: 2 $R=H, R=PhNO_2$: 3	84,00 92,00 81,57
	$R=R'=Me$: 4 $R=H, R'=Me$: 5 $R=H, R'=PhNO_2$: 6	79,60 80,76 86,11

2-Synthèse des sels de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium :

Les sels de 1,3-dithiole-2-triphénylphosphonium **5** et **6** ont été préparés, comme indiqué sur le schéma 2, en traitant les sels de 1,3-ditholium par la triphénylphosphine à température ambiante. Il faut cependant noter que la réaction doit être réalisée en milieu homogène. C'est le cas lorsque l'on opère dans l'acétonitrile qui solubilise en totalité les deux produits. Dans ce cas le rendement est presque quantitatif. (Tableau 2).

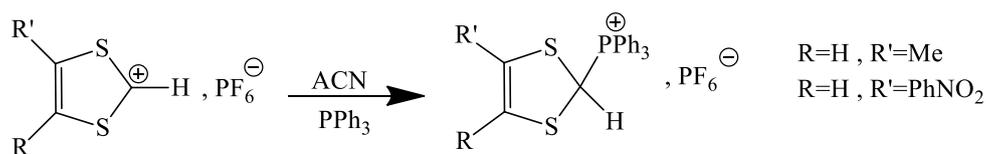


Schéma.2 : synthèse mono-étape des sels de phosphonium

Tableau.2 : structures chimiques et rendements des sels de phosphonium.

Intermédiaires obtenus	Substituants	Rdt (%)
	$R=\text{H}, R'=\text{Me}$: 7	92,50
	$R=\text{H}, R'=\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$: 8	88,60

3- Synthèse de 4,5-diméthyl-2-diméthoxyphosphoryl-1,3-dithiole.

Le phosphonate ester **9**, a été préparé selon la séquence connue décrite au schéma 3. Le sel de dithiolium **4** est dans ce cas soumis à une réaction d'Arbuzov en présence de phosphite de triméthyle et d'iodure de sodium dans l'acétonitrile anhydre. L'intermédiaire trialkyloxyphosphonium instable formé, se dégrade via la rupture d'une liaison C-O qui conduit à une liaison phosphoryle. Le phosphonate résultant, est obtenu sous forme huileuse, avec un rendement de **47%**.

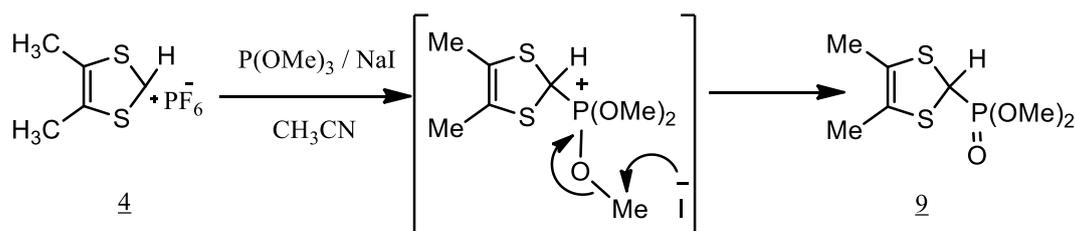


Schéma.3 : synthèse mono-étape des sels de phosphonate

4-Synthèse de 4,5-éthylènedithio-2-thio-1,3-dithiole :

La préparation de ce type de composé nécessite le passage par la synthèse du complexe zincique, qui nous a été offert par les membres du laboratoire, que nous les remercions encore une fois. Une solution composée de complexe de zinc et du 1,2-dibromoéthane dans d'acétone est portée à reflux sous azote pendant 6 h, jusqu'à l'obtention

d'une solution orange. Après refroidissement, à 0°C, le précipité formé est filtré, lavé à l'acétone froid (-20°C) puis cristallisé dans un mélange CHCl₃/EtOH (2/1) pour donner la dithiolethione sous forme d'une poudre jaune: **a1**.

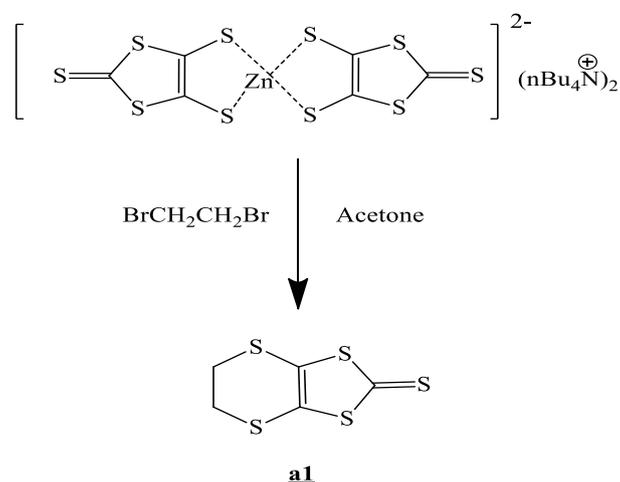


Schéma.4 : synthèse mono-étape de la 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione

5-Synthèse de tétrafluoroborate de 4,5-éthylènedithio-2-méthylthio-1,3-dithiolium :

Pour aboutir à ce type d'intermédiaire, nous avons utilisé deux agents d'alkylation différents :

Voie A : Par cette voie, nous avons procédé à l'alkylation de la thione par l'iodométhane dans du méthanol. Malheureusement, cet agent n'est assez fort pour fournir la molécule cible et la molécule de départ est restée intacte, sous forme d'une poudre dorée.

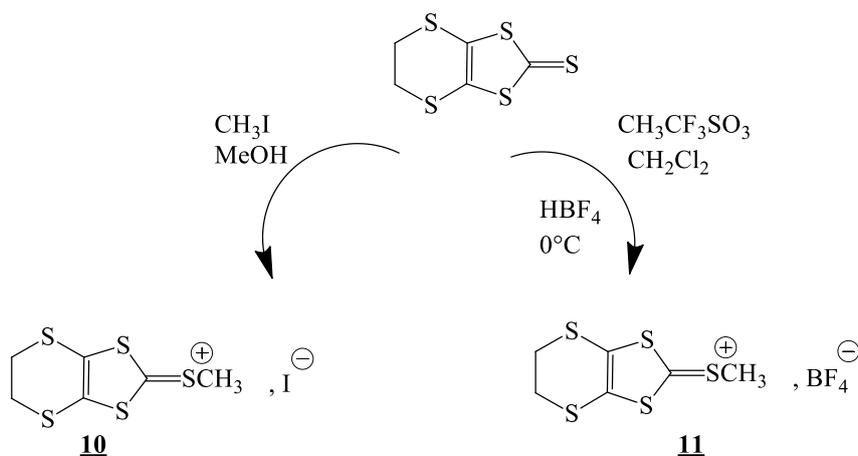
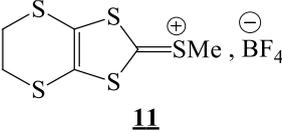


Schéma.5 : synthèse mono-étape de la thione alkylée de type 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione

Voie B : L'action du trifluorométhanesulfonate de méthyle et de l'acide tétrafluoroborique sur la thione **a1** a permis d'isoler de façon quantitative le sel **11** (tableau 3). Ce qui prouve l'efficacité de ce type d'agent alkylant.

Tableau.3 : structures chimiques et rendements de la thione alkylée.

<i>Intermédiaires obtenus</i>	<i>Rdt (%)</i>
 <p style="text-align: center;">11</p>	Quantitatif

6- Synthèse de 4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-one :

La 1,3-dithiol-2-one **12a** a été préparé par conversion du groupement thiocarbonyle en carbonyle par l'action d'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique.

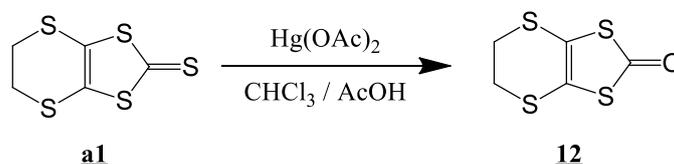
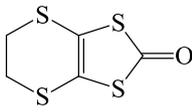


Schéma.6 : conversion de la dithiolthione en dithiolone

Tableau.4 : structures chimiques et rendements de la 1,3-dithiol-2-one

<i>Intermédiaires obtenus</i>	<i>Rdt (%)</i>
 <p style="text-align: center;">12</p>	72,00

Suite à l'importance de l'adduit **14**, qui nous a été offerte par Dr. H. Douib¹ et que nous la remercions, et de son précurseur **13** dans la réalisation de ce travail, nous présentons leur méthode de préparation à titre informatif.

7-Synthèse du 1,2-diaminobenzod[1,3]dithiole-2-thione:

La thione **14** est obtenu par la cyclisation du composé **13** en présence d'un mélange de disulfure de carbone (CS₂) et le sulfure de sodium (Na₂S) dans de l'eau à différentes températures (schéma 7)².

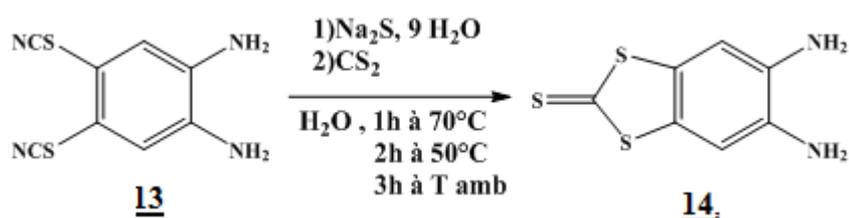


Schéma.7 : Synthèse de 1,2-diaminobenzod[1,3] dithiole-2-thione.

8- Synthèse de 1,2-diamino-4,5-bis (thiocyanate) benzène :

L'adduit **13**, qui est le précurseur de la thione **14**, a été obtenu avec un rendement de 48%, à partir du 1,2-diamino benzène par une réaction de substitution électrophile aromatique en présence de brome et de thiocyanate de potassium à basse température³ (schéma 6).

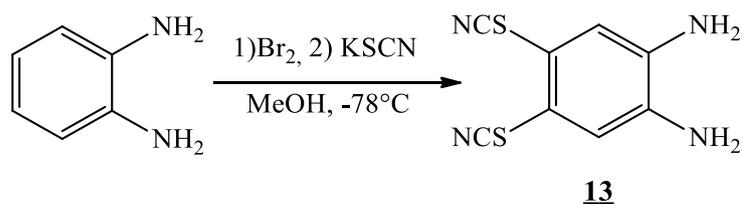


Schéma.8 : Conversion de l'o-diaminobenzène en dérivé du dithiocyanate.

¹ Thèse de doctorat, haïet Douib, Université Larbi Tébéssi, Tébéssa, 2018.

² J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8256.

³ C. Raby, Ann. Chim. 1961, 6, 481.

Après avoir préparé tous les intermédiaires, passons maintenant à l'élaboration des différents TTFs dissymétrique cibles.

II- Synthèse des mono-tétrathiafulvalènes :

L'analyse des différentes stratégies de synthèse énumérées dans le premier chapitre qui devaient mener aux TTFs cibles et la nature des réactifs préparés et disponibles au laboratoire, nous en contraints à choisir deux stratégies de synthèse.

1-Préparation de 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF par couplage croisé des chalcogénones.

La synthèse du premier TTF dissymétrique de type : 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF **w7** a été réalisée par réaction de couplage croisé de deux chalcogénones appropriées **12** et **14** dans le phosphite de triméthyle. Le traitement du résidu obtenu a conduit à la formation de trois espèces : deux TTFs symétriques et un dissymétrique, avec des rendements variables. (Tableau 5).

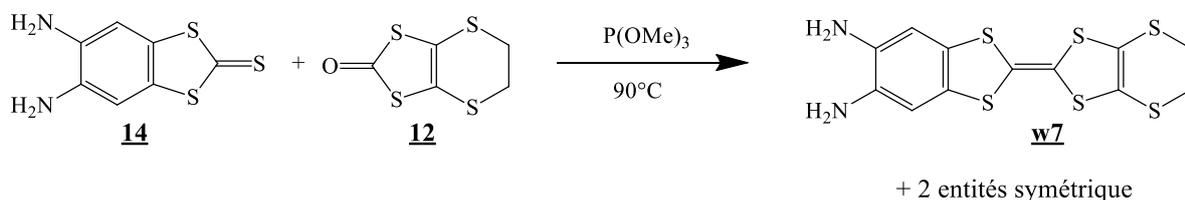


Schéma.9 : Couplage entre chalcogènes

Tableau.5 : Caractéristiques des produits issus de la réaction de couplage

Mono-TTFs/type w7	Rdt %	T° de fusion	R_f CH₂Cl₂
	58,82	266	0,49
	23,00	292	0,12
	18,18	187	0,8

Etude spectroscopique Infra rouge du TTF aminé w7 :

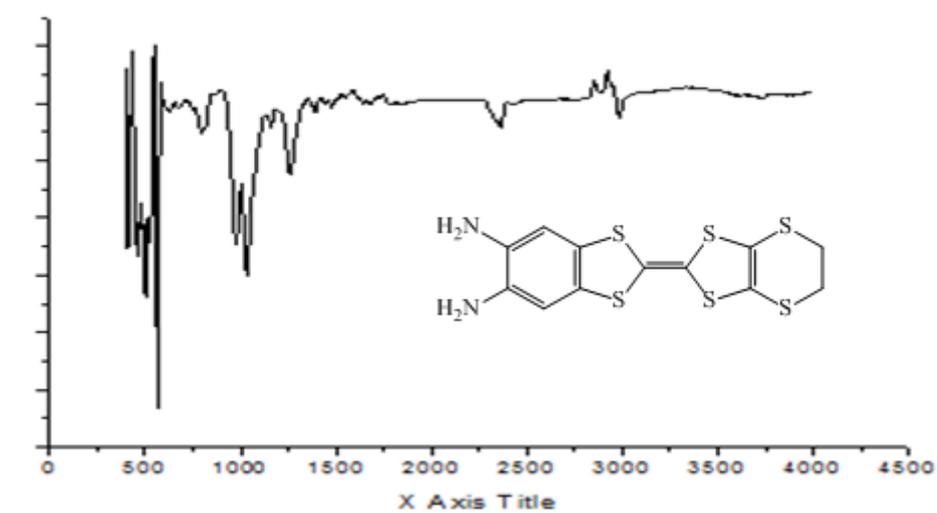


Figure.1: spectroscopie Infrarouge 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF

- La vibration faible d'élongation des deux bandes -NH_2 , sortent au environ 3600 cm^{-1} . Cette faiblesse est corroborée par les données de la littérature, probablement suite à la gêne stérique des deux groupes amino en position ortho qui empêche leurs mouvements.
- La vibration faible d'élongation des -CH aromatique, sortent au-dessus de 3000 cm^{-1} .
- La vibration d'élongation des deux bandes -CH_2 , sortent au environ 2990 cm^{-1} .
- La vibration d'élongation des deux -CN aromatique, sortent au environ 1340 cm^{-1} .
- La vibration de déformation des deux -CH aromatique, sortent au environ 990 cm^{-1} .

2-Préparation de 4.5-éthylènedithio-4'-nitrophényl-TTF par condensation d'un phosphonium sur un sel de méthylthiolium.

La synthèse du deuxième TTF dissymétrique de type : 4.5-éthylènedithio-4'-nitrophényl-TTF **w3** a été réalisée par réaction de Wittig. L'action d'une base de type triéthylamine (Et_3N) sur un mélange de sel d'hexafluorophosphate de 4-(p-nitrophényl)-1,3-dithiole-2-yl-triphényl phosphonium **8** et un sel de Tétrafluoroborate de 4.5-éthylènedithio-2-méthylthio -1.3-dithiolium **11** dans l'acétonitrile à température ambiante (Schéma 10). Comme nous le pressentions d'après les données de la littérature concernant ce type de réaction, nous avons obtenu un mélange de trois TTF. Une séparation sur colonne de silice (60) avec le dichlorométhane comme éluant ont donné le TTF dissymétrique avec deux autres TTFs symétriques, avec des rendements variables. (Tableau 6)

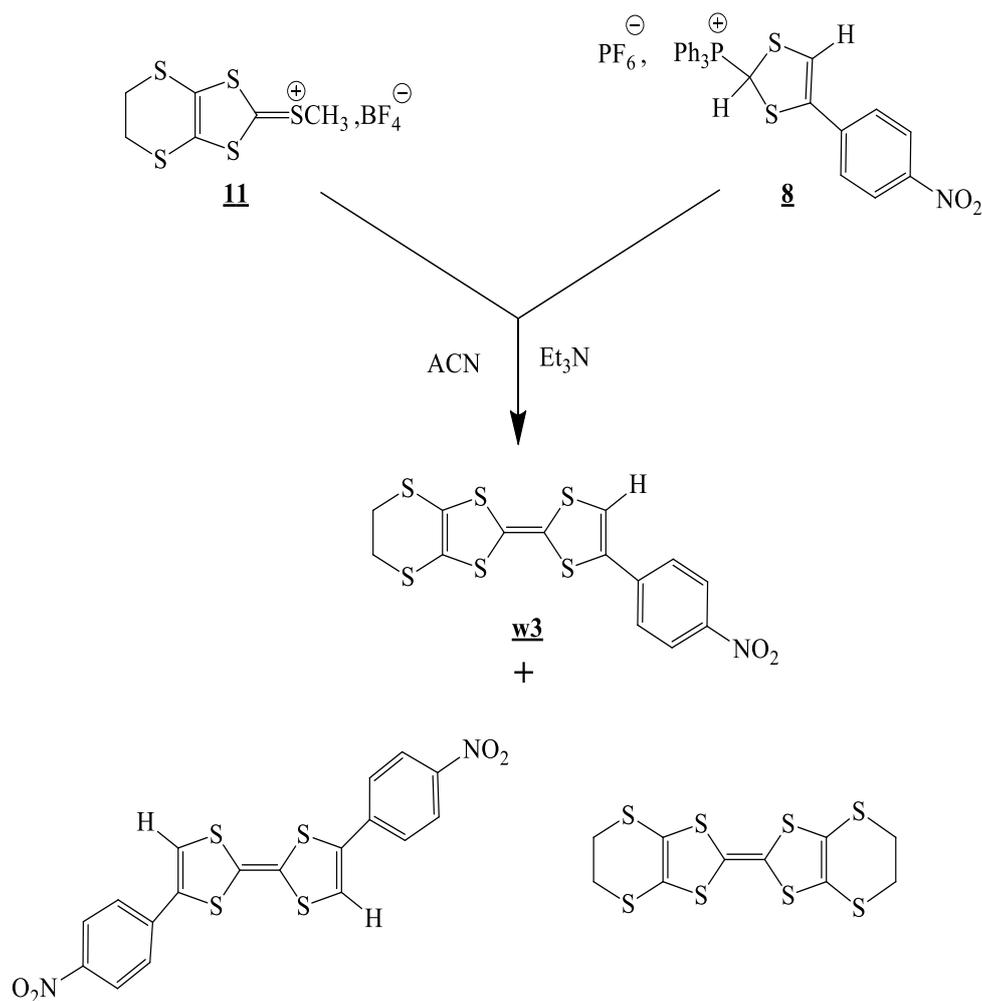
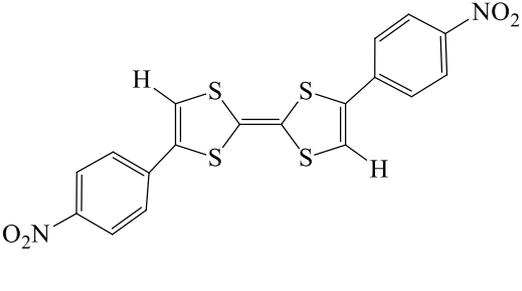


Schéma.10 : Condensation de type Wittig

Tableau.6 : Caractéristiques des produits issus de la réaction de couplage

Mono-TTFs /type w3	Rdt (%)	T de fusion °C	R _f (DCM)
	11,66	210-211	0,52
	7,54	187	0,20

	4,72	272	0,74
---	------	-----	------

3-Préparation de 4.5-éthylènedithio-4'-aminophényl-TTF.

La préparation du troisième TTF le 4-aminophényléthylènedithio-TTF **w4** repose sur la réduction du groupement nitro du composé **w3** dans l'éthanol à reflux en présence d'étain et d'acide chlorhydrique (35%) (Schéma 11). Après chromatographie sur colonne de silice avec le dichlorométhane comme éluant, le produit de réduction est recueilli avec un rendement quantitatif.

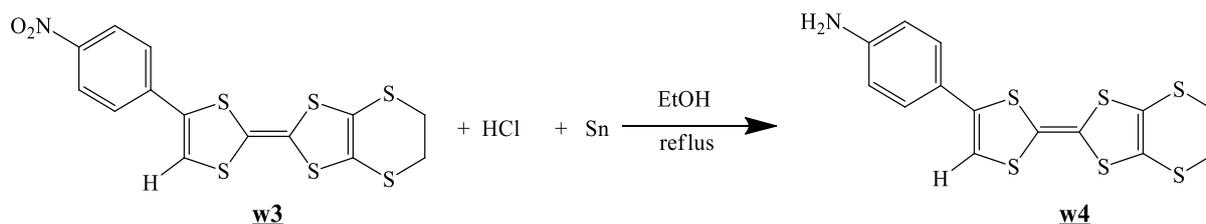


Schéma.11 : Réaction de réduction du w2

4-Préparation de 4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF par condensation d'un phosphonate sur un sel d'iminium

La synthèse du quatrième TTF dissymétrique de type : 4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF **w5** a été réalisée par réaction de Wittig-Horner. L'action de tBuOK sur le phosphonate **9** (Schéma 12) en solution dans le THF refroidi à -78°C donne le carbanion correspondant dont la condensation sur le sel d'iminium **2**, de type $\text{R}=\text{R}=\text{CH}_3$. Le traitement, du produit de condensation isolé et filtré sur célite, à température ambiante par un large excès d'acide acétique du produit a donné un produit sous forme d'une poudre jaune qui après son engagement directement dans l'étape de réduction et de vanillation n'a pas permis l'obtention du TTF vanillé escompté.

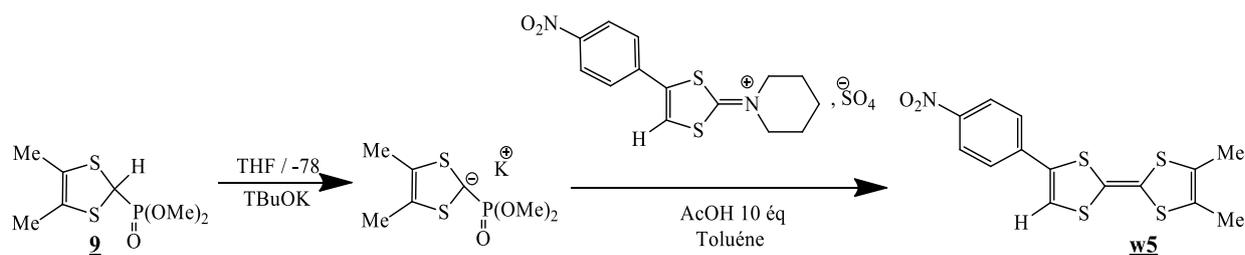


Schéma.12 : Condensation Wittig-Horner

5-Préparation de TTFs symétrique par condensation de sels de dithiolium :

Pour le besoin de la confirmation des résultats des couplages par l'analyse en chromatographie en couche mince, nous avons procédé à la synthèse de deux TTFs symétriques par la stratégie de la condensation de sels de dithiolium en milieu acétonitrile en présence de la triéthylamine. Cette condensation a conduit à la formation du diméthyltétrathiafulvalène et le di(4-nitrophényl)tétrathiafulvalène. (tableau7).

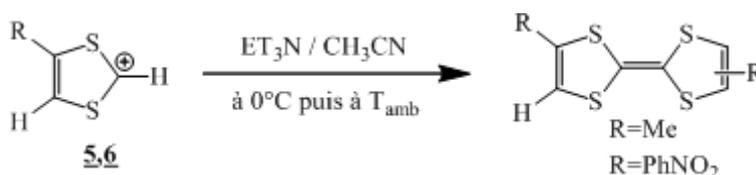


Schéma.13 : Synthèse de TTFs symétriques

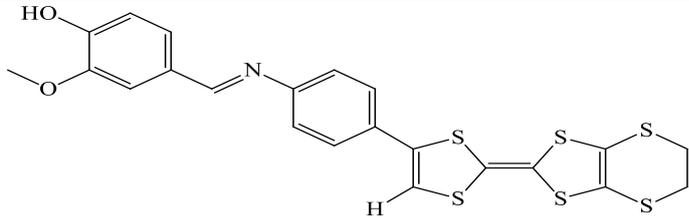
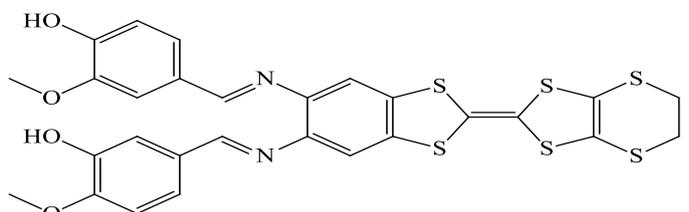
Tableau.7 : Caractéristiques des TTFs symétriques

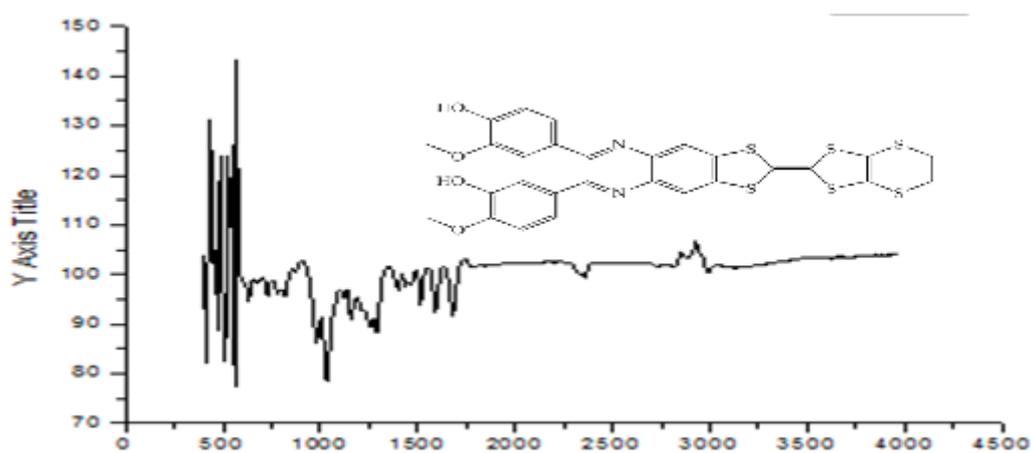
Intermédiaires obtenus	Substituants	Rdt (%)
	R=Me	60
	R=C ₆ H ₄ NO ₂	56,48

III- Synthèse des tétrathiafulvalènes vanillés :

Après avoir obtenu les deux TTFs monoaminé, nous les avons engagés dans une réaction de formation de bases de Schiff. Pour cela, le TTF diaminé **w7** et le TTF aminé **w4** sont mis en contact respectivement avec deux et un équivalent de vanilline dans une solution éthanolique à reflux. La réaction est poursuivie jusqu'à la disparition de la tache de la vanille de la plaque CCM. Après traitement adéquat, les deux TTFs vanillés **G1** et **G3**.

Tableau.8 : Caractéristiques des bases de Schiff

Bases de Schiff : <u>G1</u> et <u>G3</u>	Rdt (%)	T de fusion •C
 <p style="text-align: center;">G1</p>	54,90	298
 <p style="text-align: center;">G3</p>	50,00	312

Etude spectroscopique Infra rouge du TTF diaminovanillé G3 :**Figure.2** : spectroscopique Infrarouge 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé

-La vibration très faible d'élongation de la fonction –OH, sortant au environ 3300 cm^{-1} . Cela est du à un OH intramoéculaire [-OH...OCH₃] chélaté.

-La vibration faible d'élongation des –CH aromatique, sortent au-dessus de 3000 cm^{-1} .

-La vibration d'élongation des deux bandes –CH₂, sortent au environ 2990 cm^{-1} .

-La vibration d'élongation des deux –C=N imine, sort au environ 1640-1690 cm^{-1} .

-La vibration d'élongation de la liaison ph-OCH₃, sort au environ 1050-1350 cm⁻¹.

Après avoir obtenu les molécules de TTFs cible, nous avons procédé à leur analyse par les moyens disponibles dans le laboratoire.

IV- Propriétés spectroscopiques

Après l'élaboration des composés cibles, nous avons entamés leur étude en spectroscopie ultraviolet-visible dans les solvants dichlorométhane et éthanol.

En premier lieu, il faut signaler que la molécule du benzène donne en solution dans l'hexane trois bandes d'absorption dans l'UV-Visible. Ce sont des bandes dites d'excitation locale :

λ_{\max} nm	184	203	255
ϵ_{\max}	60000	7400	200

La bande qui apparaît à $\lambda_{\max} = 255$ nm avec un faible coefficient d'extinction molaire ($\epsilon_{\max} = 200$) est appelée bande benzénoïde (B).

L'ensemble des TTFs préparés contiennent un groupe phényle conjugué avec un groupe fonctionnel, donc toutes les bandes d'excitation locale, et notamment la bande B, subissent un effet bathochrome et un effet hyperchrome (augmentation des valeurs de λ_{\max} et d' ϵ_{\max}). Dans ces composés conjugués apparaît également une nouvelle bande dite de transfert électronique (TE) qui correspond au passage de la forme neutre de la molécule à la forme chargée bipolaire.

1-Tétrathiafulvalènes porteurs d'une fonction amine :

La fonction amine dans ces TTFs joue le rôle d'un groupe électrodonneur conjugué au noyau benzénique. Dans l'aniline le doublet libre de l'azote (NH₂) se conjugue avec les électrons du noyau aromatique (conjugaison p- π ce qui conduit à la forme dipolaire de la molécule par absorption d'une radiation UV-Visible et donne ainsi une bande de transition électronique (TE) (= nouvelle bande). En outre cette conjugaison déplace la bande benzénoïde du benzène ($\lambda_{\max} = 255$ nm ; $\epsilon_{\max} = 200$) à une autre λ_{\max} avec un autre ϵ_{\max} montrant des effets bathochrome et hyperchrome.

Pour le TTF de type :4.5-diméthyl-4'-aminophényl-TTF, il présente deux bandes, la première à 228nm dite de transition électronique (TE). La deuxième se situe à 276nm, c'est la bande B qui a subi un effet bathochromique.

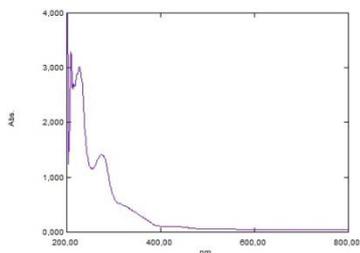


Figure.3

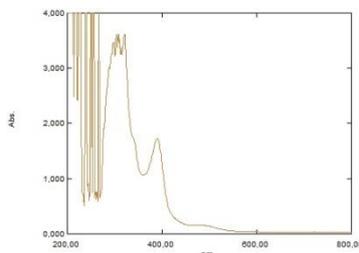


Figure.4

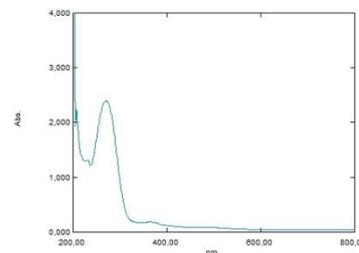


Figure.5

Figure 3	Figure 4	Figure 5
4.5-diméthyl-4'-aminophényl-TTF	4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF	4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF

Pour le TTF de type :4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF, il présente aussi deux bandes, la première à 316nm dite de transition électronique (TE). La deuxième se situe à 392nm, c'est la bande B qui a subi un effet bathochromique plus prononcé, à cause probablement de deux fonctions amino.

De même, pour le TTF de type: 4.5-éthylènedithio-4-aminophényl-TTF, il présente aussi deux bandes, la première à 272nm dite de transition électronique (TE). La deuxième se situe à 368nm, c'est la bande B qui a subi un effet bathochromique.

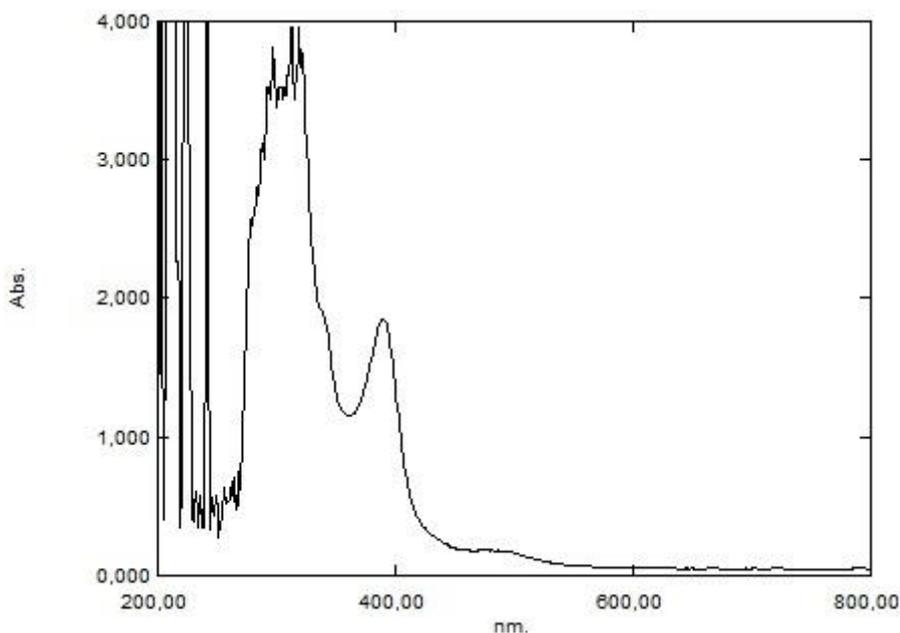


Figure.6 : Spectres UV-Visible de4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé

2-Tétrathiafulvalènes porteurs d'une fonction nitro :

La fonction nitro dans ces TTFs joue le rôle d'un groupe électroattracteur conjugué au noyau benzénique. Là encore la conjugaison des électrons π du groupe nitro ($-\text{NO}_2$) avec ceux du noyau aromatique conduit, par absorption et donc passage à une forme bipolaire de la molécule, à une nouvelle bande (TE) qui apparaît à une λ_{max} spécifique. Des effets bathochrome et hyperchrome sont également observés ici non seulement pour la bande benzénoïde, mais aussi, dans ce cas, pour la bande d'excitation locale due au chromophore $\text{N}=\text{O}$ (transition $\pi-\pi^*$).

Pour le TTF de type: *4.4' ou 4.5'-p-nitro-phényl-TTF*, il présente trois bandes, la première à 280nm dite de transition électronique (TE). La deuxième se situe à 328nm, c'est la bande B qui a subi un effet bathochromique, et la troisième à 504nm est celle de la transition $\pi-\pi^*$ de la fonction $\text{N}=\text{O}$.

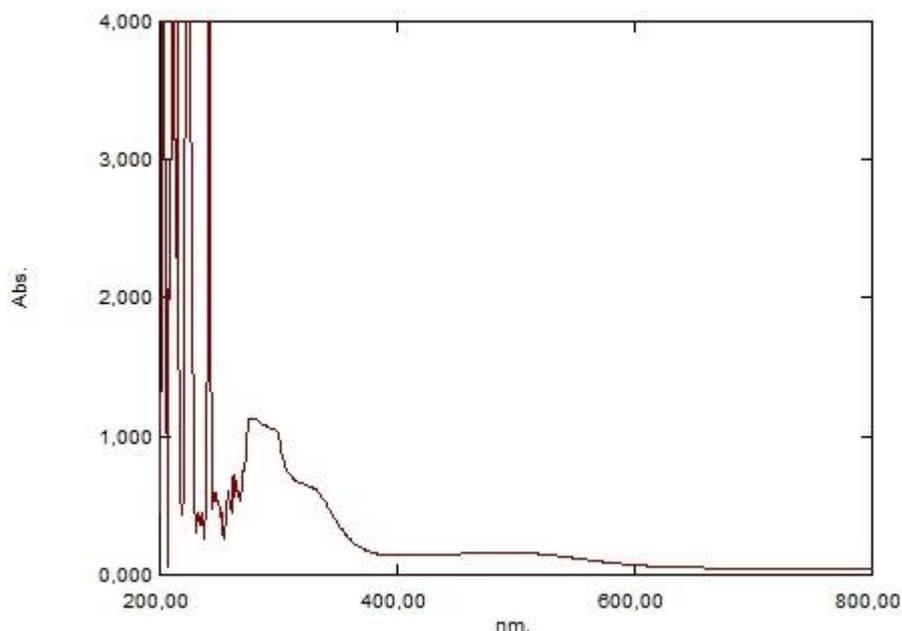


Figure.7 : Spectres UV-Visible de *4.4' ou 4.5'-p-nitro-phényl-TTF*

Pour le TTF de type: *4.5-éthylènedithio-4'-p-nitrophényl-TTF*, il présente aussi trois bandes, la première à 280nm dite de transition électronique (TE). La deuxième se situe à 384nm, c'est la bande B qui a subi un effet bathochromique, et la troisième à 520nm est celle de la transition $\pi-\pi^*$ de la fonction $\text{N}=\text{O}$.

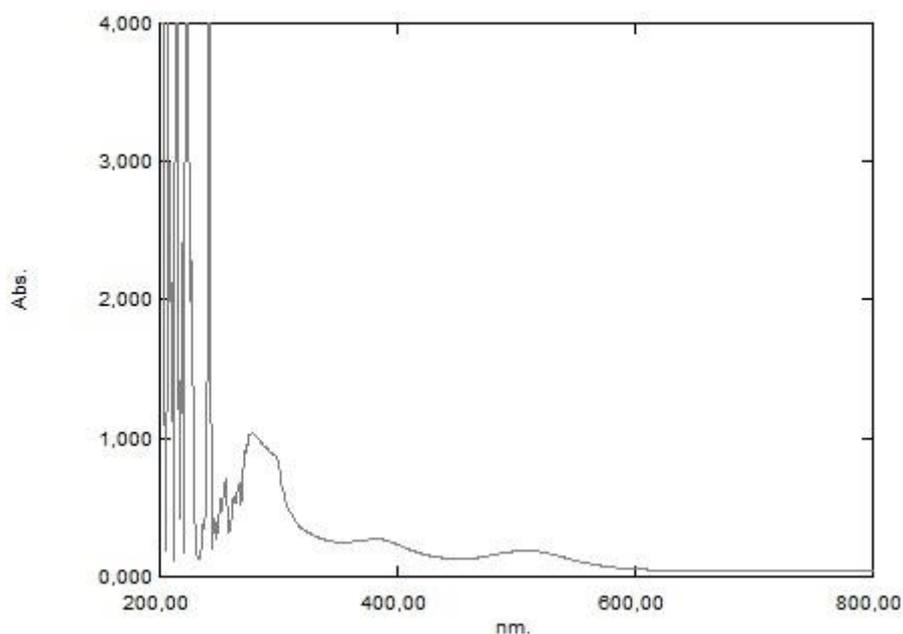


Figure.8 : Spectres UV-Visible de 4.5-éthylènedithio-4'-p-nitrophényl-TTF

Pour le TTF de type :4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF, il présente que deux bandes, la première à 280nm dite de transition électronique (TE). La deuxième se situe à 368nm, c'est la bande B qui a subi un effet bathochromique. La troisième a été anéantie, probablement, par la présence de deux groupes méthyles donneurs d'électrons.

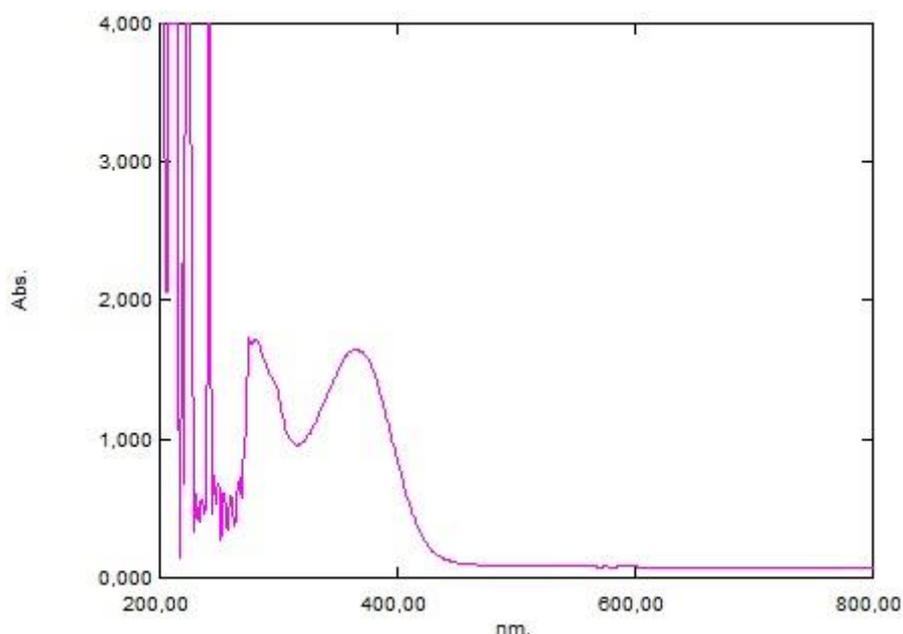
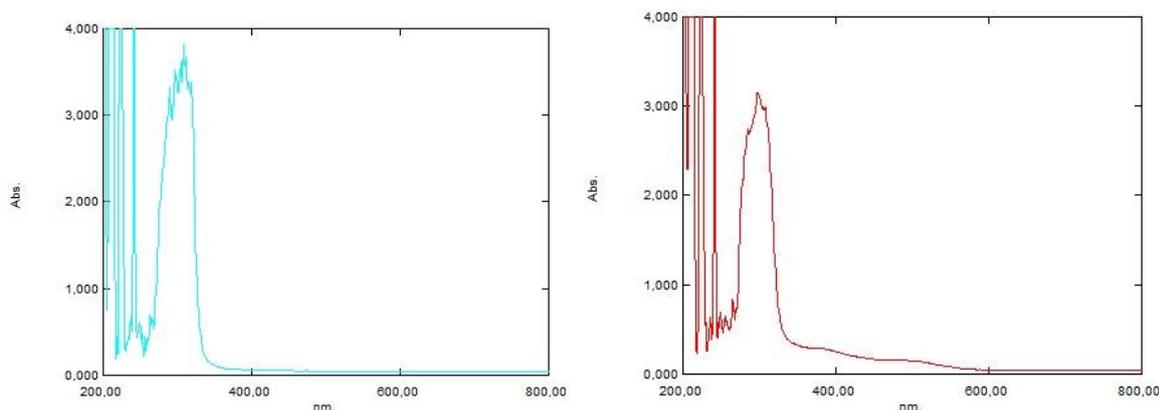


Figure.9 : Spectres UV-Visible de 4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF

3-Tétrathiafulvalènes porteurs d'une fonction iminevanillé :

Pour le TTF de type: *4.5-éthylènedithio-4'-p-iminophényl-TTF vanillé*, il présente trois bandes, la première à 304nm est celle du motif vanilline. La deuxième et la troisième se situent respectivement à 392 et à 488nm, probablement dues à plusieurs facteurs entre autres la présence de la fonction imine.



Figures 10.11 : Spectres UV-Visible

Vanilline ;

4.5-éthylènedithio-4'-p-iminophényl-TTF vanillé

V- Propriétés électrochimiques

1-Généralités sur l'électrochimie :

La voltammétrie cyclique consiste à enregistrer les courbes $i = f(E)$ donnant l'intensité du courant en fonction d'un potentiel appliqué (E) sur une électrode fixe. Pour les mesures, on utilise une cellule électrochimique à trois électrodes (**Figure12**) :

- Une électrode de travail (**en platine**) sur laquelle s'effectue la réaction d'oxydation ou de réduction.
- Une électrode de référence, en général au calomel saturé (**ECS**), par rapport à laquelle on mesure le potentiel de l'électrode de travail.
- Une électrode auxiliaire (**en platine**) qui permet de fermer le circuit d'électrolyse.



Figure.12 : cellule utilisée pour les mesures électrochimiques (voltammétrie)

La technique de la voltammétrie cyclique consiste à balayer linéairement, vers les potentiels anodiques puis cathodiques (dans le cas des TTF) dans l'intervalle de potentiel où le produit s'oxyde et se réduit. Des pics liés aux différents stades d'oxydo-réduction sont alors observés. Si l'espèce formée à l'électrode est stable durant l'intervalle de temps d'analyse permettant le balayage aller-retour en tension, le système est réversible.

Dans le cas des TTF, on observe en général deux étapes redox réversibles à un électron correspondant à la formation successive d'un cation radical et d'un dication. Chaque étape est caractérisée par des pics d'oxydation (**E1ox**, **E2ox**) et de réduction (réversibilité : **E1red**, **E2red**) à partir desquels les potentiels de demi-vague **E1 1/2** et **E2 1/2** peuvent être déduits, **Schéma 11**.

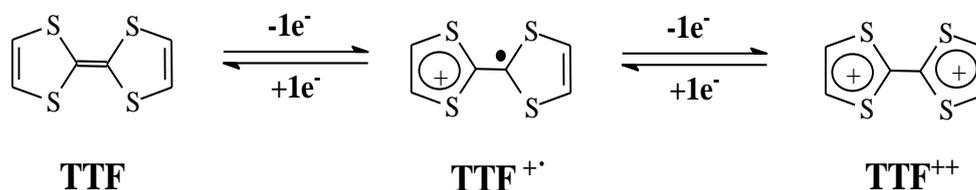


Schéma.14 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

Les deux vagues I et II (**Figure 13**) correspondent au passage de l'espèce neutre de type TTF au cation radical TTF⁺. (Vague n°I) puis au dication TTF⁺⁺(Vague n°II) pour le balayage aller (oxydation), et aux passages inverses pour le balayage retour (réduction).

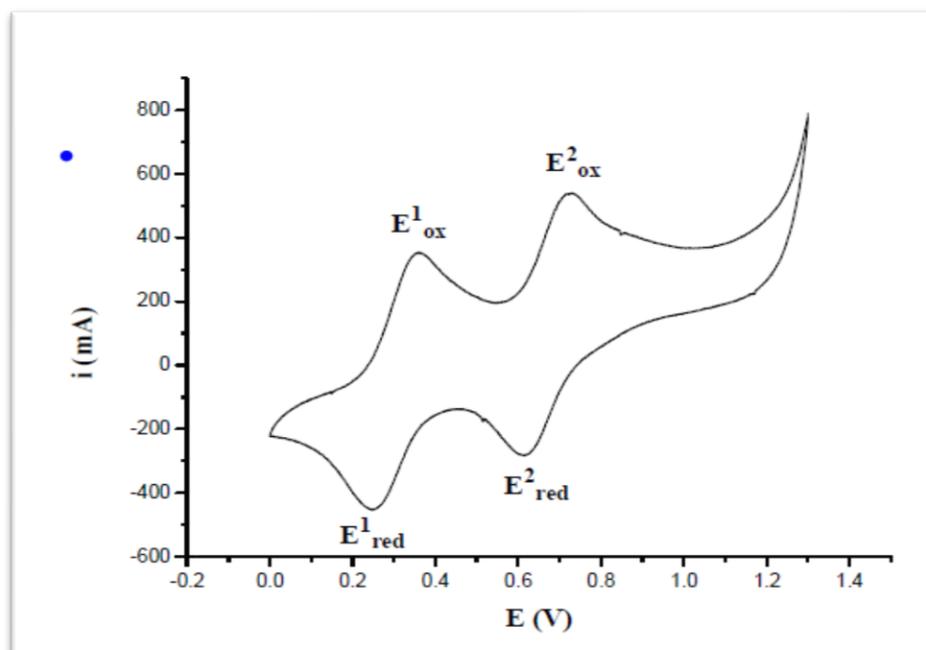


Figure.13 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF.

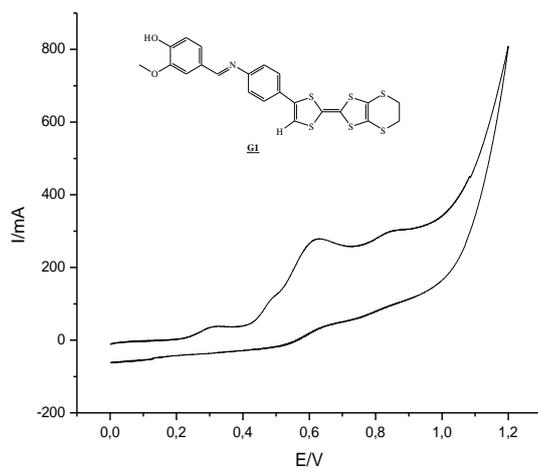
Le composé dont on veut étudier le comportement électrochimique est dissous dans un solvant approprié contenant un large excès d'électrolyte support assurant la conductibilité de la solution. Les électrolytes supports sont en général des sels d'ammonium quaternaires tels que $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ avec $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$ etc.

- Le noyau TTF sera substitué par des groupements donneurs d'électrons, plus ces potentiels (positifs) seront faibles et le donneur TTF facilement oxydable.
- Les mesures des potentiels basées sur les conditions opératoires telles que la concentration en TTF, la nature du solvant, celle de l'électrolyte support et la nature des électrodes.

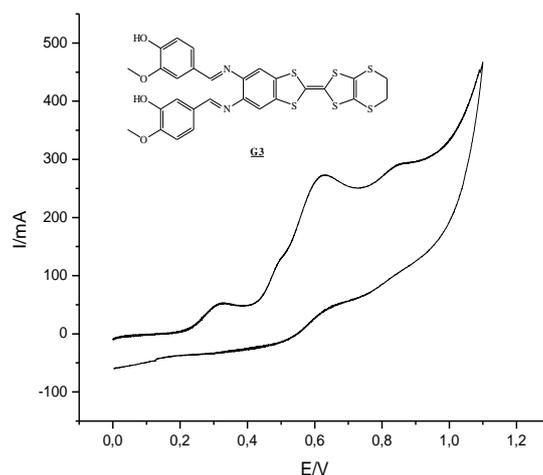
2-Résultats et discussion :

L'étude du comportement électrochimique des deux TTFs mono imino et diimino vanillé montre la présence de trois bandes d'oxydation ; probablement deux pour le motif TTF et l'autre pour le ligand vanilline.

G1	0.3	0.6	0.8
G3	0.35	0.65	0.85



Figures .14 : Voltammogrammes de 4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF vanillé



Figures .15 : Voltammogrammes de 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé

Ces trois bandes, montrent bien que nos deux TTFs 4.5-éthylènedithio -4'-p aminophényl-TTF vanillé et 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diiminobenzo-TTF vanillé ont réagit bel et bien, avec la molécule de vanilline pour former les bases de Schif correspondantes.

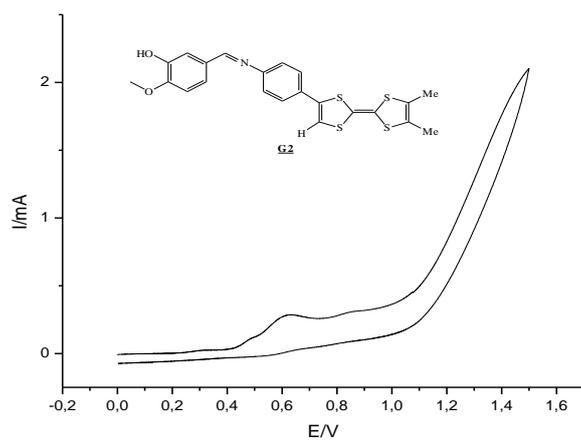


Figure.16 : Voltamogrammes de 4.5-diméthyl-4'.5'-o-diiminobenzo-TTF vanillé

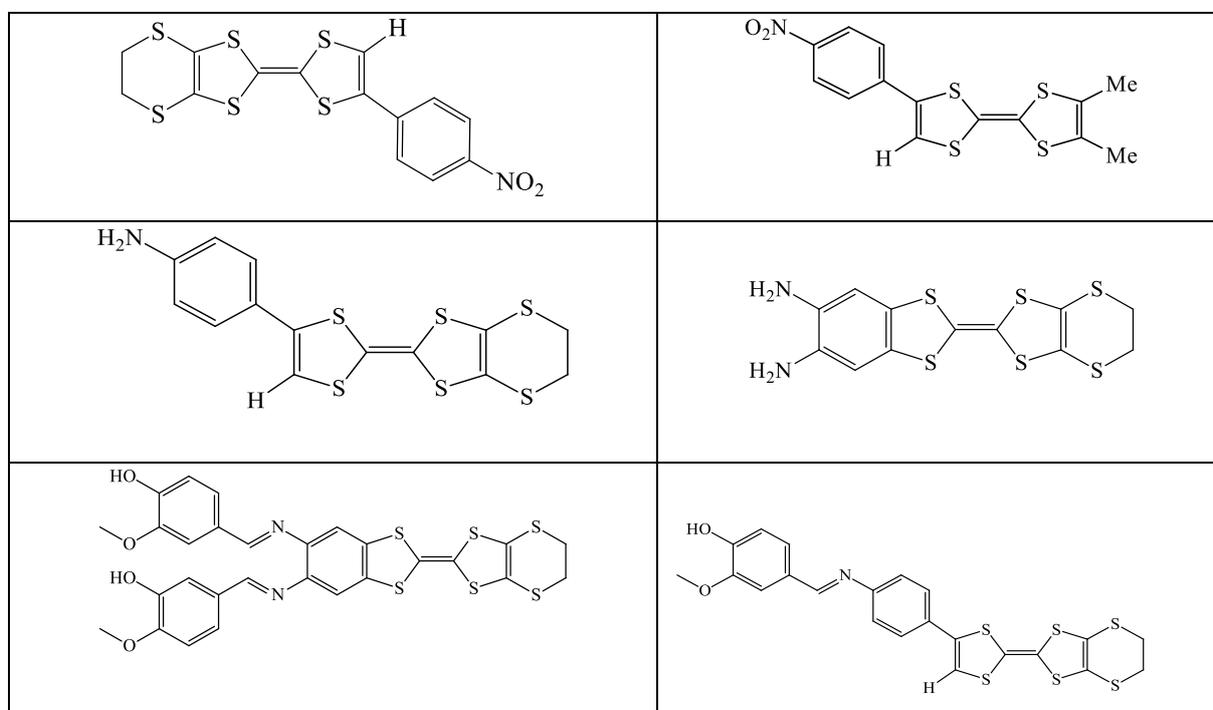
Conclusion

Conclusion et Perspectives

La versatilité fonctionnelle de la molécule vanilline permet d'envisager son association avec plusieurs antagonistes organiques pouvant engendrer une multitude de propriétés au sein d'un même objet moléculaire, de façon indépendante, ou de façon coopérative.

C'est sur ce postulat que les différentes expérimentations menées au cours de cette étude, ont permis de mettre en évidence la condensation, via une fonction imine, du motif vanilline sur deux TTFs porteurs de fonction amine.

Ces derniers sont issus d'une cascade d'étapes réactionnelles, allant de précurseurs primaires à des composés polysulfurés convenablement fonctionnalisés, utilisant plusieurs stratégies synthétiques complémentaires.



Compte tenu des résultats de condensation, la méthode de la réaction de couplage croisé de chalcogénonnes apparaît plus efficace que les réactions passant par des entités chargées.

Le comportement électronique des donneurs vanillés est évalué par la mesure des potentiels d'oxydation en voltammétrie cyclique. Les résultats obtenus indiquent, belle et bien, la formation des bases de Shift correspondantes. Ce résultat est corroboré par les spectres de la spectroscopie électronique et vibrationnelle.

Bien que les complexes de transfert de charge correspondant aux ligands vanilline porteurs de l'unité TTF n'aient pas pu être réalisés, aussi d'autres propriétés biologiques (anti oxydants, antimicrobiennes) méritent d'être envisagées pour valoriser ces nouveaux assemblages.

Des complexes à base de métaux de transition (Cu, Ni, Fe, Co, Mn,...) pourront être construits autour des fonctions imine et hydroxyle pour l'obtention de molécules-aimants.

L'association de ces molécules à des ligands à base des lanthanides pourrait faire de la synthèse de ces composés, une voie d'accès privilégiée à des sondes fluorescentes bioactives.

*Partie
expérimental*

I-Conditions expérimentales

1-Les points de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil BUCHI B-540.

2-Chromatographies :

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice 60 A C-C 70-200 μ m.

3-Voltammétrie cyclique :

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostat galvanostat PGZ301. L'électrode de travail et la contre électrode sont des fils de platine et l'électrode de référence une électrode au calomel saturé. Les potentiels d'oxydation sont exprimés en Volt (V).

4-les solvants utilisés :

CH₂Cl₂ : distillation sur P₂O₅.

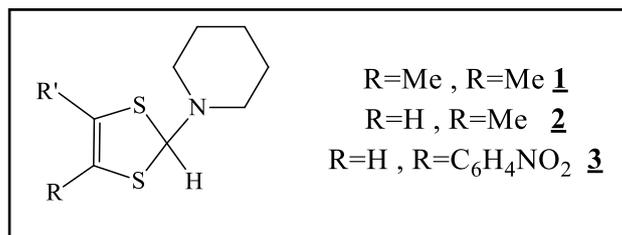
ACN : distillation sur P₂O₅.

5-Spectrométrie infrarouge (IR) :

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre vertex 70 marque Bruker MIR-ATER.
Faculté souk ahras

7-Spectrométrie Ultraviolet-Visible (UV) :

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV-160 IPC spectrophotométrie SHIMADZUIR. Au laboratoire des matériaux organiques et hétéro chimie, Université de Tébessa.

II-Préparation des intermédiaires1-2-pipéridino-4R.5R'-1.3-dithiole

Dans un erlenmeyer rodé de 1 litre on ajoute sous agitation et par petites portions (5 éq) de borohydrure de sodium tableau 1 à une suspension, refroidie à 0°C par un bain de glace, constituée soit de (4,6 mmol, 1000 mg, 1éq) d'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium soit de (4,97 mmol, 1000 mg, 1éq) d'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium soit (3,24 mmol, 1000 mg, 1éq) de sulfate de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-ylidènepipéridinium dans 100 ml d'éthanol. A la fin de l'ajout on enlève le bain de glace et l'on maintient l'agitation pendant 1 heure. L'éthanol est ensuite évaporé sous pression réduite et au résidu obtenu on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. Ces dernières phases sont séchées avec du sulfate de magnésium anhydre et finalement évaporées pour conduire à des huiles jaunes :

-2-pipéridino-4,5-diméthyl-1,3-dithiole : **420 mg, 84,00%,1**

-2-pipéridino-4-méthyl-1,3-dithiole : **460mg, 92,00%,2**

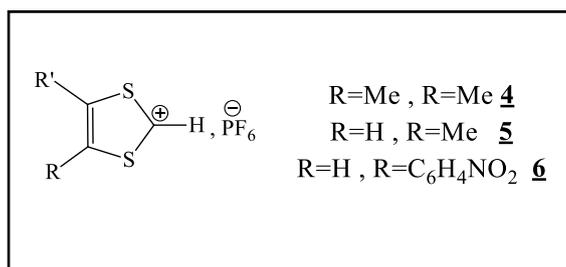
-4-(nitrophenyl)-2-pipéridino-1,3-dithiole : **620 mg, 81,57%,3**

Ces différents 2-pipéridino-4R.5R'-1.3-dithiole sont directement utilisées pour l'étape suivante.

Tableau.1 :

<u>Produits</u>	<u>NaBH₄</u> <u>en mg</u>	<u>Nombre de</u> <u>mol en</u> <u>mmol</u>
R=Me , R=Me <u>1</u>	<u>1,41</u>	<u>13,9</u>
R=H , R=Me <u>2</u>	<u>1,47</u>	<u>14,45</u>
R=H , R=C ₆ H ₄ NO ₂ <u>3</u>	<u>1,65</u>	<u>16,23</u>

2-Hexafluorophosphate de 4R.5R'-1.3-dithiolium



Dans un erlenmeyer de 500 ml on dissout l'huile précédente dans 100 ml d'éther. A cette solution refroidie à 0°C (bain de glace) on ajoute goutte à goutte et sous agitation 2éq d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 75 % tableau 2. Il se forme immédiatement un précipité. A la fin de l'ajout on maintient le milieu réactionnel sous agitation à 0°C pendant 30 min puis on le laisse revenir jusqu'à la température ambiante. Le précipité est isolé par filtration et lavé à l'éther pour donner :

-L'hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiolium : **poudre beige, 199 mg, 165°C, 79,60%, 4**

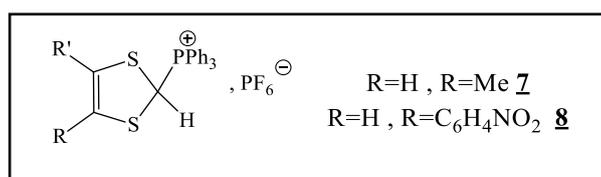
-L'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiolium : **poudre beige, 210 mg, 156°C, 80,76%, 5**

-L'hexafluorophosphate de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiolium : **poudre jaune, 310 mg, 253°C, 86,11%, 6**

Tableau.2

<u>Produits</u>	<u>HPF₆</u> <i>en ml</i>	<u>Nombre de</u> <u>mol en</u> <u>mmol</u>
R=Me, R=Me <u>5</u>	<u>0,32</u>	<u>3,72</u>
R=H, R=Me <u>6</u>	<u>0,34</u>	<u>3,98</u>
R=H, R=C ₆ H ₄ NO ₂ <u>7</u>	<u>0,34</u>	<u>3,89</u>

3-Hexafluorophosphate de 4R.5R'-1.3-dithiol-2-yl-triphényl phosphonium



Le solide précédent est dissout dans 40 ml d'acétonitrile puis traitée par 1 éq de triphénylphosphine tableau 3. Après une nuit d'agitation à température ambiante, la solution obtenue est ensuite concentrée puis précipitée par addition goutte à goutte dans une large quantité de diéther éthylique à 0°C. Les composés désirés sont obtenus sous la forme d'une poudre.

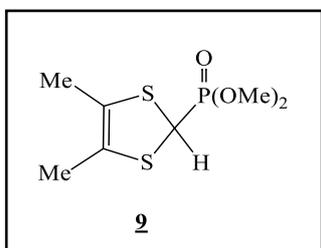
-L'hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiole-2-yl-triphényl phosphonium : **poudre, 370 mg, 152°C, 92,50%, 7**

-L'hexafluorophosphate de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-yl-triphényl phosphonium : poudre jaune foncé, **156 mg, 231°C, 88,60%, 8**

Tableau.3

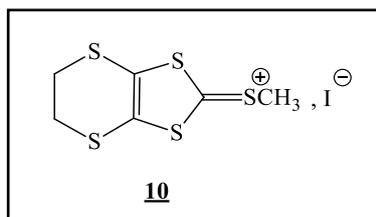
<u>Produits</u>	<u>PPh₃ en mg</u>	<u>Nombre de mol en mmol</u>
<i>R=H, R=Me</i> 7	<u>210</u>	<u>0,80</u>
<i>R=H, R=C₆H₄NO₂</i> 8	<u>1000</u>	<u>0,38</u>

4-4,5-diméthyl- 2-diméthoxyphosphoryl-2-yl-1,3-dithiole



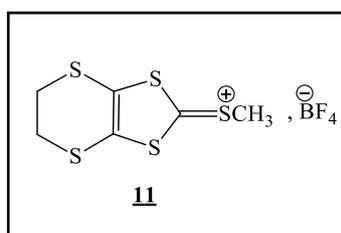
A une solution de 1,72 g (6,2 mmole, 1 éq) de sel de dithiolium **4** dans 20 ml de CH₃CN anhydre sont successivement ajoutés, 1,2 ml (7,4 mmole, 1,2 éq) de P(OMe)₃ fraîchement distillé et 1,11 g (7,4 mmole, 1,2 éq) de NaI. L'agitation est maintenue pendant une nuit sous azote à température ambiante. Après évaporation du solvant, le résidu est repris par 100 ml d'éther, puis lavé à l'eau (2x50 ml) et séché sur MgSO₄ avant d'être concentré sous pression réduite pour fournir d'une huile rouge, avec un rendement de 47,00% et qui est directement utilisée dans la réaction de Wittig-Horner.

5-Iodure de 4.5-éthylènedithio-2-méthylthio -1.3-dithiolium



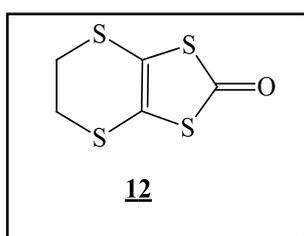
A une solution de 200 ml de méthanol contenant (4,4 mmole, ...1 g) de la 4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-thione on ajoute goutte à goutte 0.6 ml de l'iodure de méthane (4,4 mmole). La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Après évaporation on obtient un solide jaune brun, qui est le produit de départ.

6-Tétrafluoroborate de 4.5-éthylènedithio-2-méthylthio -1.3-dithiolium



A une solution de la 4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-thione (1g, 4,4 mmole) dans 10 ml de CH₂Cl₂ anhydre on ajoute 1,8 g (6,6 mmole, 1.5 éq) de triflate de méthyle et on laisse le mélange en agitation sous azote pendant 4h à température ambiante. Ensuite, on additionne 0.8 ml d'une solution d'acide tétrafluoroborique à 54% dans l'éther diéthylique (Et₂O) puis après 15 minutes d'agitation, on ajoute 100 ml de Et₂O à 0°C. On observe, alors, la formation d'une huile qui se transforme en solide pendant l'agitation qui dure 30 minutes. Le précipité est alors filtré et lavé avec Et₂O, pour conduire à une poudre marronne : **1,43 g**, avec une **Tf= 150 °C** et un rendement quantitatif.

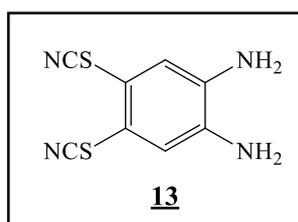
7-4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-one :



Un mélange constitué de la thione précédente 1g (4,8 mmole, 1 éq) et d'acétate mercurique 3,9 g (14,48 mmole 2,6 éq) dans un mélange de deux solvants CHCl_3 / AcOH (3:1, 80 ml), l'ensemble est agité sous azote à température ambiante pendant 16h. Le précipité formé est filtré sur célite et lavé abondamment avec du chloroforme. Le filtrat est ensuite lavé à l'eau, puis par une solution aqueuse à 10% de NaHCO_3 , et à nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO_4 , puis concentré sous pression réduite. Le produit est isolé sous forme de cristaux beiges après une recristallisation dans un mélange de CH_2Cl_2 / Hexane, avec **une Tf=122 °C** et un rendement de **72%**.

8-1,2-Diaminobenzene-4,5-bis (thiocyanate)

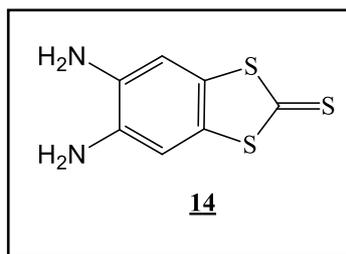
Ces deux adduits ont été synthétisée par un des membres du Laboratoire de matériaux organiques et hétéro chimie et nous a été offert. Nous rappelons leurs modes de préparation.



36,1 g (0,37 mol) de thiocyanate de potassium et 10 g (0,093 mol) d'orthophenylenediamine sont dissous dans 500 ml méthanol, et refroidit à -78°C . 29,8 g (0,19 mol) de Br_2 sont dilués dans 100 ml méthanol et ajoutés très lentement à la solution. Le mélange est remonté lentement à température ambiante et versé dans un 1 L d'eau puis filtré. Le filtrat est basifié par ajout d'ammoniac aqueux à 30 %. Le précipité jaune ainsi formé est filtré, lavé à l'eau et séché à l'air. Le produit brut est purifié par dissolution dans 'acétate d'éthyle et passage au travers d'un lit de silice. Après évaporation du solvant un solide jaune est récupéré. **Rdt : 9g**avec un rendement **48%**.

RMN ^1H (DMSO) (δ ppm): 5,47 (s, br, 4H), 6,90 (s, 2H).

9-5,6-diaminobenzène -1,3-dithiole-2-thione

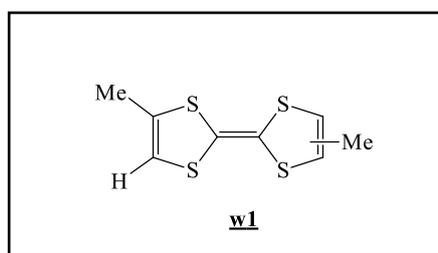


2,44 g (11 mmol) de 1,2-diamino-benzène-4,5 sont ajoutés à une solution dégazée de 8,71 g (36 mmol) de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 135 ml d'eau. La solution est chauffée 1 h à 70°C pour donner une solution marron clair. Une fois refroidit à 50°C , 1,4 ml (23,2 mmol) de CS_2 est ajouté goutte à goutte. Après une agitation de 2 h à 50°C puis de 3 h à température ambiante, le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché à l'air. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (CH_2Cl_2 / EtOAc (1 :3)) pour donner un solide jaune pale. **Rdt : 1,23 g** avec un rendement **52%**.

RMN ^1H (DMSO) (δ ppm): 5,07 (s, 4H), 6,76 (s, 2H).

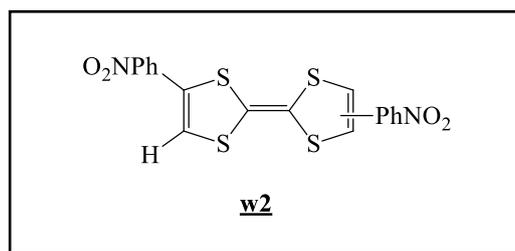
III-Synthèse de TTF cibles

1-4.4' ou 4.5'-diméthyl-TTF



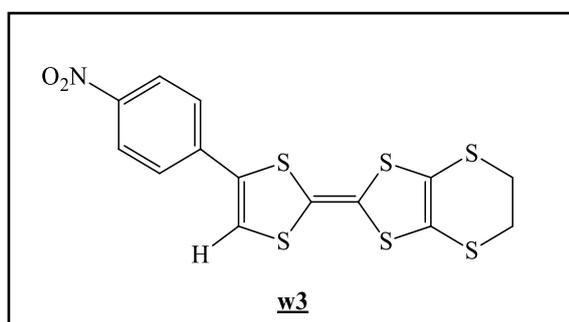
A une solution de 1g, 2,89 mmol (1 éq) d'hexafluorophosphate de 1,3-ditholium $\underline{5}$, dans 50ml d'acétonitrile, sont ajoutés à 0°C 10éq, 4,18 ml, 28,98 mmol de triéthylamine. A la fin de l'ajout on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante tout en maintenant l'agitation pendant 1 heure. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est traité à l'eau et extrait avec du CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO_4 avant d'être concentrée sous pression réduite. Le composé **w1** est isolé sous forme d'une poudre jaune orangé (**690 mg**) après recristallisation dans l'acétonitrile, avec un rendement de **60%**.

2-4.4' ou 4.5'-p-nitro-phényl-TTF



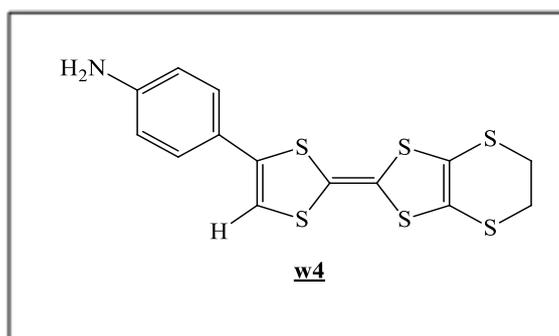
A une solution de 0,9 g, 2,43 mmol (1 éq) hexafluorophosphate de 1,3-dithiolium **6**, dans 50 ml d'acétonitrile, sont ajoutés à 0°C 10éq 3,51 ml, 24.39 mmol de triéthylamine. A la fin de l'ajout on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante tout en maintenant l'agitation pendant 1 heure. Après évaporation du solvant le résidu obtenu est traité à l'eau et extrait avec CH₂Cl₂. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur MgSO₄ avant d'être concentrée sous pression réduite. Le composé **w2** est isolé sous forme d'une poudre bleu nuit (**610 mg**) après recristallisation dans l'acétonitrile, avec un rendement de **56,48%**.

3-4.5-éthylènedithio-4'-p-nitrophényl-TTF



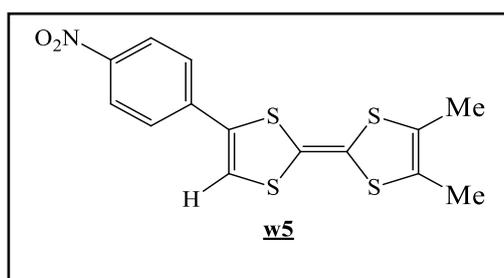
Dans un ballon de 100 ml on met un mélange de (0,2 g, 0,3 mmole 1éq) de sel d'héxafluorophosphate de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-yl-triphényl phosphonium **8** et de (0,1 g 0,3mmole 1 éq) de tétrafluoroborate de 4.5-éthylènedithio-2-méthylthio -1.3-dithiolium **11** dans 20 ml de ACN, puis on ajoute un excès de triéthylamine (3.07 mmol 10 éq). Le mélange réactionnel est maintenu pendant 4h à température ambiante, en suite le mélange évaporé sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur colonne de silice (éluant : CH₂Cl₂) pour conduire au produit **w3** désiré qui est sous forme d'une poudre noir, 14 mg, **11,66 %**, avec deux autres TTFs symétriques, avec deux autres TTFs symétriques, le 4.4' ou 4.5'-p-nitro-phényl-TTF : **6 mg, 4,72%** et le bis-éthylènedithio-TTF : **12 mg, 7,54%**.

4-4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF



Un mélange de 14 mg (1.36 mmol, 1éq) de et 8 mg (0.33 mmol, 2éq) d'étain et de 0.005 ml (0.165mmol, 5éq) d'acide chlorhydrique 35% dans 10 ml d'éthanol est portée à reflux sous un courant d'azote pendant 4h. Au cours de la réaction la solution passe d'une coloration noir foncé à une coloration jaune clair. Après évaporations sous vide, le résidu obtenu est traité par 50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 0,1M puis extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées à l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre puis séchée sur MgSO₄ avant d'être évaporée sous vide. Le résidu obtenu est chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂) pour donner le produit **w4** sous forme d'une poudre **14 mg** avec un rendement quantitatif.

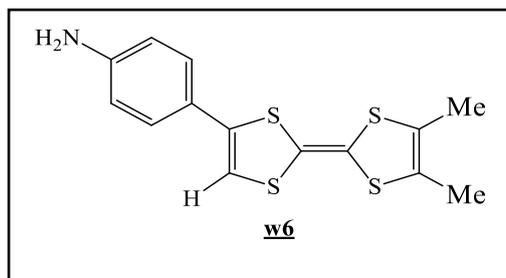
5-4.5-diméthyl-4'-nitrophényl-TTF



A une solution de 500 mg de phosphonate (2,2 mmol. 1 éq) dans 80 ml de THF anhydre, sous atmosphère d'azote et refroidie à -78°C sont additionnés 240 mg (2.2 mmol. 1 éq) de t-BuOK sublimés et conservés sous azote. Après une heure d'agitation à basse température, 900 mg (2.2mmol, 1 éq) de sel d'iminium sont ajoutés au mélange réactionnel. La réaction est poursuivie 1 h à -78°C, puis laissée revenir à température ambiante pendant toute la nuit. Le mélange réactionnel est dilué avec 80 ml d'éther et l'agitation est maintenue pendant une heure. Après filtration sur célite, le filtrat obtenu est concentré sous pression réduite (90 ml) avant d'être dilué avec 80 ml de toluène. Ensuite 30 ml d'acide acétique sont rajoutés et

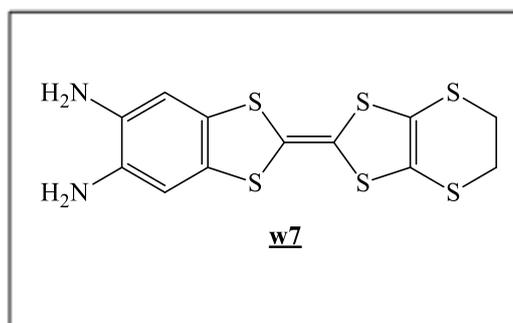
l'agitation est encore poursuivie pendant une heure. La phase organique est lavée à l'eau (5x150), séchée sur $MgSO_4$ puis concentrée sous vide, après recristallisation dans méthanol, le composé **w5** désiré **300 mg** et avec un rendement de **42,85%**.

6-4.5-diméthyl-4'-aminophényl-TTF



Même mode opératoire que pour le composé **w4** réalisé à partir de 300 mg (1.33mmol, 1éq) de **w5**, 336 mg (2.83 mmol, 2éq) d'étain et de 0.63 ml (7.08 mmol, 5éq) d'acide chlorhydrique 35% dans 30 ml d'éthanol. Le produit **w6** est obtenu sous forme d'une huile jaune qui cristallise pour donner une poudre jaune **274 mg** avec un rendement quantitatif.

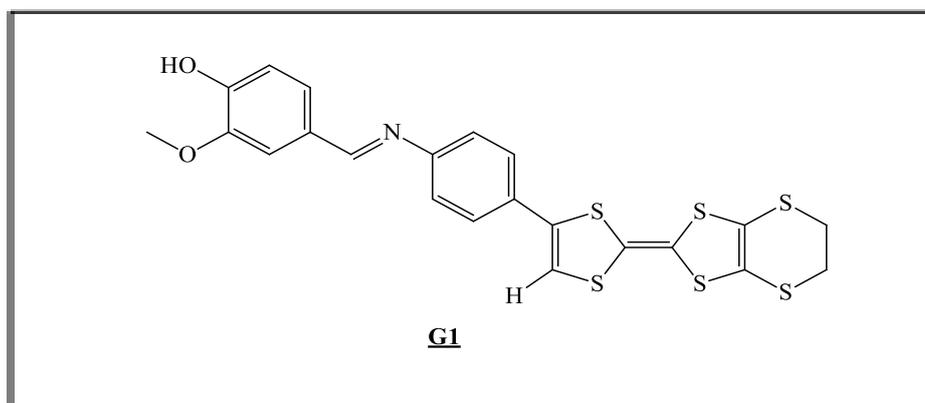
7-4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF



Un volume de 10 ml de triéthylphosphite est ajouté lentement à une solution de 4.5-éthylènedithio-1.3-dithiole-2-one (300mg ; 1,8mmol) et du 5,6-diaminobenzène -1,3-dithiole-2-thione (400 mg ; 1,8mmol). Le mélange est chauffé à 100 C° et agité pendant 3h. Après réaction, le solvant en excès est éliminé sous vide pour donner un résidu rouge huileux qui est soumis à une chromatographie sur colonne (gel de silice ; $CH_2Cl_2/ EtOAc$;(1/3)). Le produit brut recueilli est purifié par recristallisation ($CH_2Cl_2/ hexane$) pour donner une poudre orangée **w7**, **400 mg** avec rendement **58,82%**.

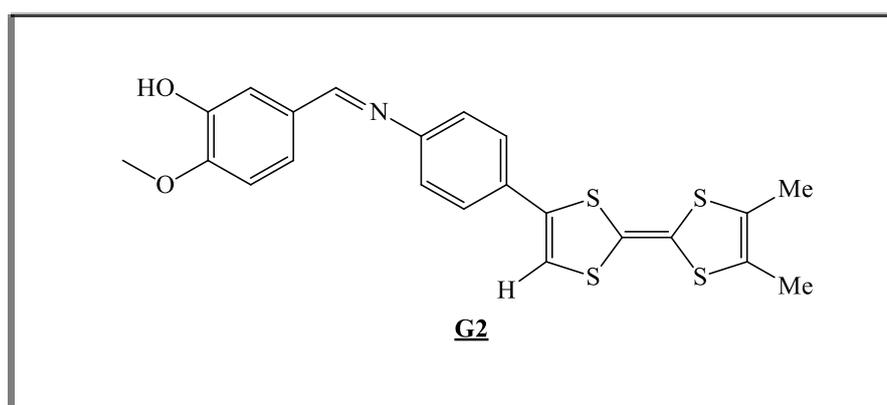
IV-Synthèse de TTF vanillé

1-4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF vanillé



La vanilline (5.53 mg ; 0.036 mmol 1éq) et le 4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF (14 mg ; 0.036mmol, 1éq) ont été dissous dans 10 ml d'éthanol anhydre séparément. La solution de 4.5-éthylènedithio-4'-p-aminophényl-TTF est ajoutée goutte à goutte à la solution de vanilline dans un ballon. Ensuite, ce mélange a été complété à 40 ml avec de l'éthanol anhydre à 95%. Sur ce dernier, on ajoute 2 à 3 gouttes de triéthylamine. Le mélange est agité et chauffé à 60 ° C pendant 6 h à reflux. L'avancement de réaction est suivi par CCM. Après évaporation sous pression réduite on obtient le produit **G1** sous forme d'une poudre aubergine **m= 10 mg** avec un rendement **50%** et un **R_f = 0.54**.

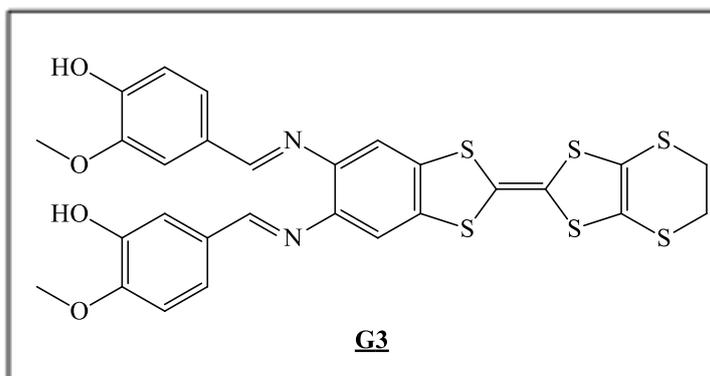
2-4.5-diméthyl-4'-p-aminophényl-TTF vanillé



On applique le même mode opératoire qui a été appliqué au composé **G1**. Sur 18 mg (0.054mmol, 1éq) de vanilline on ajoute 8 mg (0.054 mmol, 1éq) de 4.5-diméthyl-4'-p-

aminophényl-TTF dans 20 ml d'éthanol. Après la disparition de la tache de la vanilline de la CCM et après une évaporation on obtient une huile jaune.

3-4.5-éthylènedithio-4',5'-o-diaminobenzo-TTF vanillé



La synthèse du composé **G3** se fait avec un mode opératoire similaire à celui de **G1**. A partir de 200 mg (1,60mmol, 2éq) de vanilline et 300 mg (0,80 mmol, 1éq) de 4.5-éthylènedithio-4'.5'-o-diaminobenzo-TTF dans 20 ml d'éthanol. Après traitement, le produit **G3** est obtenu sous forme d'une huile rouge brique de masse **280 mg** et avec un rendement de **54,90%** et un **R_f = 0.6**.