



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Larbi TEBESSI-Tébessa
Facultés des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie

Département: Science de la matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Science de la matière

Filière: Chimie

Option: Chimie organique

Thème:

Préparation d'un nouveau TTF iminé-vanillé

Soutenu par :

MALEK Nadir

SLIMANI Ward

Devant le jury

BOUGUessa Sabrina	M.C.A	U.Tébessa	Présidente
GOUASMIA Abdelkrim	Professeur	U.Tébessa	Rapporteur
HAFSI Yasmina	M.A.A	U.Tébessa	Examineur

Date de soutenance: 23/09/2020

Année universitaire 2019/2020



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)



Nous soussignons

Nom, prénom: SLIMANI Ouard & MALK Nadine

N° de carte d'étudiant: (1).....(2).....

Régulièrement inscrits (es) en **Master** au **Département Sciences de la Matière**

Année universitaire: 2019/2020

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Chimie

Spécialité: chimie organique

Intitulé du mémoire: préparation d'un nouveau TTF
imine-vanillé

Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons 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:

Les étudiants seront convoqués 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'exclusions définitive

29 نوفمبر 2020

Handwritten signatures and stamps in Arabic, including a red circular stamp of the Faculty of Exact Sciences and Natural Sciences.

Fait à Tébessa, le:.....

Signature des étudiants (es):

(1): SLIMANI Ouard (2): Malk Nadine



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : Sciences de la Nature

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Année universitaire 2019/2020



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidat (e) :

Nom et prénom du candidat : Schmani Wawal

Intitulé du Sujet : Préparation d'un nouveau TTF
Finie - vérifiée

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : Bouguessa Sabrina

Grade : NCA

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

- 1/ Fautes d'orthographe et de nomenclature
- 2/ Utilisation de termes en spectroscopie UV+RON inadéquats
- 3/ Numérotation incorrecte et table des matières désordonnée
- 4/ Renvoier la rédaction de quelques paragraphes

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

.....

.....

.....

.....

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le.....

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

لويزة صبريد

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier notre Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la volonté pour réussir cette modeste recherche scientifique.

*Nous adressons nos sincères remerciements et notre gratitude à notre encadreur le Pr. **Abdelkrim Gouasmia** pour l'assistance et la direction fournies par lui pendant la période de réalisation de ce travail.*

*Nous voudrions remercier notre chère enseignante **Sabrina BOUGUESSA**, maitre de conférences classe A à l'université de Tébessa d'avoir mobilisé son temps pour examiner ce travail, nous la remercions aussi pour nous avoir fait partager son expérience et sa culture scientifique, et le grand honneur qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.*

*Nous remercions notre-dame **HEFSI Yasmina** maitre de conférences à l'université de Tébessa d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous adressons également notre sincères remerciements aux doctorantes **Takoua BELGHIT** et **Chaima AOUACHRIA** Pour leurs temps, disponibilité, au niveau de laboratoire, nous les espérons le succès dans leurs vies.*

Nous remercions très chaleureusement tous mes camarades et nos amis de promotion 2020, pour leur collaboration et pour les bons moments que nous avons partagés avec eux

En fin nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, même avec un mot gentil.

Dedicace

Je dédie ce modeste travail avec un énorme bonheur et une extrême joie

- ❖ *A ma chère mère que dieu la protège et la garde*
- ❖ *A mon cher père qu'Allah paix à son âme*
- ❖ *À mes frères Abdelhakim Gilani, Rabia et WALID*
- ❖ *Mes sœurs Safwa, Wafa, Warda et Ahlame.*
- ❖ *Au jeune Chamss eddine, Maria, Adam Takoua et SIWAR*
- ❖ *À tous les amis, en particulier Khaled EZEDDINE, Haithem AL-HOUMEH, Ashref SALMA et Baha eddine MOUSSA.*

Dedicace

Je dédie ce modeste travail avec un énorme bonheur et une extrême joie

- ❖ *A ma chère mère que dieu la protège et la garde*
- ❖ *A mon cher père que dieu le protège et le garde*
- ❖ *À mes frères Marwane , ALI*
- ❖ *Mes sœurs Asma ,Donia et Rawa et Nour.*

Résumé

La synthèse de nouvelles structures hybrides basées sur des molécules actives, peut présenter une piste pour la recherche de nouveaux composés à haute valeur ajoutée.

Les dérivés de la vanilline présentent un certain nombre d'activités biologiques et la molécule du tétrathiafulvalène (TTF) est connue pour ses propriétés donatrice d'électrons. A cet effet, il est judicieux de connaître l'influence mutuelle de l'effet de la vanilline sur le potentiel de conduction du TTF et le pouvoir donneur de ce dernier sur la réponse biologique.

Un nouveau tétrathiafulvalène vanillé a été synthétisé par condensation de la vanilline, via une fonction imine, sur un motif de TTF convenablement fonctionnalisé. L'étude électrochimique et spectroscopique a permis de vérifier l'association effective entre les deux ligands, TTF et vanilline .

Abstract

The synthesis of new hybrid structures based on active molecules may present an important field for the search for new compounds with high added value.

Vanillin derivatives exhibit a number of biological activities and the tetrathiafulvalene (TTF) molecule is known for its electron donating properties. To this end, it is advisable to know the mutual influence of the vanillin's effect on the conduction potential of TTF and the donor power of the latter on the biological response.

A novel vanilla tetrathiafulvalene was synthesized by condensation of vanillin, via an imine function, on a suitably functionalized TTF unit. The electrochemical and spectroscopic study verified the effective association between the two ligands, TTF and vanillin.

ملخص

قد يوفر تركيب الهياكل الهجينة الجديدة القائمة على الجزيئات النشطة وسيلة للبحث عن مركبات حديثة ذات قيمة مضافة عالية.

تُظهر مشتقات الفانيلين عددًا من الأنشطة البيولوجية، ويُعرف جزيء رباعي الثيا فلفالان بخصائص منحه للإلكترون. تحقيقًا لهذه الغاية، من المهم معرفة التأثير المتبادل للفانيلين على خاصية الناقلية لجزيء رباعي الثيا فلفالان وقابلية هذا الأخير على الاستجابة البيولوجية

تمّ ادخال الفانيلين على جزيء رباعي الثيا فلفالان الأميني عن طريق تكثيفه عبر وظيفة ايمين، أتاحت الدراسة الكهروكيميائية والطيفية التحقق من الارتباط الفعال بين المركبين.

Table des Matière

Table des Matière	
<i>Liste des figures</i>	
<i>Liste des Tableau</i>	
<i>Liste des Schéma</i>	
<i>Introduction générale</i>	
CHAPITRE 1 GENERALITE SUR LE TETRATHIAFULVALENE ET LA VANILLINE	
1- Le tétrathiafulvalène	1
Présentation du motif de tétrathiafulvalène :	1
Les différentes classes de conducteurs organiques :	2
Les polymères conducteurs :	2
Les dérivés du fullerène	3
Les matériaux organiques cristallins :	3
La conductivité :	5
2 Nouvelles applications du noyau TTF :	5
2.1 L'ingénierie moléculaire :	5
2.2 Applications du TTF:	6
3 Différentes méthodes de préparation du tétrathiafulvalène :	6
3.1 Par action d'une base sur un sel de ditholium :	7
3.2 Par réaction de type Wittig :	7
3.3 Par réaction de type Wittig-Horner :	7
3.4 A partir de couplage croisé :	8
La vanilline :	9
1-Origine :	9
2-Présentation de la molécule de la vanilline :	9
3-Obtention de la vanilline :	10
3.1 Par extraction de l'arôme :	10
3.2 Par synthèse chimique :	11
✓ Synthèse industrielle à partir du gaïacol	11
4 –Caractéristique spectrale de la vanilline :	12
4.1 Spectre Infra-rouge :	12
Le spectre IR de la vanilline comporte plusieurs élongations :	12
4.2 Spectre RMN :	13
5. Effet biologique de la vanilline :	13

5.1 Propriétés anti-cancer :	14
5.2 Propriétés antioxydants:	14
5.2 Propriétés antibactériens:	14
5.3 Propriétés antidépresseur:	14
6-Utilisations de la vanilline :	15
7-Les bases de Schiff :	15
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES BASES DE SCHIFF TYPE DE TETRATHIAFULVALENE VANILLES.....	17
<i>I-Synthèse de Précurseurs</i>	18
1-Synthèse d'hexafluorophosphate de 4(p-nitrophenyl)-1,3-dithiolium et 4-(p- nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione:	18
2-Synthèse de 4,5 éthylènedithio-1,3dithiole-2-thione et 4,5- Bis (méthylsulfanyl) -1,3- dithiole-2-thione	21
3-Synthèse 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one	23
<i>II- Synthèse de tétrathiafulvalène cible</i>	23
1- Synthèse de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-4'-(nitrophenyl) TTF	23
2- Synthèse de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-4'-(aminophenyl) TTF	24
<i>III- Synthèse de tétrathiafulvalènevanillé</i>	25
<i>IV- Etude spectroscopique</i>	27
1. Etude spectroscopique UV-Visible	27
2 Etude spectroscopique Infra rouge.....	31
3 -Etude spectroscopique RMN	34
3-1- Spectre RMN du proton de 2-bromo4-(p-nitroacetophenone) :	34
3-2- Spectre RMN du proton de l'intermédiaire nitré :	35
3-3-Spectre RMN du carbone treize de l'intermédiaire nitré :	37
3-4- Spectre RMN du tétrathiafulvalène iminé cible :	38
<i>V- Etude électrochimique</i>	40
1-Généralités	40
2-Résultats et discussions :	42
Conclusion et Perspectives	48
Partie expérimentale.....	50

Liste des figures

Figure 1 : Structure de l'unité de TTF et TCNQ	1
Figure 2 : Voltammogramme du TTF (10^{-3} M dans CH_3CN , TBAPF_6 (10^{-1} M)).....	2
Figure 3 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF	2
Figure 4 : La molécule de Fullerène.....	3
Figure 5 : Structure cristalline de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$	3
Figure 6 : Spectre IR de la vanilline.....	13
Figure 7 : Spectre RMN de la vanilline	13
Figure 8 : Spectre UV de la one, thione et le TTF vanillé dans le dichlorométhane	28
Figure 9 : Spectre UV de la one, thione et le TTF vanillé dans l'acétonitrile	28
Figure 10 : Excitation et orbitales molécule du benzène	29
Figure 11 : La forme neutre et dipolaire de la molécule du benzaldéhyde	29
Figure 12 : Spectre UV de la molécule de la vanilline.....	30
Figure 13 : spectre IR de 4-(p-nitrophenyl)-1,3dithiole-2-thione	31
Figure 14 : spectre IR de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one.....	32
Figure 15 : Spectre IR de TTF iminé-vanillé	33
Figure 16 -a :Spectre 1 H RMN de 2-bromo4-(p-nitroacetophenone).....	34
Figure 17-a : Spectre 1 H RMN de 4-(p-nitrophényl)-1,3dithiole-2-thione.....	36
Figure 18 : Spectre 13C RMN de 4-(p-nitrophenyl)-1, 3dithiole-2-thione.....	38
Figure 19: Spectre 1H RMN du TTF iminé.....	39
Figure 20 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques (voltammétrie).....	41
Figure 21 : Allure générale d'un voltammogramme de TTF.....	42
Figure 22 : Voltamogrammes de Vanilline	44
Figure 23 : Voltamogrammes de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione.....	44
Figure 24 : Voltamogrammes de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one.....	45
Figure 25 : Voltamogrammes de TTF W.....	45
Figure 26 : Voltamogrammes de TTF iminé-vanillé	45

Liste des Tableau

Tableau 1: <i>Grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons-π</i>	4
Tableau 2: <i>Différentes catégories de contre-ions (anions) rencontrées dans des SIR</i>	5
Tableau 3: Caractéristiques des composés 1, 2, 3, 4, 5 et 6	20
Tableau 4: Caractéristiques de composé 9.	23
Tableau 5: Caractéristiques du TTF W	24
Tableau 6: Caractéristiques du TTF N	25
Tableau 7: Caractéristiques du TTF iminé-vanillé.....	26
Tableau 8: Les potentiels d'oxydo-réduction	42

Liste des Schéma

Schéma 1: Modifications structurales du noyau TTF.	6
Schéma 2: Les différents domaines d'application du TTF	6
<i>Schéma 3:</i> Condensation de sels de dithiolium	7
<i>Schéma 4:</i> Condensation selon réaction de type Wittig.....	7
<i>Schéma 5:</i> Condensation selon réaction de type Wittig-Horner.	8
<i>Schéma 6:</i> Condensation de chalcogénones.	8
<i>Schéma 7:</i> La structure topologique de la vanilline	9
<i>Schéma 8:</i> Synthèse de la vanille à partir de l'eugénol.....	11
<i>Schéma 9:</i> Synthèse de gaïacol	11
<i>Schéma 10:</i> Synthèse de la vanille à partir du gaïacol / procédé Rhodia	11
Schéma 11: Synthèse de la vanilline à partir de la lignine	12
<i>Schéma 12:</i> Synthèse de base de Schiff.....	15
Schéma 13 : Dérivés de bases de Schiff vanillées.....	16
Schéma 14: Structure topologique de la molécule cible.....	18
Schéma 15: synthèse multi-étapes des 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione.....	19
Schéma 16: synthèse de la 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione et 4,5- Bis(methylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-thione	22
Schéma 17: Transformation de la dithiolthione en dithiolone.....	23
Schéma 18: Couplage croisé des chalcogénones.....	24
Schéma 19: Réaction de réduction du TTF N	24
Schéma 20: réaction de formation de base de Schiff entre TTF aminé et vanilline	26

Introduction générale

La nature et sa diversité chimique gigantesque constituent un réservoir immense de molécules bioactives au potentiel thérapeutique vaste. Aujourd'hui, la santé humaine et ses préoccupations multiformes interpelle ce « coffret à trésors » de molécules à les identifier, à les imiter et à les appliquer aux pathologies qui nous touchent.

Actuellement, la majorité des molécules utilisées pour la confection de médicaments sont issues de la synthèse chimique et de l'hémisynthèse et présentent moins d'effets secondaires que les molécules naturelles de départ.

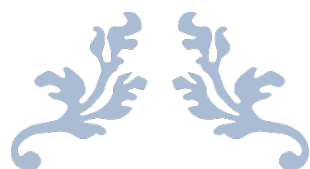
Parmi les molécules naturelles qui connaissent un essor fulgurant on recense la vanilline, qui a montré, via des études récente, des effets anti-inflammatoire, anticancéreuse, antibactérienne et anti oxydants pouvant anéantir les radicaux libres.

Les composés hétérocycliques contenant le soufre et l'azote sont devenus des éléments clés dans le développement de composés d'intérêt biologique et médicinal. Ils peuvent, également, être des outils utiles dans la conception de nouveaux polymères, matériaux électroniques et supraconducteurs.

Le TTF est une molécule « magique », de part sa nature donatrice, constitue avec ses dérivés, la base de la grande majorité des matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs connus à ce jour.

Dans ce travail, un nouvel assemblage moléculaire a été synthétisé contenant à la fois la molécule de la vanilline biologiquement active et la molécule du tétrathiafulvalène potentiellement donneuse d'électron.

Dans une première partie, nous ferons un point sur l'état de connaissances d'une part sur le donneur TTF et ses propriétés et d'autre part, un aperçu sur la vanilline et ses utilités. Puis nous aborderons nos stratégies de synthèse et nos résultats obtenus.



CHAPITRE 1
GENERALITES SUR LE
TETRATHIAFULVALEN
E ET LA VANILLINE



1- Le tétrathiafulvalène

Au cours de ce premier chapitre, nous allons aborder l'historique, les caractéristiques et les principales applications de la molécule du tétrathiafulvalène et de la vanilline.

Présentation du motif de tétrathiafulvalène :

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un hétérocycle soufré non aromatique de formule brute $C_6H_4S_4$ (figure1). Il existe sous forme de poudre ou de 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. Il est stable chimiquement, 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 deux électrons aux oxydants puissants comme le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) (Figure1).¹

Le véritable essor de ce domaine de recherche débute en 1973, lorsque Cowan et

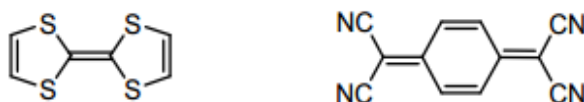


Figure 1 : Structure de l'unité de TTF et TCNQ

Coll²associent le tétrathiafulvalène (TTF) et le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) pour conduire à la formation du complexe de transfert de charge TTF-TCNQ. Ce dernier

Présente des propriétés électriques extraordinaires qui font de lui le premier véritable métal organique. Ce résultat promoteur a présenté un défi de grande envergure pour les chimistes afin de synthétiser de nouveaux dérivés du TTF pouvant donner de matériaux égalant au TTF-TCNQ ou au mieux aboutissant à des sels supraconducteurs³

Le caractère conducteur d'un matériaux peut être évalué par la technique de la voltammétrie cyclique. Cette dernière, consiste à faire un balayage aller-retour en tension donnant lieu à deux étapes redox réversibles à un électron (Figure 2), caractérisées par deux pics d'oxydation (E^1_{ox} , E^2_{ox}) et deux pics de réduction (E^1_{red} , E^2_{red}) à partir des quels les potentiels de demi vague $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ peuvent être déduits

¹ Ferraris, J. P.; Cowan, D. O., Walatka, V.; Perlstein, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.

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

³ 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**.

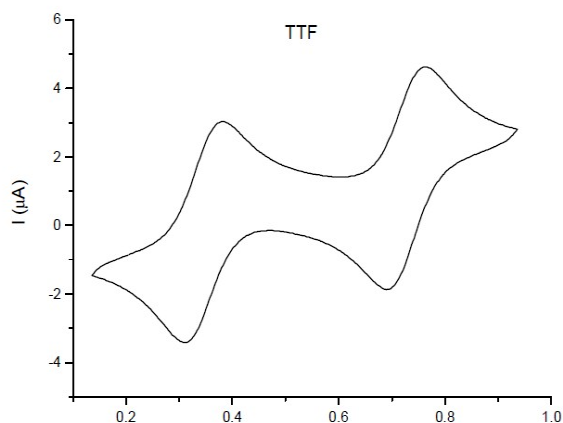


Figure 2 : Voltammogramme du TTF ($10^{-3}M$ dans CH_3CN , $TBAPF_6$ ($10^{-1}M$))

Les espèces oxydées générées par la première vague d'oxydation qui donne lieu à la formation d'un cation radical et la deuxième à un dication sont très stable grâce à la formation des hétérocycles 1,3-dithiolium aromatiques (Figure 1).⁴

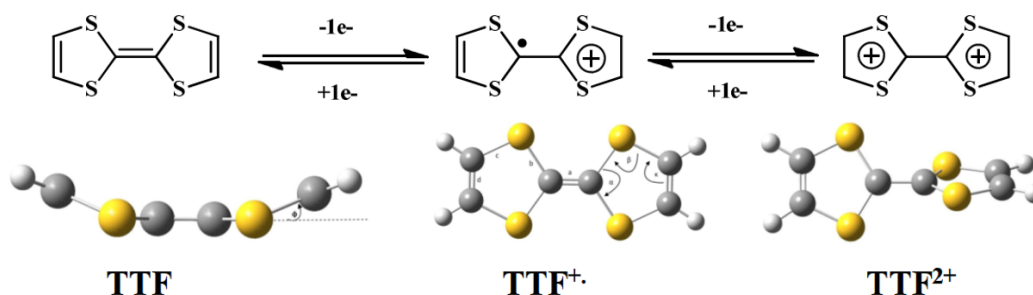


Figure 3 : Gain d'aromaticité lors de l'oxydation du TTF

Les différentes classes de conducteurs organiques :

Les conducteurs organiques se répartissent en trois grandes familles :

Les polymères conducteurs :

Les principales classes de polymères conducteurs sont de type:

- Les polymères conjugués dopés comme le polyacétylène, le polythiophène, le polyphénylène, le polypyrrole, ...etc.⁵
- les polymères de type (SN)_x.⁶
- Les polymères organométalliques.⁷

⁴ 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

⁵F. Garnier, *La Recherche*, 1987, 28,513.

⁶M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols, *Chemical Reviews*, 1979, 79, 3.

Les dérivés du fullerène

L'exemple le plus représentatif est les sels alcalins du fullerène de formule $A_3 C_{60}$ avec $A = K, Rb, Cs, \dots$ etc. qui sont à l'origine à plusieurs conducteurs et supraconducteurs tridimensionnels⁽¹⁰⁾.



Figure 4 : La molécule de Fullerène

Les matériaux organiques cristallins :

Cette famille de matériaux issus de l'interaction de deux entités antagonistes se présente sous deux formes:

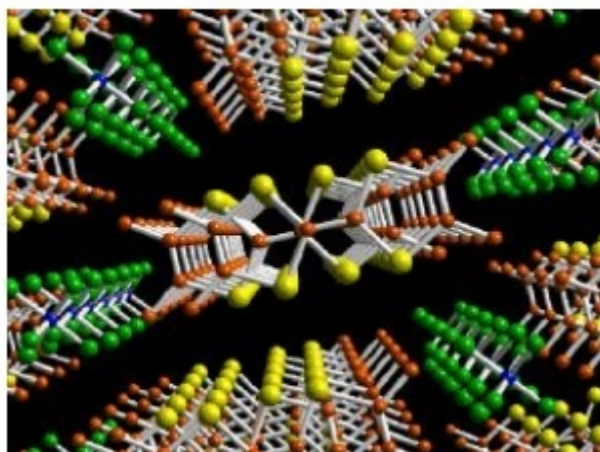
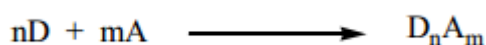


Figure 5 : Structure cristalline de (TMTSF)2ClO4.

Les complexes de transfert de charge :

Ce sont des entités stables qui résultent d'un transfert d'électron entre un donneur (D) riche en électrons π , tel que le TTF, et un accepteur (A) pauvre en électrons π , tel que le TCNQ. La réaction d'oxydo-réduction entre (D) et (A) qui génère le complexe peut être représentée par l'équation suivante

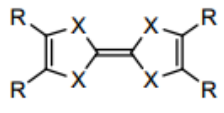
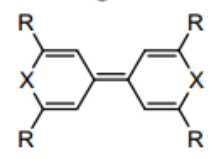
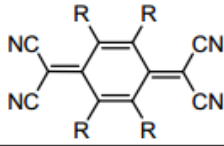
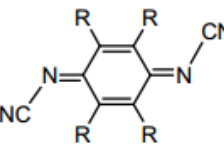
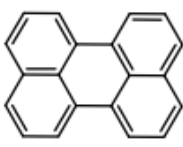
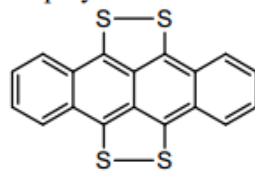
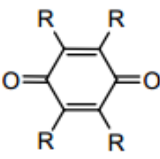
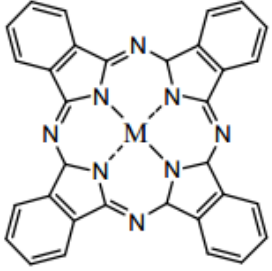
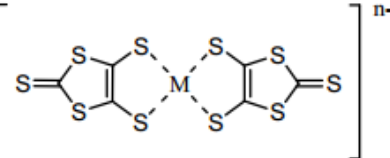


Les principales grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons π sont citées

⁷H. S. Nalwa, *Applied Organometallic Chem.*, 1990. 4, 91.

dans le tableau 1

Tableau 1: Grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons- π .

Donneurs	Accepteurs
<p>Espèces isoélectroniques de l'heptafulvalène</p>  <p>tétrachalcogènofulvalène</p>  <p>bis(chalcogènopyranylidène)</p>	<p>Tétracyanoquinodiméthane (TCNQ)</p> <p>et ses dérivés</p>  <hr/> <p>Dicyanoquinonediimine (DCNQI)</p> <p>et ses dérivés</p> 
<p>Arènes condensés et polythioarènes</p>  <p>pérylène</p>  <p>tétrathiatétracène</p>	<p>Quinones et ses dérivés</p>  <p>quinones</p>
<p>Espèces organométalliques</p>  <p>phthalocyanines</p>	<p>Espèces organométalliques type complexes dithiolènes</p>  <p>$[M(dmit)_2]^{n-}$</p>

Les sels d'ions radicaux :

Ce sont également des entités stables résultant de l'association d'un donneur d'électron π oxydé tel que le cation radical d'un TTF et d'un contre-ion, le plus souvent un anion inorganique, qui assure la neutralité électrique du sel. La réaction d'oxydation conduisant au sel d'ion radical est donnée par l'équation suivante:

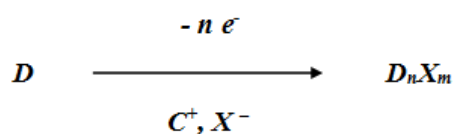


Tableau 2: Différentes catégories de contre-ions (anions) rencontrées dans des SIR.

Anions monovalents (avec différentes géométries)		Anions métalliques (à valence variable)	
Géométrie	Exemples	Valence	Exemples
Sphérique	Br ⁻ , Cl ⁻ , ...	Monovalent	Au(X) ₂ ⁻ , X = I, Br, CN, ...
Octaédrique	PF ₆ ⁻ , AsF ₆ ⁻ , ...		M(SCN) ₂ ⁻ , M = Ag, Cu, ...
Tétraédrique	BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ReO ₄ ⁻ , ...	Divalent	MnCl ₃ ⁻ , ...
Planaire	NO ₃ ⁻ , ...		MCl ₄ ²⁻ , M = Mn, Co, ...
Linéaire	SCN ⁻ , AuBr ₂ ⁻ , ...	Trivalent	Hg(X) ₈ ²⁻ , X = Br, Cl, ...
			M ₆ O ₁₉ ²⁻ , M = Mo, W, ...
			NbCl ₁₈ ³⁻ , ...

Parmi les sels d'ions radicaux synthétisés par la méthode d'électro cristallisation, nous pouvons citer la série des sels de Bechgaard (TMTSF)₂X^{8,9} ainsi que les sels du (BEDT-TTF)_nX¹⁰.

La conductivité :

Une des principales propriétés des matériaux organiques est sa capacité de conduire le courant électrique définie par la conductivité. Cette dernière est exprimée en Ω⁻¹cm⁻¹ ou en S.cm⁻¹ avec Ω = ohm ; S = Siemens. En conséquence, le matériau peut être un conducteur, semi conducteur ou isolant.

En revanche, la conductivité évolue en fonction de la température et de là on peut observer deux cas : un comportement métallique qui par l'augmentation de la conductivité par abaissement de la température. Le comportement semi-conducteur, correspond à une diminution de la conductivité par abaissement de la température.

2 Nouvelles applications du noyau TTF :

2.1 L'ingénierie moléculaire :

L'ingénierie moléculaire autour du motif de TTF a mis en évidence d'importantes possibilités de modifications structurales (Schéma 2), pouvant aboutir à une multitude de structures versatiles.

⁸K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, M.J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, 33, 1119.

⁹K. Bechgaard, K. Carneiro, F.G. Rasmussen, K. Olsen, G. Rindorf, C.S. Jacobsen, M.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2440.

¹⁰M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, dans *Organic Superconductors. Synthesis, Structure, Properties and ; R.N. Grimes, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.*

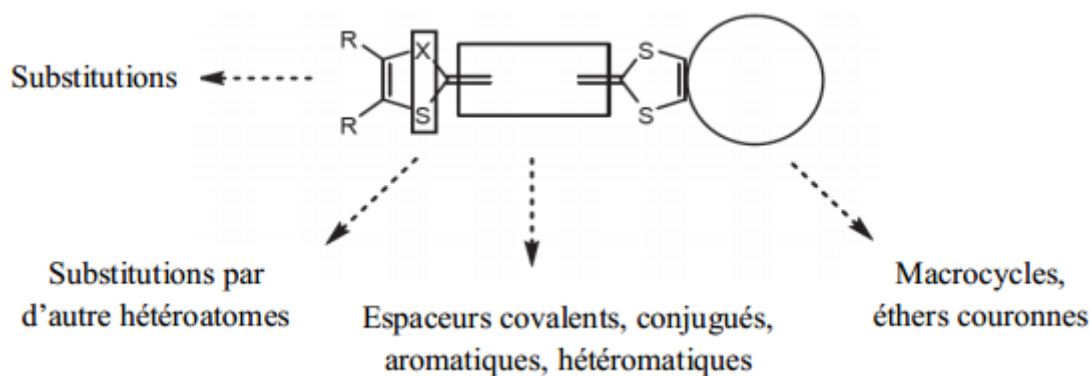


Schéma 1: Modifications structurales du noyau TTF.

2.2 Applications du TTF:

Le noyau TTF et ses dérivés, ont conduit grâce à leurs caractéristiques, notamment leur stabilité et leur caractère rédox réversible, à un nombre conséquent d'applications dans la chimie des matériaux. Les différents domaines d'application du TTF sont présentés sur le schéma suivant¹¹:

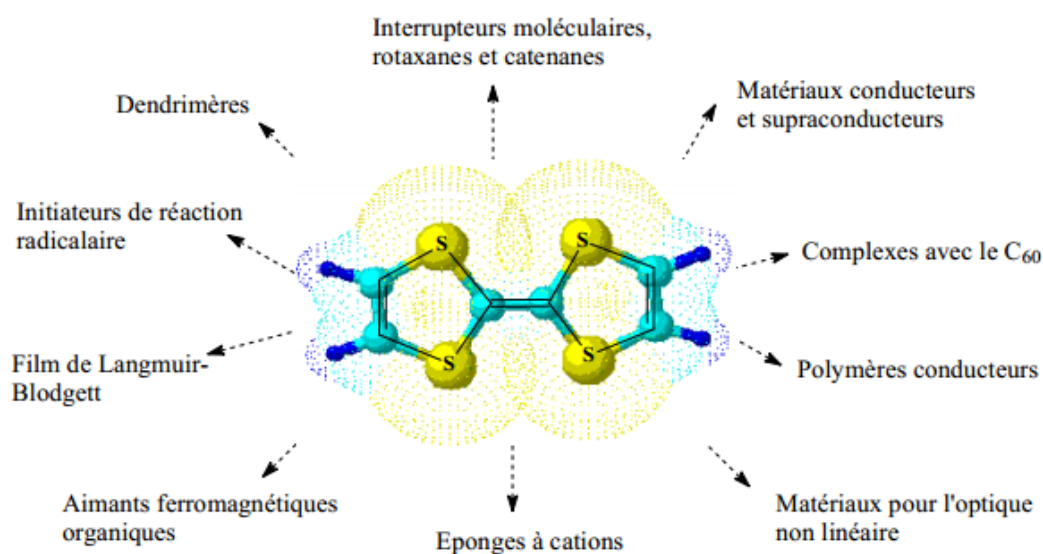


Schéma 2: Les différents domaines d'application du TTF

3 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.

¹¹ C. Carcel, Thèse de doctorat, Univ. Montpellier II, 2001, page 5

3.1 Par action d'une base sur un sel de ditholium :

Il s'agit dans ce cas de condenser deux sels de ditholium, en éliminant un proton dans la dernière étape par l'action d'une base comme la triéthylamine Et₃N)

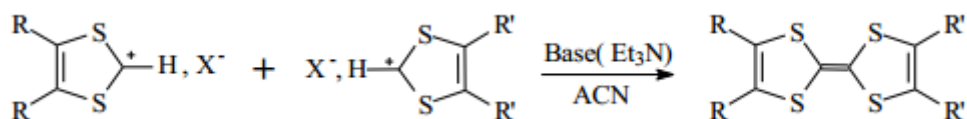


Schéma 3: Condensation de sels de ditholium

3.2 Par réaction de type Wittig :

Cette voie consiste à condenser un sel de ditholium et un ylure provenant d'un sel de phosphonium^{12,13,14}. L'intermédiaire résultant est traité par un agent basique pour conduire au TTF dissymétrique comme le montre le schéma ci-après

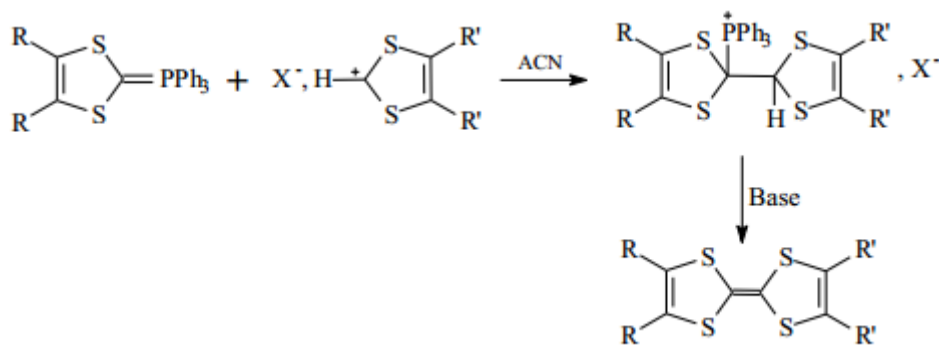


Schéma 4: Condensation selon réaction de type Wittig.

3.3 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 neutre^{15,16}, qui par la suite mène au produit cible par acidification. Cette séquence réactionnelle est illustrée sur le schéma ci-dessous,

¹² - C. Gonnella, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 369.

¹³ - J.M. Fabre, L. Giral, A. K. Gouasmia, H. J. Cristau, Y. Ribeill, *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1987, 5, 823-826

¹⁴ - L. Kaboub, J. P. Legros, B. Donnadieu, A. K. Gouasmia, L. Boudiba, J. M. Fabre, *J. Mater Chem*, 2004, 13, 1-6

¹⁵ -K. Lerstrup, I. Johannsem, M. Jorgensen, *Synth. Metals*, 1988, 27, B9.

¹⁶ -G. V. Tormos, V. Y. Khodorkovsky, A. S. Edzina, O. J. Neiland sand, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 1355.

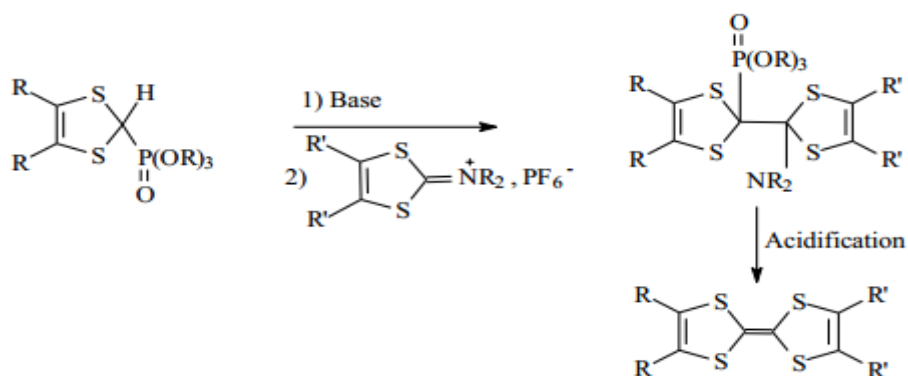


Schéma 5: Condensation selon réaction de type Wittig-Horner.

3.4 A partir de couplage croisé :

C'est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire condenser deux espèces chalcogénées différentes : la 2-one^{17,18}, 2-thione^{19,20} ou 2-sélénone^{21,22}-1,3-dithiole (ou 1,3-disélénole) par l'intermédiaire d'un dérivé de phosphore trivalents tels que le phosphite de triméthyle P(OMe), pour conduire avec des rendements variables, à un mélange de TTF tétrahétérofulvalènes correspondants. Cette séquence peut être représenté par le schéma suivant :

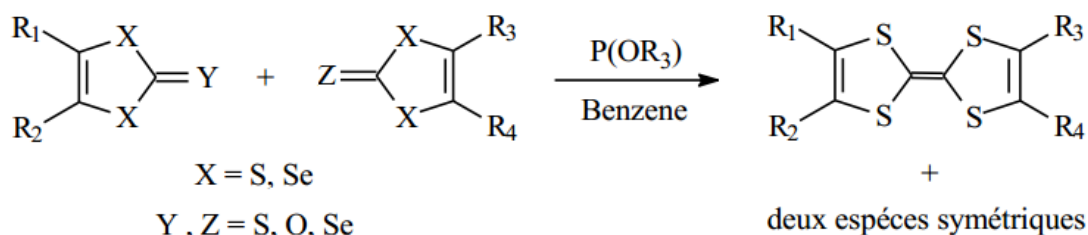


Schéma 6: Condensation de chalcogénones.

¹⁷ -R. R. Schumaker, V. Y. Lee, E. M. Engler, J. Phys. Collog., 1983, 44, C3 1139.

¹⁸ -P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amieil, G. Kerver, E. Torreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsen, K. Bechgaard, J. Phys. Lett, 1997, 38, 1233.

¹⁹ -C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, J. Org. Chem., 1976, 41, 2855.

²⁰ -H. D. Hartzler, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 1412.

²¹ P. Delhaes, S. Flandrois, J. Amieil, G. Kerver, E. Torreilles, J. M. Fabre, L. Giral, C. S. Jacobsem, K. Bechgaard, J. Phys. Lett., 1997, 38, 1233.

²² -J. H. Perlstein, Angew. Chem., Int. Ed., 1977, 16, 519.

La vanilline :

1-Origine :

La vanille est une substance aromatisant naturelle découverte en 1520, lors de la conquête du Mexique par les espagnols, Ce n'est qu'en 1703 qu'on utilise le terme de « vanilla » introduit par le botaniste le père plumier .

La vanilline qui provient des gousses de la vanille a été découverte en 1813 par Bucholtz, et sa structure a été étudiée par Tiemann et Haarmaan en 1874 Elle est responsable de l'arôme et de l'odeur caractéristique de la vanille.

La vanilline extraite de la vanille est très chère à produire et à préparer mais la vanilline synthétique, qui représente plus de 75% de la quantité totale mondiale, peut être fabriquée à faible coût par divers procédés. Cette vanilline d'origine artificielle est utilisée dans l'alimentation et les parfums.

Il est pratiquement impossible de reconnaître la vanilline si elle est d'origine naturelle ou synthétique. La différence réside dans la qualité, la complexité et la richesse de l'arôme naturel de vanille qui contient de nombreux autres composants aromatisants, alors que la vanilline obtenue par synthèse est chimiquement pure²³

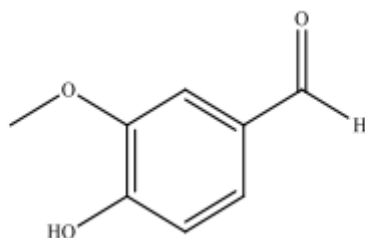


Schéma 7: La structure topologique de la vanilline

2-Présentation de la molécule de la vanilline :

La vanilline est un composé organique de formule brute $C_8H_8O_3$ appartenant à la famille des aldéhydes phénoliques de structure : 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde Sa masse moléculaire vaut $152,15 \text{ g.mol}^{-1}$ et son point de fusion et d'ébullition atteignent $81-83 \text{ }^\circ\text{C}$ et $285 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement. 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, les huiles et le chloroforme.

²³ La vanilline : dualité synthétique-naturel, travaux d'initiative personnelle, M. Traore, 2006

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. de l'odeur. 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 :

3.1 Par extraction de l'arôme :

✓ 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

La vanille 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 où 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.

3.2 Par synthèse chimique :

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 synthétisé 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 gaïacol.

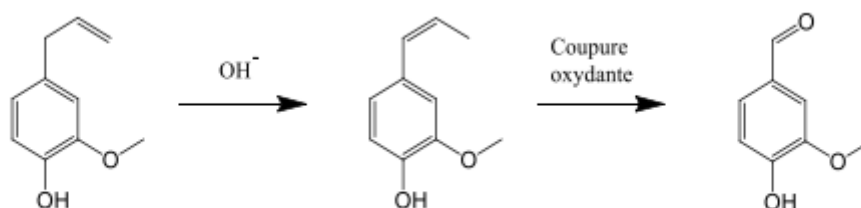


Schéma 8: Synthèse de la vanille à partir de l'eugénol

✓ Synthèse industrielle à partir du gaïacol

C'est une préparation inventée par Reimer à partir de gaïacol : 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

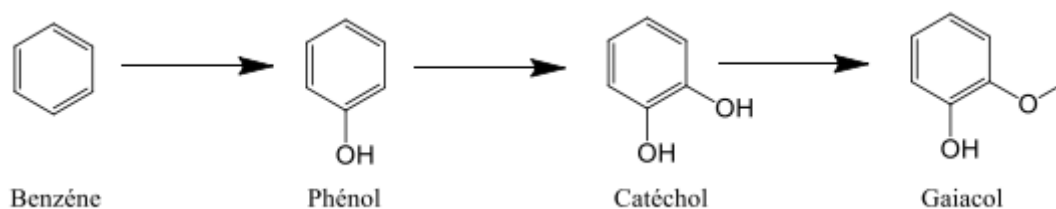


Schéma 9: Synthèse de gaïacol

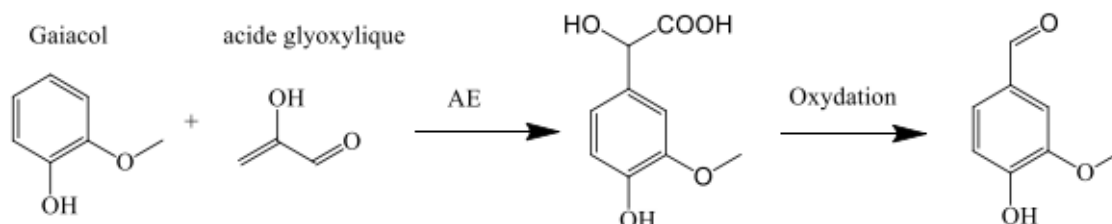


Schéma 10: Synthèse de la vanille à partir du gaïacol / procédé Rhodia

✓ **Nouvelle voie de synthèse à partir de la lignine**

La lignine, provenant du déchet de manufacture de pâte à papier est un polymère complexe présent dans le bois, est traitée par des micro-organismes, pour la décomposer en monomères, notamment en acide férulique, lui même oxydé en vanilline.

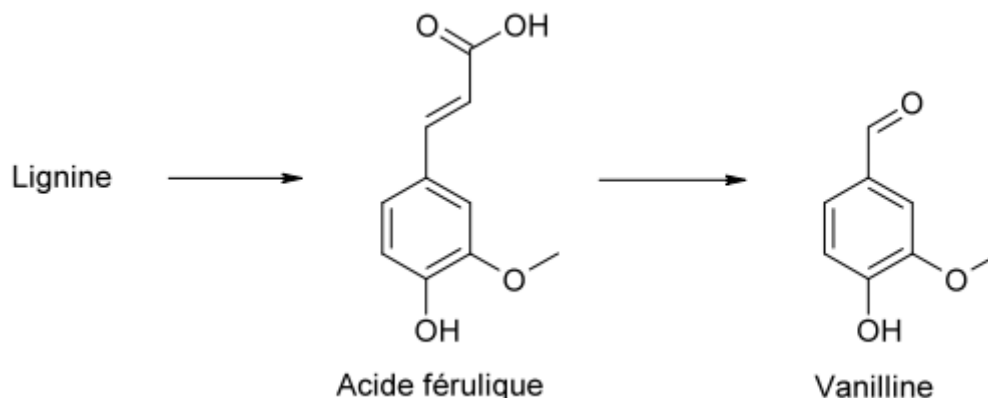


Schéma 11: Synthèse de la vanilline à partir de la lignine

4 –Caractéristique spectrale de la vanilline :

4.1 Spectre Infra-rouge :

Le spectre IR de la vanilline comporte plusieurs élongations :

- Une vibration forte d'élongation caractéristique de la fonction –OH, sortent au environ de 3575 cm^{-1} .
- Une vibration faible d'élongation des -CH aromatique, sort au-dessus de 3000 cm^{-1} .
- Une vibration d'élongation des bandes –CH₃, apparait au environ de 2990 cm^{-1} .
- Deux vibrations d'élongation du –CH aldéhydique, sortent au environ de 2700-2840 cm^{-1}
- Une vibration forte d'élongation caractéristique de la fonction C=O, sortant au environ de 1700 cm^{-1} .
- Une forte élongation due à la double liaison C=C, apparait au environ de 1600 cm^{-1} .
- Une déformation des –CH aliphatiques, est localisée au environ de 1500 cm^{-1} .
- Deux déformations des –CH aromatique tri substitué, sortent au 819 et 872 cm^{-1} .

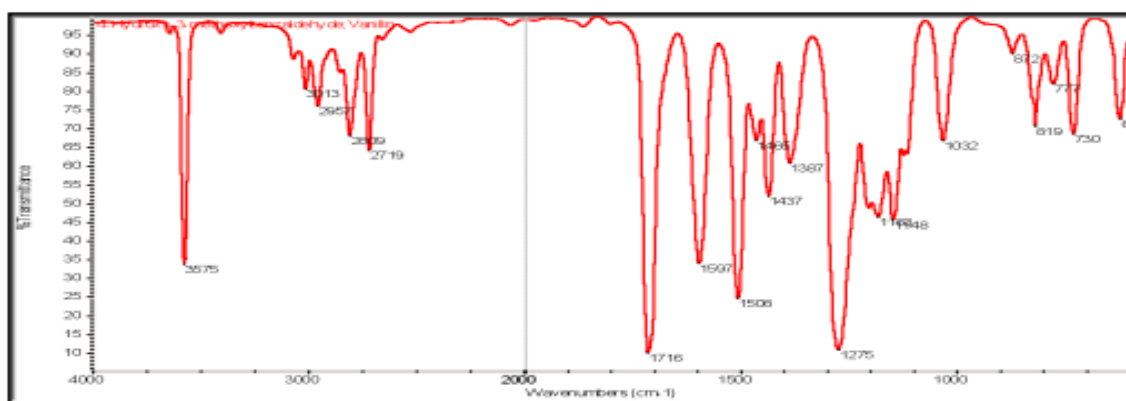


Figure 6: Spectre IR de la vanilline

4.2 Spectre RMN :

En résonance magnétique nucléaire du proton, le déplacement chimique des protons du groupe méthoxy est à 4 ppm. Ce sont les protons les plus blindés alors que le proton de l'aldéhyde de la fonction principale de la vanilline apparaît à 9,9 ppm dans la zone deblindée suite à l'effet électro-attracteur du carbonyle. Le proton de la fonction alcool sort à 6,3 ppm. Par contre, les protons liés au cycle aromatique présentent des signaux aux déplacements chimiques 6,5 ; 7,0 et 8,2 ppm.

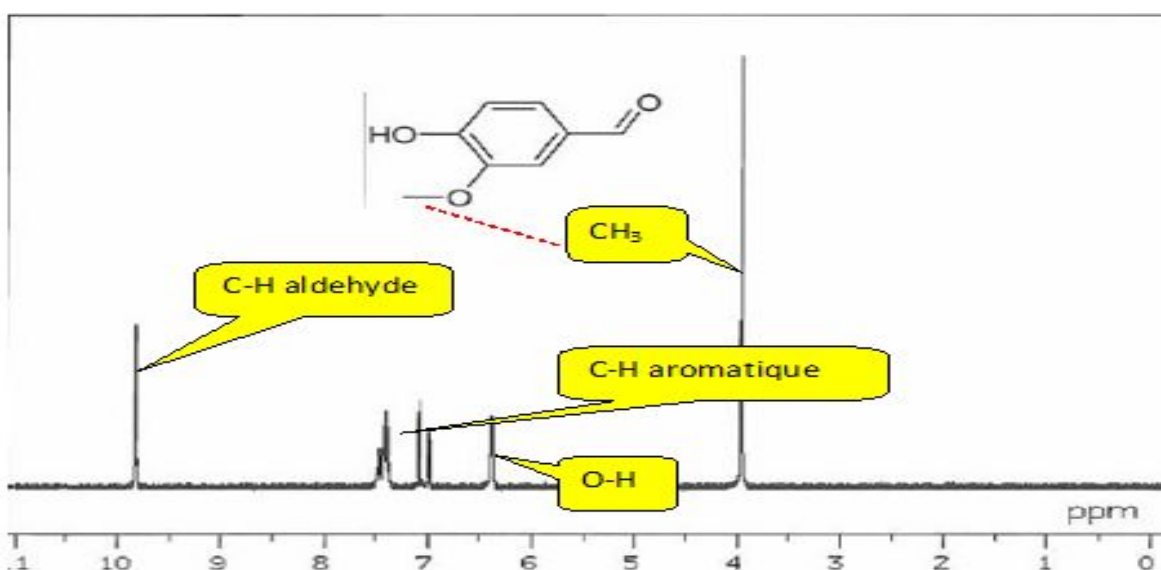


Figure 7: Spectre RMN de la vanilline

5. Effet biologique de la vanilline :

La est un excellent anti-oxydant. Les antioxydants « naturels » comme les polyphénols, composés chimiques aromatiques, suscitent de plus en plus d'intérêt pour la

prévention et le traitement du cancer, des maladies inflammatoires, cardiovasculaires et neurodégénératives.

5.1 Propriétés anti-cancer :

L'acide de vanille a des propriétés "anti-cancer" impressionnantes. Une étude chez la souris a montré que la vanilline stoppe la propagation des cellules cancéreuses en limitant leur capacité à se propager dans de nouveaux tissus.

5.2 Propriétés antioxydants:

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.

5.2 Propriétés antibactériens:

La vanilline a montré une activité antibactérienne efficace différente dans de nombreuses études, c'est donc un bon antibactérien²⁴²⁵²⁶²⁷

5.3 Propriétés antidépresseur:

La vanille est recommandée pour soigner la mélancolie, l'hystérie et la dépression. Elle est connue en tant que stimulant du système nerveux et permet de lutter contre la fatigue intellectuelle et physique.

²⁴Yogesh Kumar Vaghasiya and others, 'Synthesis, Structural Determination and Antibacterial Activity of Compounds Derived from Vanillin and 4-Aminoantipyrine', *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69.12 (2004), 991–98.

²⁵D. J. Fitzgerald and others, 'Mode of Antimicrobial of Vanillin against Escherichia Coli, Lactobacillus Plantarum and Listeria Innocua', *Journal of Applied Microbiology*, 97.1 (2004), 104–13.

²⁶Rita María Cava-Roda and others, 'Antimicrobial Activity of Vanillin and Mixtures with Cinnamon and Clove Essential Oils in Controlling Listeria Monocytogenes and Escherichia Coli O157:H7 in Milk', *Food and Bioprocess Technology*, 5.6 (2012), 2120–31.

²⁷Marine Lai Wai, 'Étude de l' Effet de La Vanilline Sur Des Bactéries Buccales à l' État Planctonique et En Biofilm Marine Lai Wai To Cite This Version : HAL Id : Dumas-01315057' (Université de Bordeaux, 2016).

6-Utilisations de la vanilline :

La vanilline est l'arôme le plus utilisé au monde dans l'industrie alimentaire dans les crèmes glacées, yaourts, biscuits ... Elle peut également être employée dans des domaines très variés : additif antimousse dans les huiles de lubrification, adjuvant de brillance, médicaments, désinfectants, industries des plastiques et des cosmétiques, comme agent pour prévenir la rugosité de la bouche causée par le tabagisme²⁸...

7-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.

Les conditions opératoires sont généralement des températures élevées, des temps de réaction plus longs et un catalyseur, en plus de l'élimination de l'eau lors de sa formation. Parmi les catalyseurs utilisés dans la synthèse on peut citer l'acide protonique, BF_3 , $ZnCl_2$ et $POCl_3$ ²⁹



Schéma 12: Synthèse de base de Schiff

Les composés vanillés dérivés de la vanilline représentent, aujourd'hui, une importante classe de composés non seulement en chimie médicale, mais également en chimie de synthèse organique. Elles 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 a été synthétisée 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 *Klebsiellapneumonia*).

²⁸Lawrence J. Esposito and others, 'Vanillin', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.

²⁹R.B.Moffet and W.M.Hoehn, *J.Amer.Chem.Soc.*,1947, 69, 1792.

³⁰Sridevi Chigurupati, 'Designing New Vanillin Schiff Bases and Their Antibacterial Studies', *Journal of Medical and Bioengineering*, 4.5 (2015), 363–66 <<https://doi.org/10.12720/jomb.4.5.363-366>>.

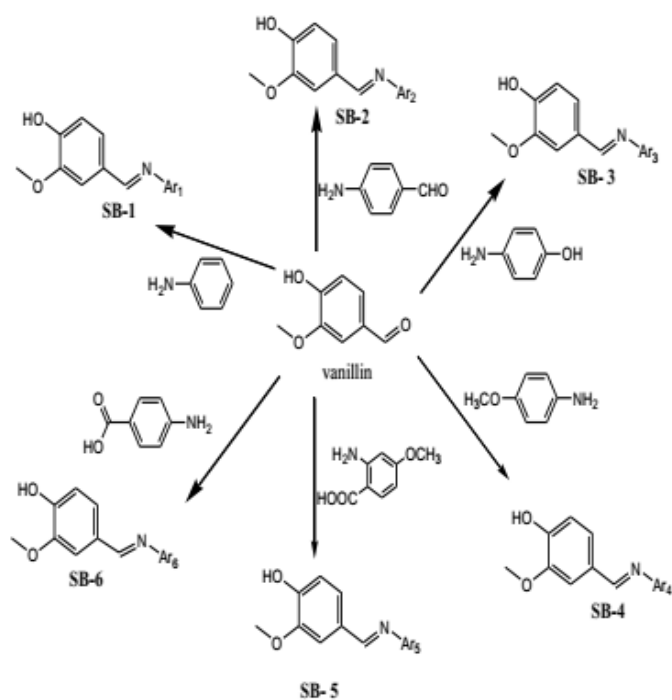
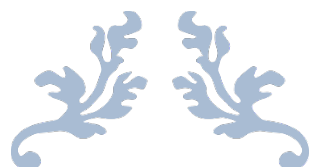


Schéma 13 : Dérivés de bases de Schiff vanillées

C'est à partir de ces résultats encourageants que nous avons songé à préparer un nouveau composé vanillé dérivé de la vanilline et d'un tétrathiafulvalène dissymétriquement substitué. La synthèse, la caractérisation et l'étude de cette nouvelle molécule seront décrites dans le chapitre deux.



CHAPITRE 2 SYNTHÈSE
ET CARACTÉRISATION
DES BASES DE SHIFF
TYPE DE
TETRATHIAFULVALENE
VANILLES



Comme nous l'avons déjà vu, il existe une parfaite corrélation entre la nature des dérivés vanillés et les propriétés biologiques.. Il en résulte de ce constat que l'objectif de ce travail vise en premier lieu à préparer une nouvelle architecture moléculaire 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 de l'activité biologique de ce nouvel assemblage.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un nouveau TTF-iminé vanillé, de type (E)-N-(4-(4',5'-bis(méthylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phényl)-1-(3-méthoxy-4-(3-méthyl phényl(méthanimine))): (Schéma 14).

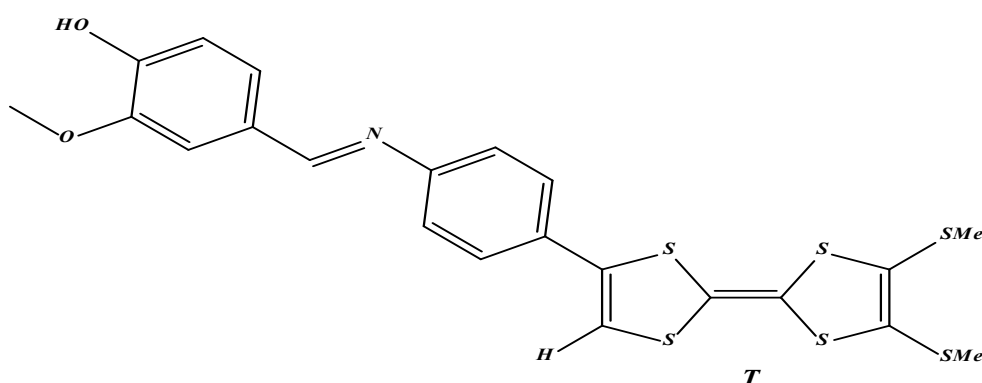


Schéma 14: Structure topologique de la molécule cible

Nous allons maintenant développer dans ce chapitre, d'une part, la préparation des différents précurseurs nécessaire à la synthèse de la molécule choisie et d'autre part, les différentes études menées sur le nouveau TTF-iminé vanillé.

I-Synthèse de Précurseurs

1-Synthèse d'hexafluorophosphate de 4(p-nitrophenyl)-1.3-dithiolium et 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione:

Le 1.3-dithiole-2-thione **4** et le sel de 1.3-dithiolium **6** sont obtenus en plusieurs étapes selon la séquence réactionnelle décrite au schéma 2 :

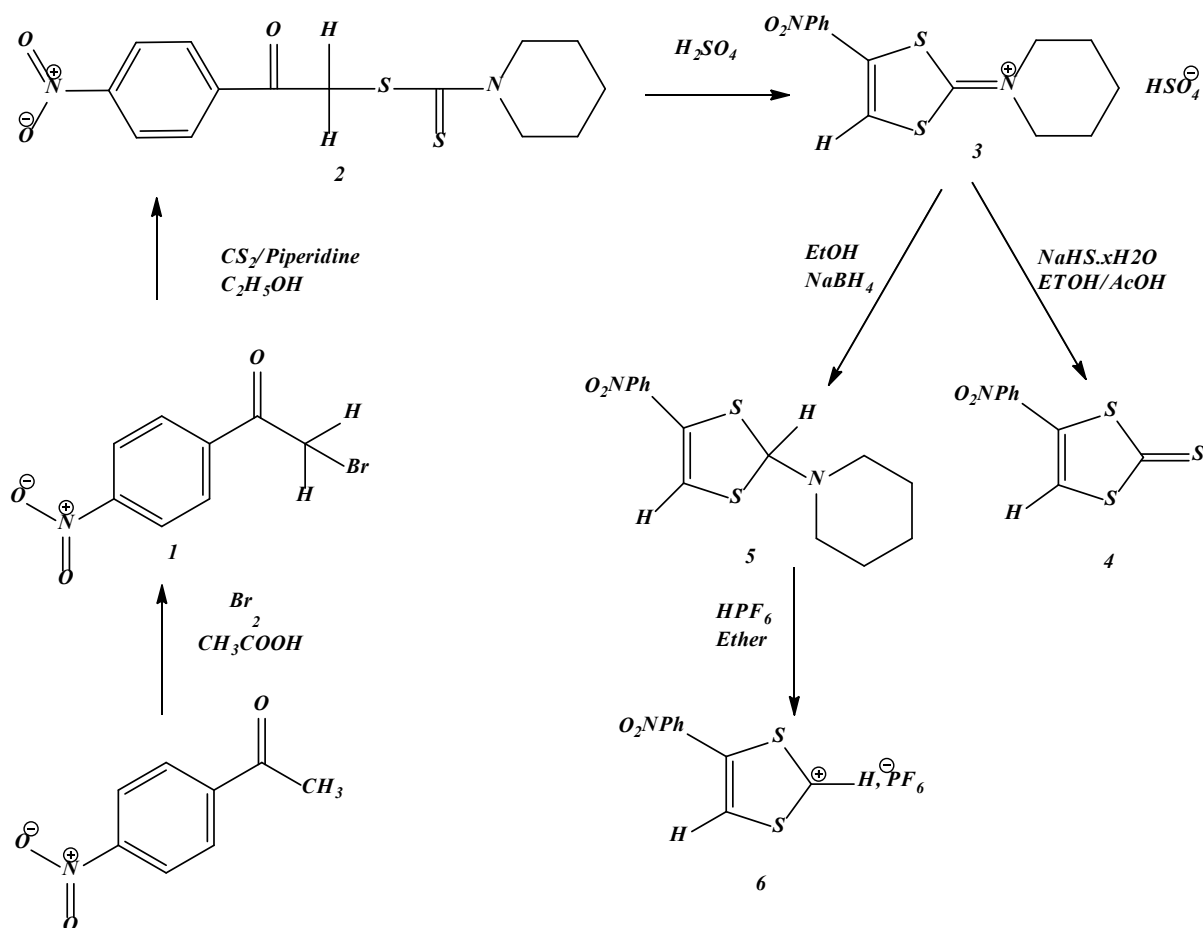
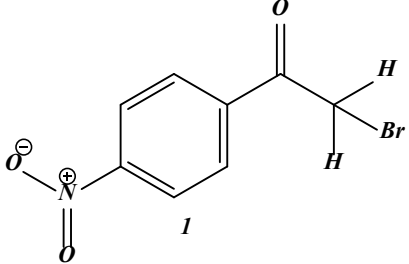
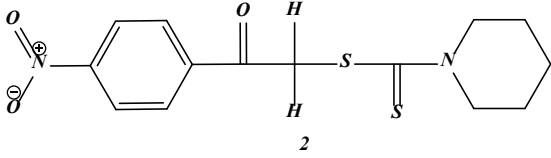
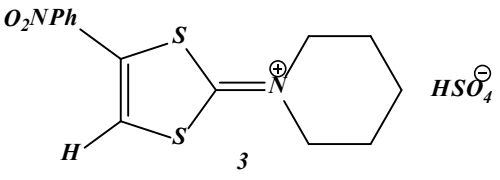
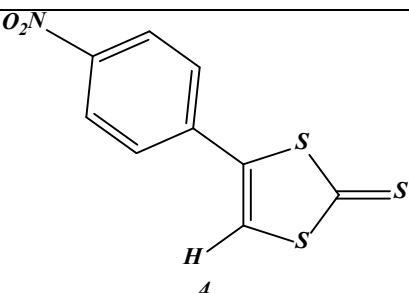


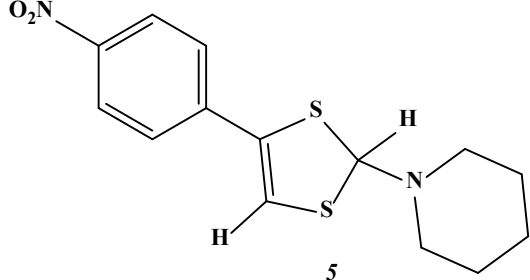
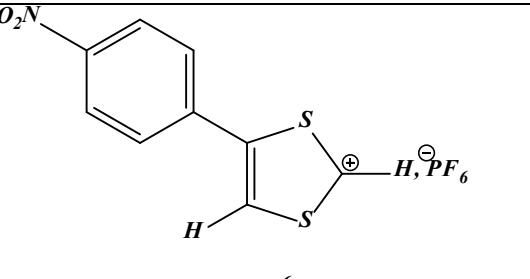
Schéma 15: synthèse multi-étapes des 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione

- Dans la première étape, la réaction du brome sur le 4-nitroacétophénone en milieu acide et à température ambiante permet la formation du 2-bromo-4-nitroacétophénone **1**.
- Au cours de la deuxième étape, on fait réagir le dérivé bromé en milieu éthanolique à 70°C sur la pipéridinocarbodithiolate de pipéridinium formée au préalable par action du sulfure de carbone sur la pipéridine. Le produit désiré est obtenu avec un bon rendement.
- La troisième étape consiste à cycliser, en milieu d'acide sulfurique concentré, le composé linéaire **2** en sel d'iminium.
- Dans la dernière étape, le sel **3** est agité d'une part, avec l'hydrogénosulfure de sodium dans un mélange acide acétique/éthanol à température ambiante pendant 20h pour donner la 1,3- dithiole-2-thione **4** et d'autre part, sa réduction par le borohydrure de sodium dans l'éthanol est procuré sous forme d'une huile marron. Cette dernière

est traité immédiatement dans l'éther par l'acide hexafluorophosphorique conduit au sel 1,3- dithiolium **6** sous forme d'une poudre marron –orangé.

Tableau 3: Caractéristiques des composés 1, 2, 3, 4, 5 et 6

Précurseur	Pf(°C)	R _f (DCM)	Rdt (%)	RMN ¹ H (δ ppm)
 <p style="text-align: center;">1</p>	100.3	0.81	45	4,85(s,2H,CH₂); 8,26(d,2H,Ar); 8,35 (d,2H,Ar)
 <p style="text-align: center;">2</p>	135.2	0.5	72.7	/
 <p style="text-align: center;">3</p>	257.6	/	75	/
 <p style="text-align: center;">4</p>	224	0.86	84	

 <p style="text-align: center;">5</p>	Huile	82.9		/
 <p style="text-align: center;">6</p>	153	81.8	/	/

Au départ notre stratégie était basée sur l'utilisation de deux voies de synthèse pour l'obtention de la molécule cible, afin de trouver la méthode la plus adaptée en terme de temps et de rendement :

- Voie 1 : à partir de sel de ditholium **6**
- Voie 2 : à partir de la thione **4**

Lors de l'utilisation du sel de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-ditholium **6** comme matière première, ce dernier, malheureusement, s'est avéré insoluble dans tous les solvants disponibles au laboratoire. Et, en raison de la contrainte du temps, la 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione **6** a été prise comme réactif de départ.

2-Synthèse de 4,5 éthylènedithio-1,3dithiole-2-thione et 4,5- Bis (méthylsulfanyl) -1,3-dithiole-2-thione

La préparation de ce type de composés **7** et **8** a nécessité le passage par la synthèse du complexe zincique., Ce dernier, nous a été offert par les membres du laboratoire, que nous les remercions vivement.

Le complexe zincique est traité séparément, dans l'acétone à reflux, par deux composés halogénés, le 1,2-dibromoéthane et l'iodure de méthyle pour donner les 4,5-bis (alkylthio)-1,3-dithiole-2-thiones : **7** et **8** respectivement.

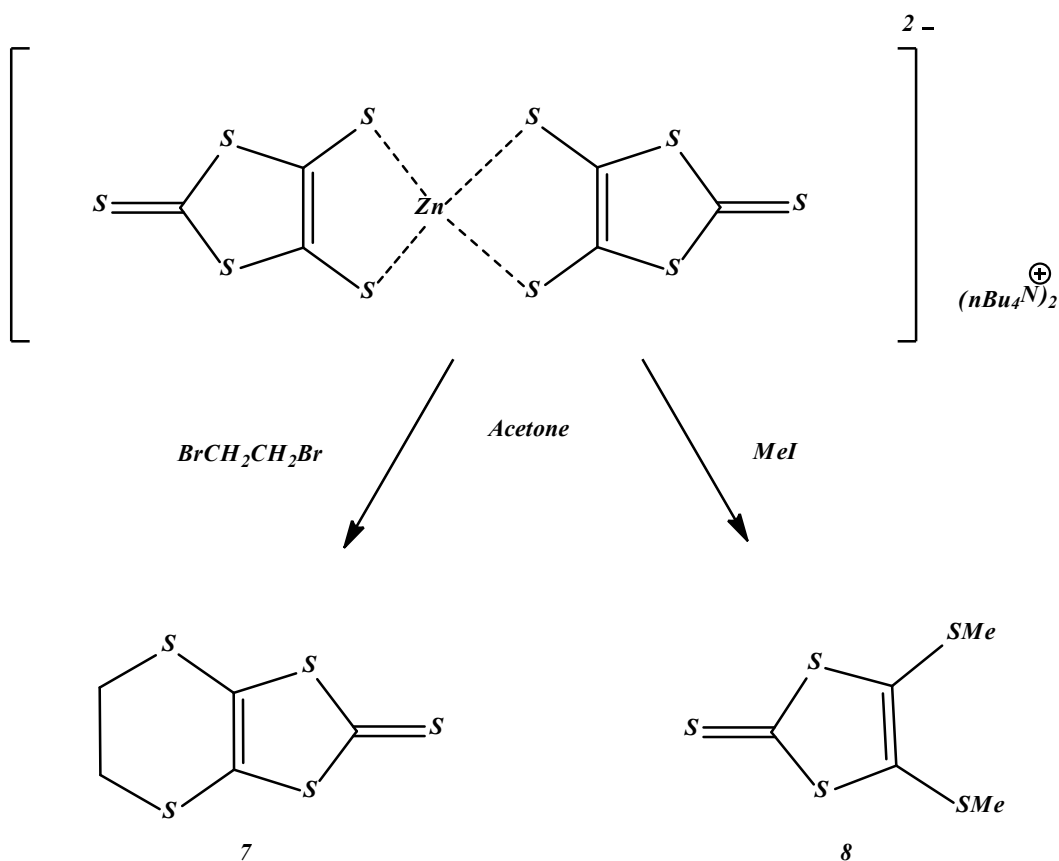


Schéma 16: synthèse de la 4,5-éthylènedithio-1,3-dithiole-2-thione et 4,5-Bis(methylsulfonyl)-1,3-dithiol-2-thione

Les rendements de ces thiones sont reportés dans le tableau 4

Tableau.4 : Caractéristiques des composés 7 et 8

Précurseur	Pf(°C)	Rf (DCM)	Rdt (%)
 7	123,2	0.85	84.2
 8	101	0.80	71

3-Synthèse 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one

L'accès à la dithiolone **8** se fait aisément par conversion du groupement thiocarbonyle en carbonyle par l'action d'acétate mercurique dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique à température ambiante.

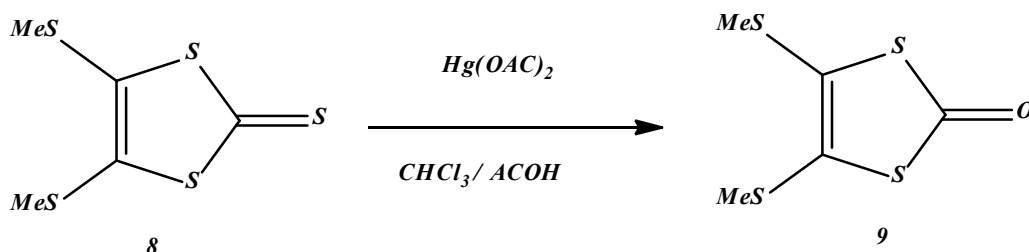


Schéma 17: Transformation de la dithiolthione en dithiolone

Tableau 4: Caractéristiques de composé 9.

Précurseur	Pf(°C)	Rf (DCM)	Rdt(%)
<p>9</p>	64	0.81	81

II- Synthèse de tétrathiafulvalène cible

L'analyse des différentes stratégies de synthèse énumérées dans le premier chapitre qui devaient mener au TTF cible, et la nature des réactifs préparés et disponible au laboratoire, aussi le problème de solubilité de certains réactifs préparés, nous en contraints à choisir une seule stratégie de synthèse.

1- Synthèse de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-4'-(nitrophenyl) TTF

La synthèse du TTF dissymétrique de type : 4,5-Bis(méthylsulfanyl)-4'-(nitrophenyl) TTF **W** a été réalisée par réaction de couplage croisé de deux chalcogénones appropriées **4** et **9** dans le phosphite de triméthyle. La réaction est réalisée en 3 heures sous une température de 90-100°C et sous atmosphère inerte.

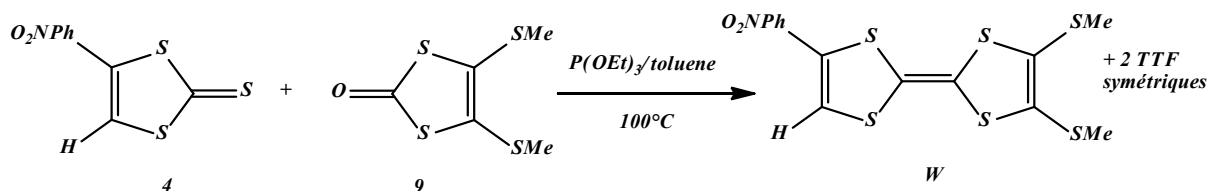


Schéma 18: Couplage croisé des chalcogénonés

Tableau 5: Caractéristiques du TTF W

Précurseur	Pf(°C)	Rf (DCM/éther de pétrole ,2:1)	Rdt (%)
<p style="text-align: center;">W</p>	153,8	0.59	40

2- Synthèse de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-4'-(aminophenyl) TTF

La préparation de ce TTF N repose sur la réduction du groupement nitro dans l'éthanol à reflux en présence d'étain et d'acide chlorhydrique (35%) (Schéma 5). Après chromatographie sur colonne de silice avec le dichlorométhane comme éluant, le produit de réduction a recueilli avec un rendement de 35%

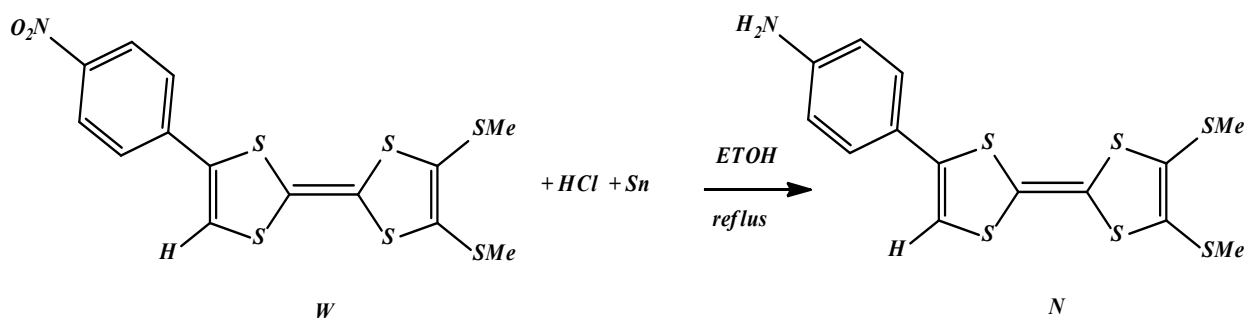
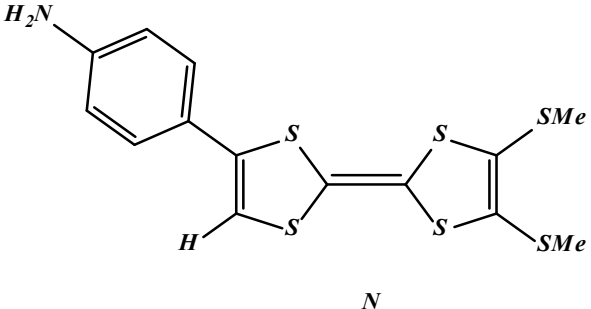


Schéma 19: Réaction de réduction du TTF N

Tableau 6: Caractéristiques du TTF N

Précurseur	Pf(°C)	Rf (DCM)	Rdt (%)
 <p style="text-align: center;">N</p>	134	0.54	35

III- Synthèse de tétrathiafulvalénavanillé

Après avoir obtenu le TTF phenylaminé, nous l'avons engagé dans une réaction de formation de la base de Schiff. Pour cela, le TTF aminé est mis en contact respectivement avec un équivalent de vanilline dans une solution éthanolique à reflux utilisant la triéthylamine $N(Et_3)$. La réaction est poursuivie par CCM jusqu'à la disparition de la tache de la vanilline. Après traitement adéquat, le TTF vanillé **T** est recueilli sous la forme d'une huile.

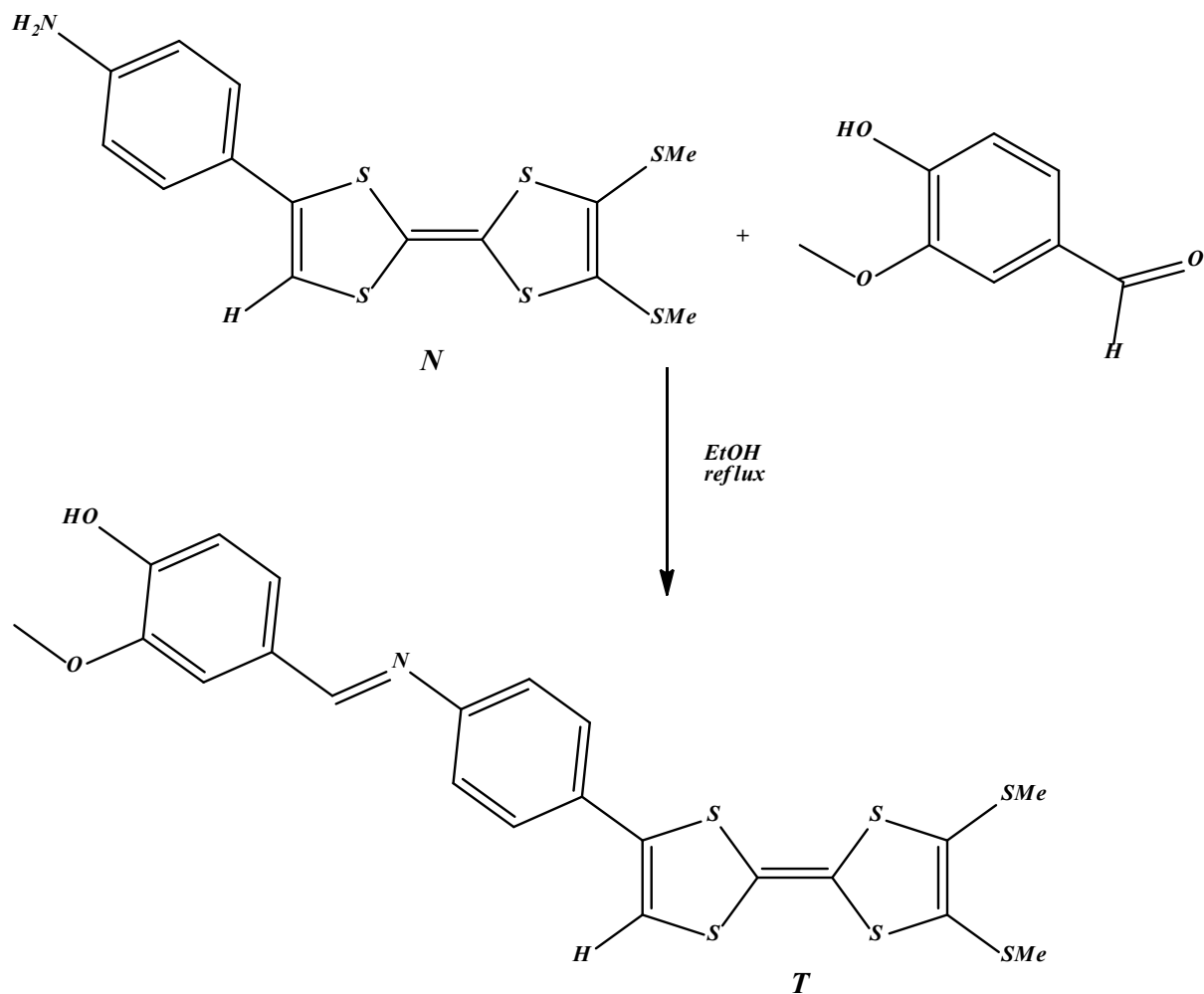


Schéma 20: réaction de formation de base de Schiff entre TTF aminé et vanilline

Tableau 7: Caractéristiques du TTF iminé-vanillé

Précurseur	Pf (°C)	R _f (DCM)	Rdt (%)
<p>Structure chimique du TTF iminé-vanillé (T) : un tetrathiafulvalène avec un groupe imine (=N-) lié à un 3-méthoxy-4-hydroxyphényle.</p>	/	0.41	10

IV- Etude spectroscopique

1. Etude spectroscopique UV-Visible

L'étude de la spectroscopie d'absorption électronique a été réalisée sur les trois précurseurs de départ et le TTF-vanillé cible dans deux solvants à polarité différente ; l'acétonitrile et le dichlorométhane avec une concentration de 10^{-5} mol. L⁻¹ en composé

Solvant	Constante diélectrique*	Moment dipolaire**
DCM	9.1	1.6
ACN	37	3.62

* La constante diélectrique, indique la capacité d'un solvant à séparer les charges. Les solvants aprotiques vont donc séparés en deux catégories, les solvants aprotiques apolaires (e et μ sont faibles) et aprotique polaire (e et μ sont élevés).

** La notion de moment dipolaire repose sur l'existence de dipôles électrostatiques. Ce dernier, se définit par une répartition de charges électriques de somme nulle telles que le barycentre des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. Il exprimé en coulomb·mètre (C·m) et en debye ($D= 3,33564 \times 10^{-30}$ C·m). Il dépend de la distance qui sépare deux charges. Les **solvants** aprotiques sont donc séparés en deux catégories, les **solvants** aprotiques apolaires (e et μ sont faibles) et aprotique polaire (e et μ sont élevés).

En premier lieu, on constate que pour les trois composés ; le solvant le plus polaire (ACN) conduit à une coalescence des bandes d'absorption et un effet hyperchromique. Contrairement, au dichlorométhane qui provoque un effet hypochromique et un étalement des bandes.

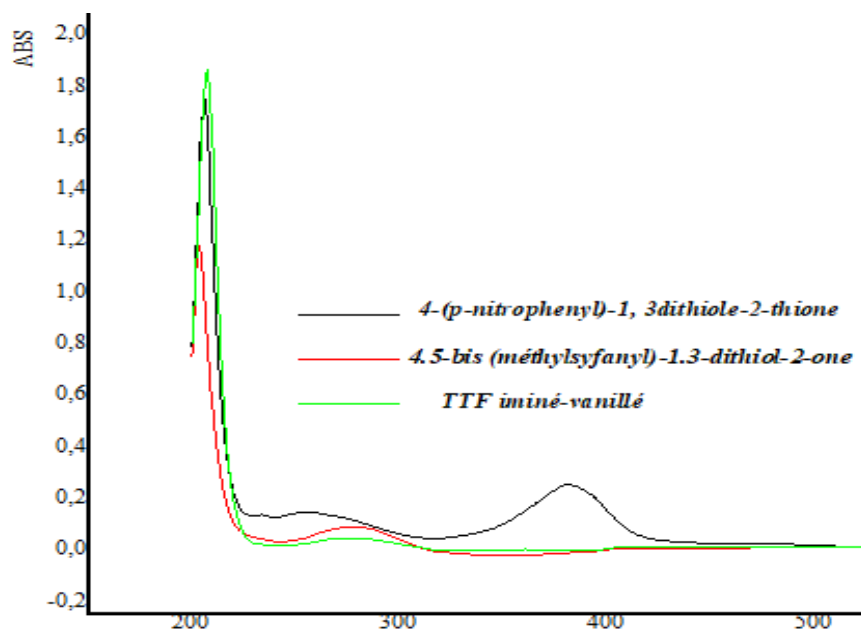


Figure 8: Spectre UV de la one, thione et le TTF vanillé dans le dichlorométhane

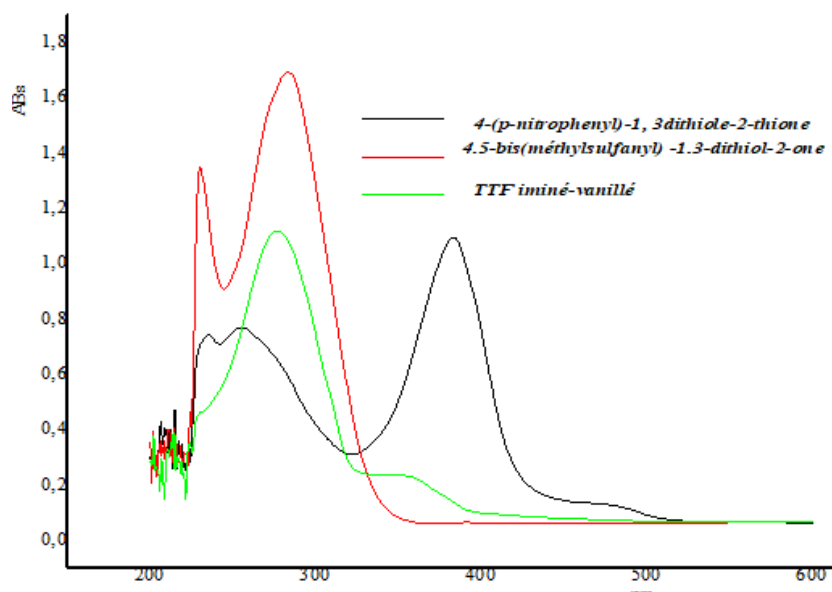


Figure 9: Spectre UV de la one, thione et le TTF vanillé dans l'acétonitrile

a-Etude du spectre du benzène :

La molécule du benzène donne en solution dans l'hexane trois bandes d'absorption dans l'UV-Visible, dites bandes d'excitation locale : $\lambda_{\max} = 184 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 6010^3$, $\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 7.410^3$ et $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$; $\epsilon_{\max} = 1.510^3$. Cette dernière est appelée BANDE B ou bande benzénoïde. (figure 03).

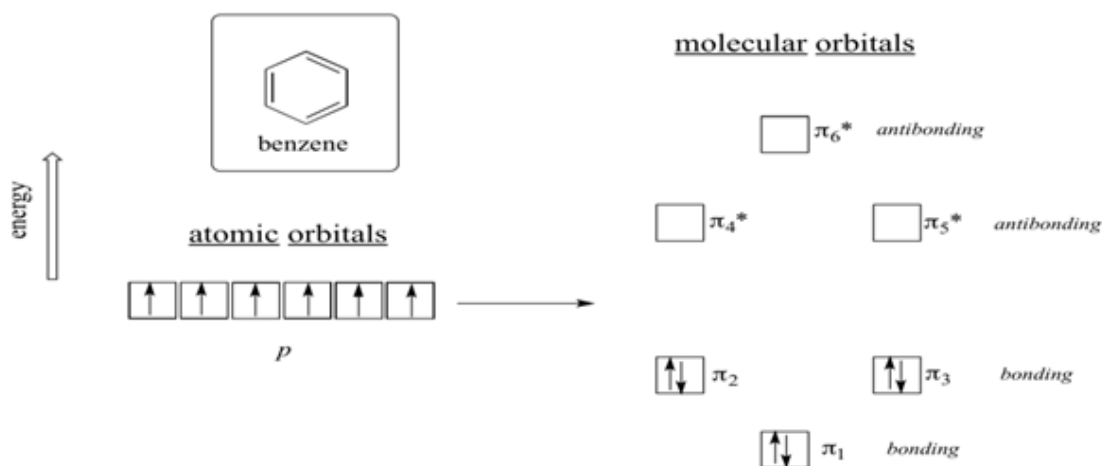


Figure 10: Excitation et orbitales molécule du benzène

b-Etude du spectre du composé de la vanilline

Dans les composés aromatiques conjugués avec un groupe fonctionnel, comme dans le cas de la vanilline ou le groupe formyle (H-C=O), électroattracteur, est en conjugaison, par ses électrons π , avec ceux du noyau aromatique. Ce phénomène conduit, par absorption, à l'apparition d'une nouvelle bande dite de transfert électronique (TE) à $\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 16.5 \cdot 10^3$) et qui correspond au passage de la forme neutre de la molécule à la forme chargée bipolaire.

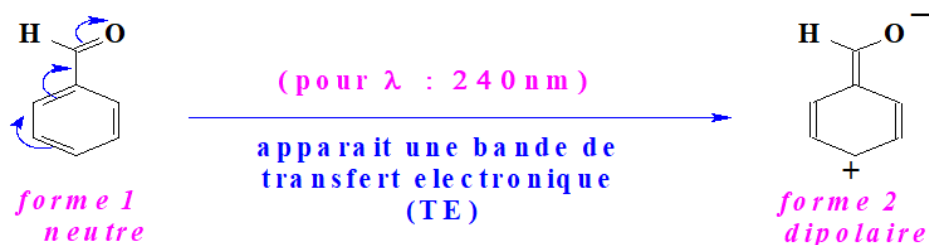


Figure 11: La forme neutre et dipolaire de la molécule du benzaldéhyde

Aussi, des effets bathochrome et hyperchrome, provoqués probablement par l'effet donneur par mésomerie de l'hydroxyle ($-\text{O-H}$) et méthoxy ($-\text{O-CH}_3$), sont également observés. Non seulement pour la bande benzénoïde ou la transition ($n \rightarrow \pi^*$) du chromophore C=O ($\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 16.2 \cdot 10^3$), mais aussi, pour la bande d'excitation locale due au chromophore C=O (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) ($\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ nm}$; $\epsilon_{\text{max}} = 13.5 \cdot 10^3$). (figure 05).

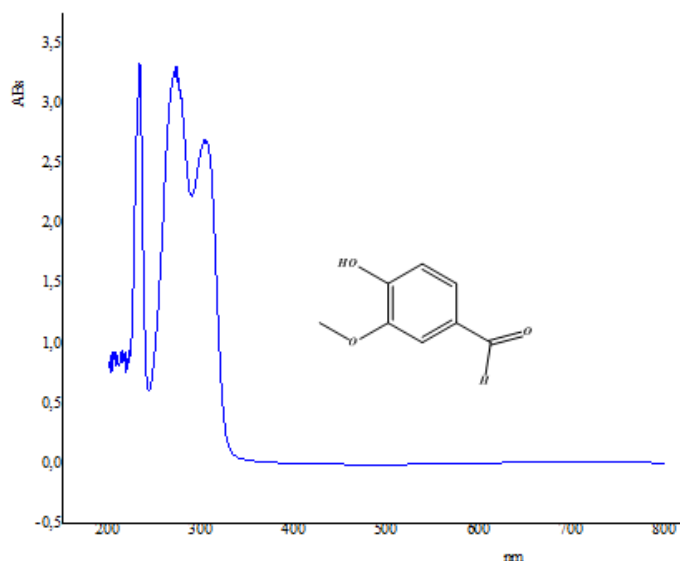


Figure 12: Spectre UV de la molécule de la vanilline.

c-Etude du spectre du composé 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione

Le spectre de ce composé organique aromatique, qui contient le groupe nitro électroattracteur ($\text{O-N}^+=\text{O}$) conjugué avec le reste de la molécule, montre en tout quatre bandes, dont deux moins intenses sont dans l'ultraviolet. La première à $\lambda_1=235\text{nm}$ ($\epsilon = 73.10^3$, $\log \epsilon=4.86$) est une transition $n \rightarrow \sigma^*$ de la bande (C-S). La deuxième à $\lambda_2=253\text{nm}$ ($\epsilon = 75.10^3$, $\log \epsilon=4.87$) est une nouvelle bande (TE) de type $\pi \rightarrow \pi^*$ due au passage à la forme bipolaire de la molécule. Par contre, les deux restantes qui apparaissent dans le domaine du visible sont les moins intenses ; dont la troisième est située à $\lambda_3= 384\text{nm}$ ($\epsilon = 19.10^4$, $\log \epsilon=5.28$) due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la bande (NO_2), et la dernière la plus faible est localisée à $\lambda_4= 473\text{nm}$ ($\epsilon = 12.10^3$, $\log \epsilon=4.08$), correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la bande (C=S), (figure 08).

d-Etude du spectre du composé 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-one

Cette one sulfanylée présente deux bandes d'absorption intense dans le domaine de l'ultraviolet. L'absorption à 230nm est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de la fonction C=O et la valeur localisée à 285nm est attribuée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la même fonction.

e-Etude du spectre du tétrathiafulvalène iminé vanillé

Enfin, le spectre du TTF cible, présente seulement deux bandes, l'une intense et l'autre faible, avec la disparition de la bande du groupe nitro. La première bande est située à

280 nm et due à la conjugaison du doublet libre de l'azote de l'imine (-N=CH-) avec les électrons du noyau aromatique (conjugaison p- π) ce qui conduit à la forme dipolaire de la molécule par absorption UV-Visible et donne ainsi une bande de transition électronique (TE). La deuxième bande est localisée à 355 nm et due à la transition n \rightarrow π^* de la fonction imine.

2 Etude spectroscopique Infra rouge

L'analyse du spectre infrarouge de **la 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione** (figure 13), montre la présence des principales bandes de vibration caractérisant les fonctions de cet intermédiaire:

- Une vibration faible d'élongation des **=CHR aromatique** sort au environ 3040cm⁻¹.
- Une vibration moyenne d'élongation **C=C** sort vers 1600cm⁻¹
- Une vibration forte d'élongation de **C-NO₂ asymétrique** sort entre 1500 et 1570 cm⁻¹ et **symétrique** vers 1345 cm⁻¹
- Une vibration forte d'élongation de **C=S** sort au environ 1050 cm⁻¹
- Une vibration moyenne de déformation pour les **2H adjacents**, cycle aromatique di substitués en para, sort au environ de 810 cm⁻¹
- Une vibration moyenne d'élongation **C-S** sort au environ de 650 cm⁻¹

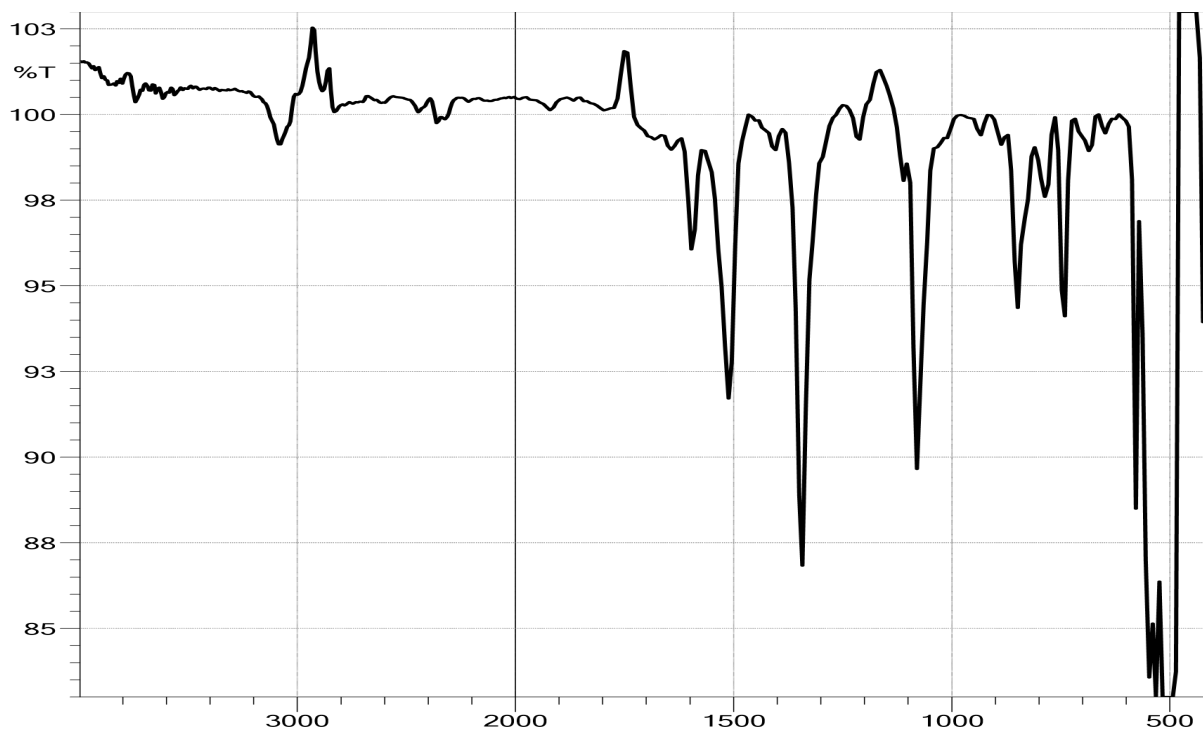


Figure 13: spectre IR de 4-(p-nitrophenyl)-1,3dithiole-2-thione

L'analyse du spectre infrarouge de la 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one (figure 14), donne les vibrations les plus caractéristiques des principales fonctions de ce deuxième synthon.

- Une vibration faible d'élongation des -CH_3 **alcane** sort au environ 2840 cm^{-1} .
- Une vibration forte d'élongation de C=O sort à 1650 cm^{-1}
- Une vibration très faible d'élongation C=C sort vers 1600cm^{-1}
- Une vibration moyenne de déformation de -CH sort entre $1300\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$
- Une vibration moyenne d'élongation de C-O sort à 1050 cm^{-1}
- Une vibration moyenne de déformation de C=C sort à 850 cm^{-1}
- Une vibration faible d'élongation C-S sort au environ de 650 cm^{-1}

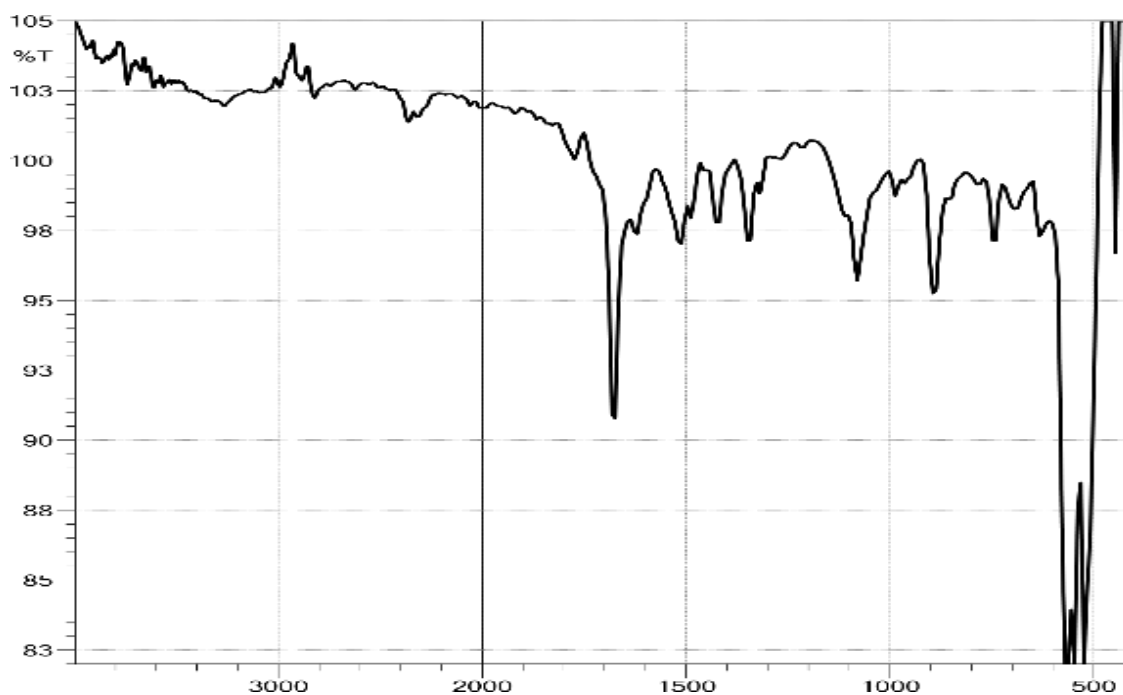


Figure 14 : spectre IR de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one

L'analyse du spectre infrarouge du TTF iminé vanillé indique la présence des principales bandes de vibration caractérisant les fonctions de ce composé cible .

- Une vibration faible d'élongation de la fonction –OH libre, sort au environ de 3800 cm⁻¹ .
- Une vibration très faible d'élongation des =CH aromatique, presque à 3000 cm⁻¹
- Une vibration forte d'élongation des –CH alcane, au environ de 2870-2980 cm⁻¹
- Une vibration très faible d'élongation des ph-O–CH méthoxy, sort à 2830 cm⁻¹
- Une vibration faible d'élongation de O=C=O (dioxyde de carbone) sort à 2350 cm⁻¹
- Une vibration d'élongation forte de –C=N imine, sort vers 1700 cm⁻¹.
- Une vibration Moyenne d'élongation C=C aromatique sort vers 1490 cm⁻¹.
- Une vibration faible de déformation de la liaison O-H phénol, sort au environ 1250 cm⁻¹.
- Une vibration moyenne d'élongation de la liaison ph-O- anisole, sort au environ 1050 cm⁻¹
- Une vibration faible de déformation pour le =CH aromatique tri et para substitué, sort entre 720 et 700 cm⁻¹
- Une vibration forte d'élongation C-S sort au environ de 690 cm⁻¹

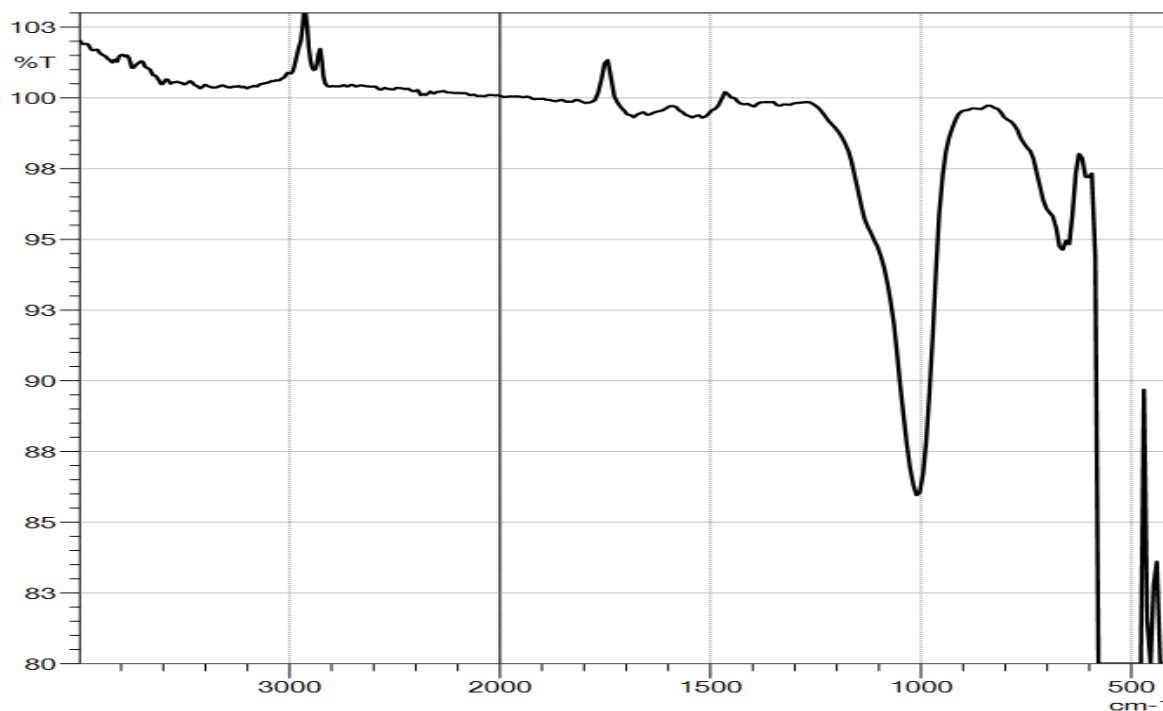


Figure 15: Spectre IR de TTF iminé-vanillé

3 -Etude spectroscopique RMN

3-1- Spectre RMN du proton de 2-bromo4-(p-nitroacetophenone) :

Tous d'abord , on doit remercier madame douib hayat pour l'enregistrement du spectre .

L'étude du spectre du dérivé bromé (figure 24), nous a permis d'une part, de bien localiser les trois type de proton : deux protons en α et deux aromatique .

- Le premier signal le plus déblindé, qui est localisé à 8,3 ppm est attribué aux deux protons en ortho de la fonction nitro ; ils sortent sous la forme d'un doublet.
- Le signal à 8.1 ppm est attribué aux deux protons en méta de la fonction nitro ; ils sortent sous la forme d'un doublet.
- Le singulier, à 4.5 ppm est affecté aux deux protons en α du carbonyle CH_2Br

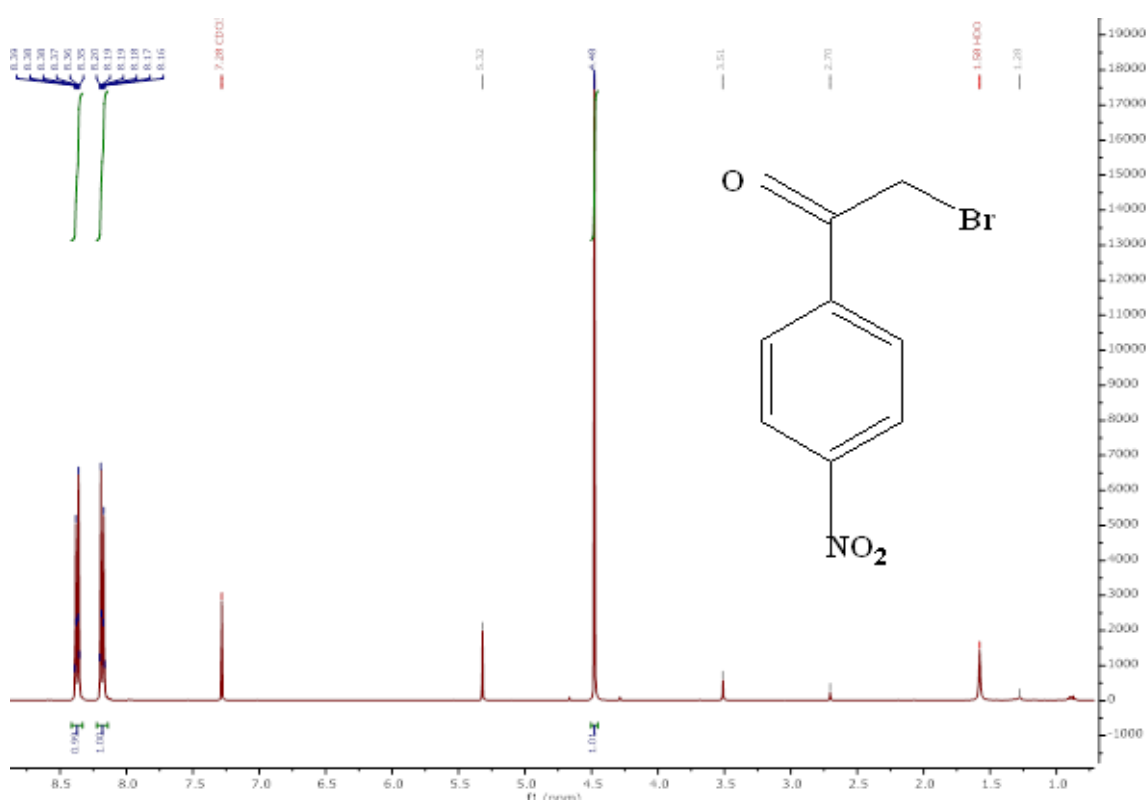


Figure 16 -a :Spectre 1 H RMN de 2-bromo4-(p-nitroacetophenone)

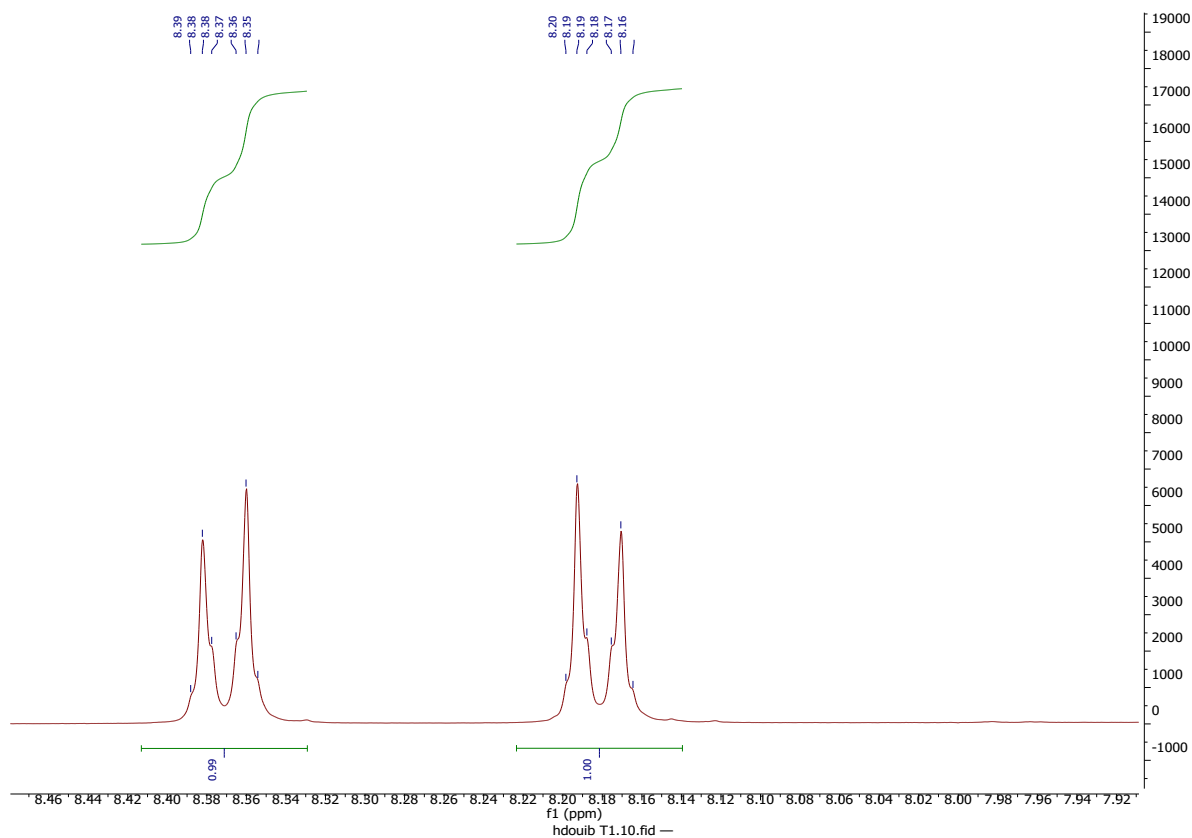


Figure 16-b : Etallement de la zone déblindée déblindée : à gauche, le doublet des protons en *ortho*-NO₂, et le doublet des protons en *méta*-NO₂.

3-2- Spectre RMN du proton de l'intermédiaire nitré :

L'étude du spectre du synthon : 4-(p-nitrophényl)-1,3-dithiole-2-thione après étalement (figure 24), nous a permis d'une part, de bien localiser les trois type de proton : un vinylique et deux aromatique et d'autre part, l'estimation de la constante de couplage, graphiquement.

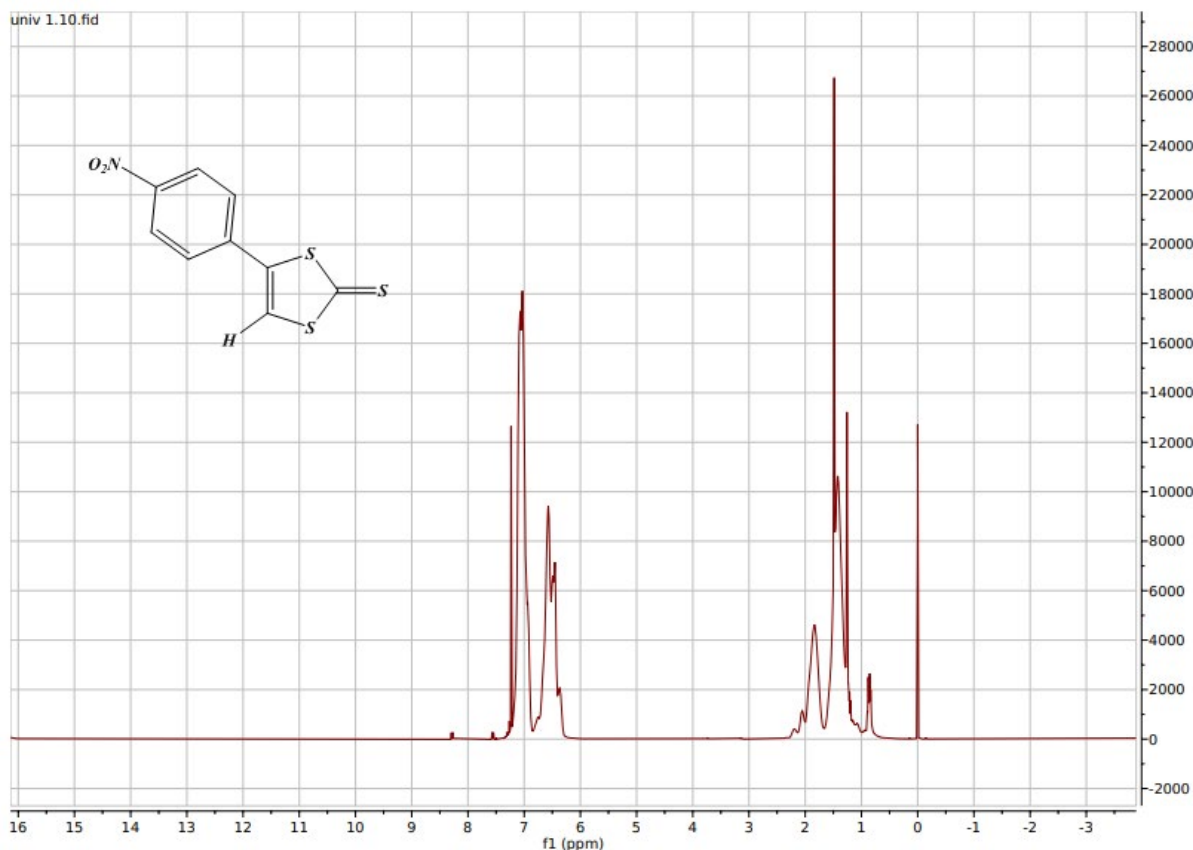


Figure 17-a: Spectre 1 H RMN de 4-(p-nitrophényl)-1,3dithiole-2-thione

Le premier signal le plus déblindé, qui est localisé à 7,05 ppm est attribué aux deux protons en ortho de la fonction nitro ; ils sortent sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage $^3J=10.5$ Hz.

- Le signal à 6,70 ppm est celui du proton éthylénique qui apparait sous la forme d'un singulet.
- Le doublet, à 6.58ppm avec une $^3J=10.5$ Hz, est affecté aux deux protons en méta de la fonction nitro.

Le massif situé entre 0.9-2 ppm est attribuable, probablement, aux solvants résiduels.

Aussi, il faut noter que les deux singulets fins sortant successivement à 1,5 et 7,3ppm sont propres à l'eau (H₂O) et le chloroforme protoné résiduel (CHCl₃). Par contre, le massif s'étalant entre 0,9-2,0 ppm est attribuable à l'hexane ou à la graisse.



Figure 17-b : Etallement de la zone déblindée : à gauche, le doublet des protons en ortho/-NO₂, puis le singulet du proton vinylique et le doublet des protons en méta/-NO₂.

Il faut noter, que la valeur du déplacement chimique (δ 7,05 ppm) des deux protons aromatiques en ortho de la fonction nitré est en dessous de la valeur théorique pour un nitrobenzène (δ 8,22 ppm). Cela est dû probablement au caractère donneur du motif 1,3-dithiole-2-thione qui pourrait blinder le cycle aromatique. Cette assertion est confortée par le pouvoir donneur de cet intermédiaire ($E_{ox1} = 666\text{mV}$).

3-3-Spectre RMN du carbone treize de l'intermédiaire nitré :

l'intermédiaire nitré compte 9 carbones qui se réduisent à 7 suite à la symétrie du noyau aromatique. Dans la zone de déblindage, on constate l'apparition de 3 pics discernables et un épaulement qui se détache à peine du bruit de fond. Cette différence entre le nombre effectif des carbones de la molécule et le nombre de pics dans le spectre est due à l'absence des carbones quaternaires suite à leur mauvaise sensibilité.

Les signaux peuvent être affectés de la manière suivante :

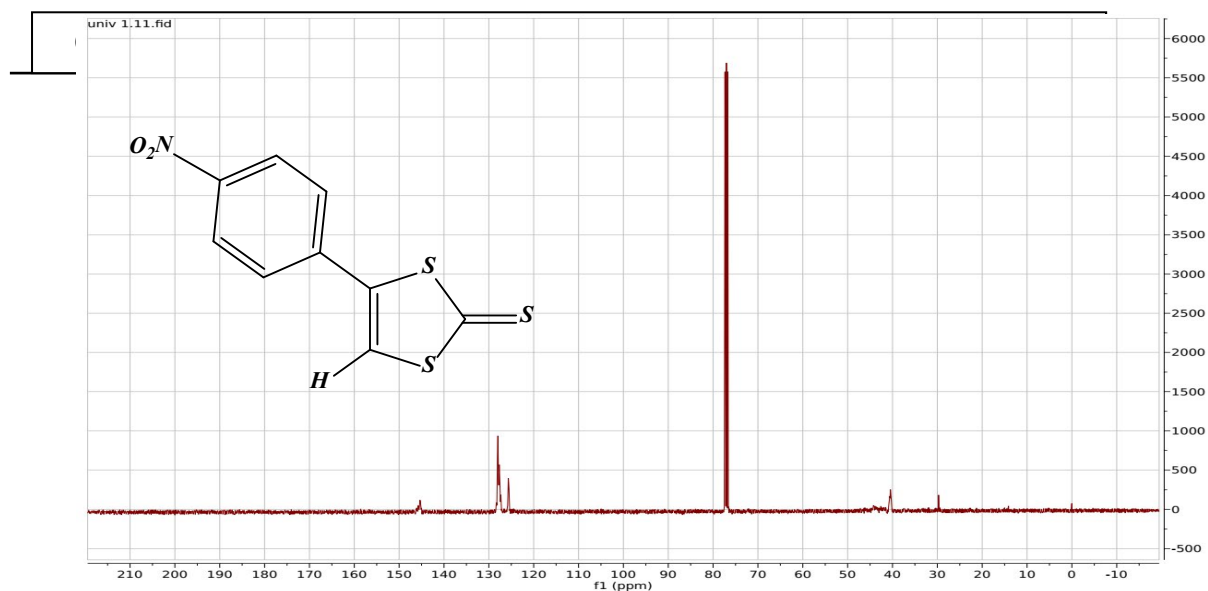


Figure 18 : Spectre ^{13}C RMN de 4-(p-nitrophenyl)-1, 3dithiole-2-thione.

- Le premier pic situé à 125.6 ppm est attribué au carbone éthylénique : (=CH-S).
- Le deuxième localisé à 127.7 ppm est celui des deux carbones en position méta de la fonction nitré: $\text{C}_{\text{metha}}(\text{phC-NO}_2)$.
- Le plus déblindé sortant à 129.0 ppm est affecté aux carbones en position ortho de la même fonction : $\text{C}_{\text{ortho}}(\text{phC-NO}_2)$.
- Enfin, le cime à 145.4ppm, qui se distingue du bruit de fond, peut être attribuer au carbone quaternaire du cycle 1,3-dithiole. A noter que le carbone quaternaire de la fonction thiocarbonyle est très déblindé pouvant prendre la valeur de 240ppm.

L'intense pic est celui du solvant de mesure, le CDCl_3 qui sort à 76.8ppm.

3-4- Spectre RMN du tétrathiafulvalène iminé cible :

Le spectre ci-dessous présente des bandes spectrales dans la zone blindée et déblindée. Le nombre de pics est plus supérieur aux protons équivalents de la molécule cible évalué à dix types de protons. Cette pléthore de signaux est due aux différents solvants et réactif de traitement résiduels difficilement extractible par les moyens disponible au laboratoire.

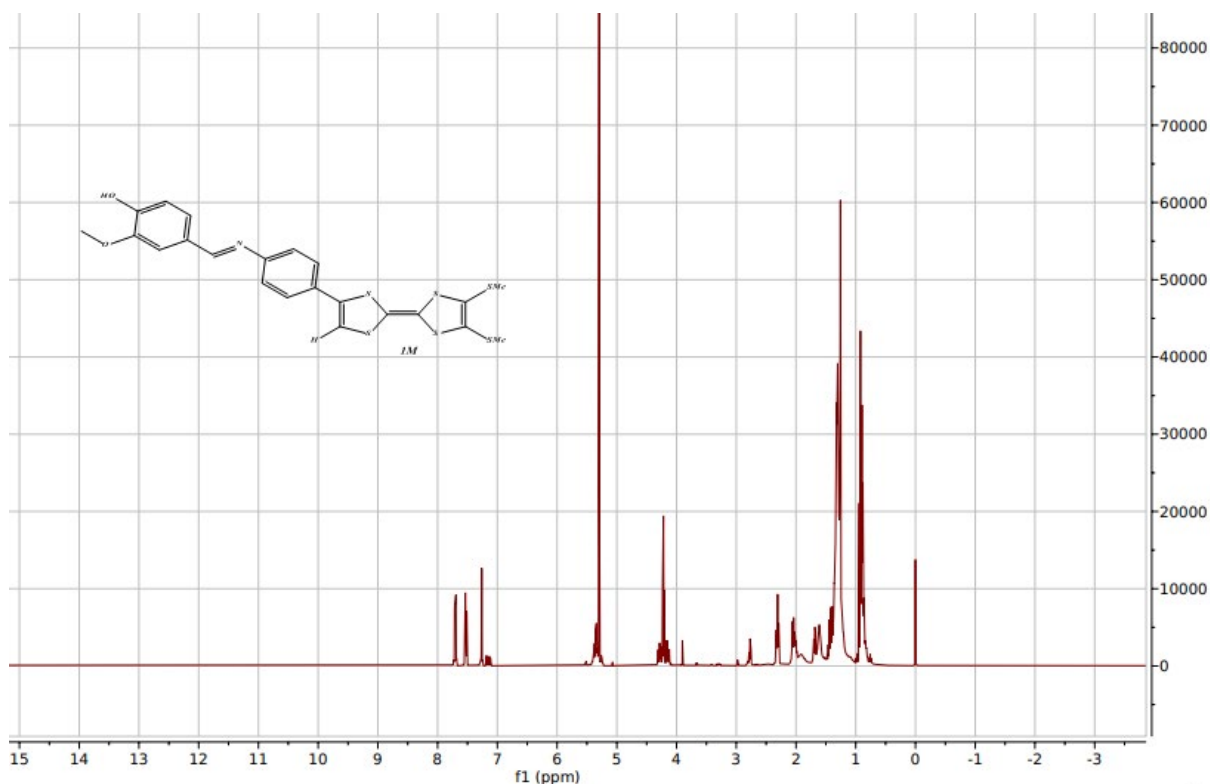
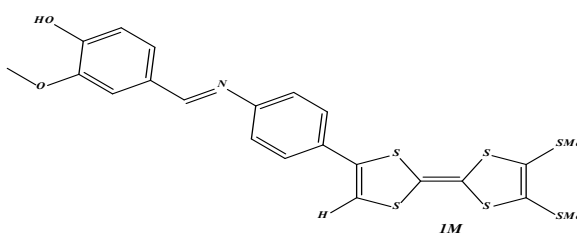


Figure 19: Spectre 1H RMN du TTF iminé.

L'étalement grossier du spectre nous montre la présence de droite à gauche d'un quadruplet situé à 0,9 ppm ; un triplet et un singulet superposé à 1,3ppm ; un doublet à 1,6ppm ; un quadruplet à 2,0 ppm ; un triplet à 2,3ppm ; un singulet à 2,7ppm ; un singulet ou un doublet noyé dans deux triplets à 4,3 ppm ; un singulet à 5,3ppm ; singulet à 5,4ppm ; un doublet à 7.12ppm ; un doublet à 7.17ppm ; un singulet large à 7.26ppm ; un doublet à 7.54ppm et un doublet à 7.72ppm.

A partir de ce magma de pic et suite aux données tirées des spectres de l'ultraviolet, l'infrarouge et la voltammétrie cyclique, on peut, avec une grande prudence, attribuer les signaux suivants aux protons de la molécule cible :



- Un doublet à 7.72ppm est affecté au proton en ortho de la fonction hydroxy,
- un doublet à 7.54ppm est attribué au proton en méta de la fonction hydroxy,

- un singulet large à 7.26ppm, intégrant le proton en ortho de la fonction méthoxy et le proton de la fonction imine
- un doublet à 7.17ppm est affecté aux deux protons en méta du fragment –N-C,
- un doublet à 7.12ppm est attribué au proton en ortho du fragment –N-C,
- un singulet à 5,4ppm caractérise le proton éthylinique =CH-S
- un singulet à 4,2 ppm est donné pour le fragment méthoxy OCH₃
- un singulet à 2,7 ppm est attribué au thiométhyle SCH₃

Il faut signaler l'absence du proton de l'alcool, cela est du probablement à son arrachement par la triéthylamine résiduelle présente dans la solution.

En plus, on constate la présence d'un singulet à 5,3ppm qui correspond du CH₂Cl₂, et un autre à 1,3ppm qui correspond du CH₃ du méthanol.

V- Etude électrochimique

L'étude électrochimique par voltammétrie cyclique de trois synthons et deux TTF synthétisés va nous permettre d'évaluer leur aptitude à s'oxyder (valeurs des potentiels de demi-vague) et de vérifier la stabilité des états d'oxydation atteints (réversibilité des systèmes redox).

1-Généralités

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 (figure) :

- 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.

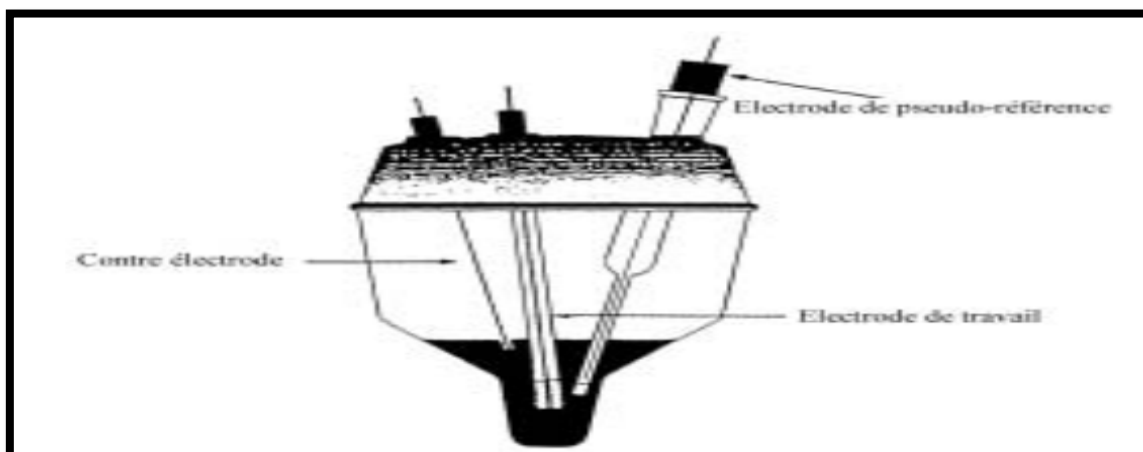


Figure 20 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques (voltammétrie).

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 le $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$ avec $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{BF}_4$ etc.

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.

Ainsi, 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 ($E^1_{\text{ox}}, E^2_{\text{ox}}$) et de réduction (réversibilité : $E^1_{\text{red}}, E^2_{\text{red}}$) à partir desquels les potentiels de demi-vague $E^1_{1/2}$ et $E^2_{1/2}$ peuvent être déduits.

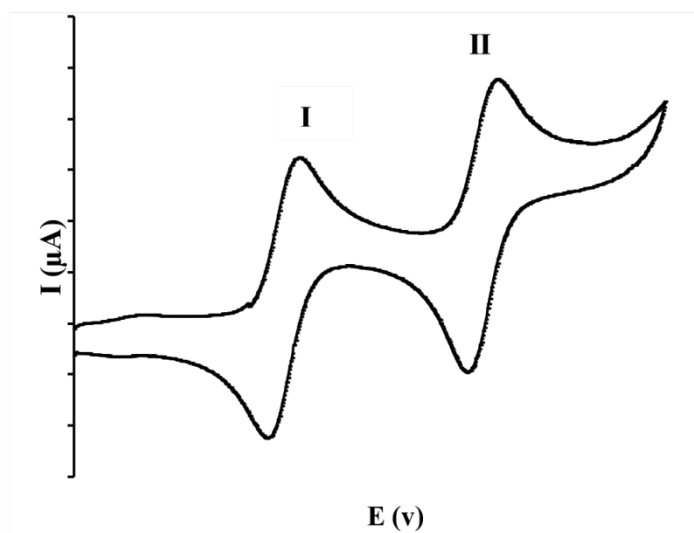


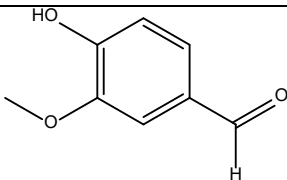
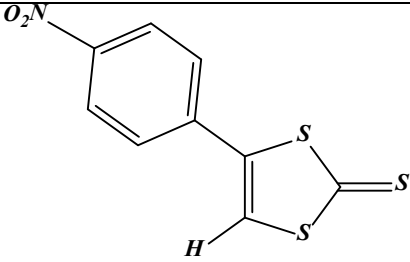
Figure 21: Allure générale d'un voltammogramme de TTF

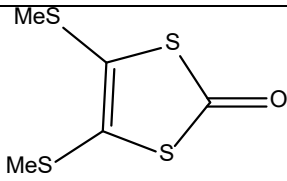
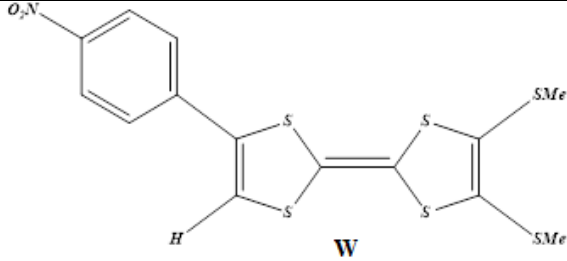
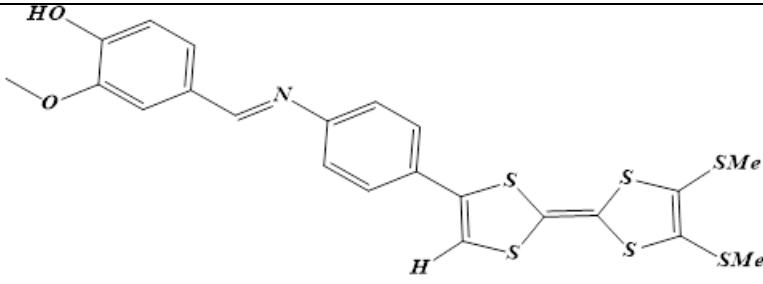
Les deux vagues I et II (Figure 17) correspondent au passage de l'espèce neutre de type TTF au cation radical $TTF^{\bullet+}$ (Vague n°I) puis au dication TTF^{2+} (vague n°II) pour le balayage aller (oxydation), et aux passages inverses pour le balayage retour (réduction).

A noter aussi que les mesures des potentiels dépendent des 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 discussions :

Tableau 8: Les potentiels d'oxydo-réduction

composé	$E^{1_{OX}}$ (mv)	$E^{2_{OX}}$ (mv)	$E^{1_{red}}$ (mv)	$E^{2_{red}}$ (mv)	$\Delta E^{2_{OX}}$ (mv)
	948	/	1130	/	/
	666	/	620	/	/

4					
 9	983	/	977	/	/
 W	574	985	639	994	411
 T	282	1127	470	1224	847

L'analyse des potentiels d'oxydation observé pour ces composés laisse clairement apparaitre que les observations suivantes:

Les voltamogrammes de la thione **4**, la vanilline et la 1,3-dithiole-2-one **9**, présentent une seule vague d'oxydation ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical. Les valeurs de la première vague d'oxydation sont successivement 666, 948 et 983mV. De ces valeurs, nous pensons que les groupes méthylsulfanyle jouent un rôle important dans l'enrichissement du cycle 1,3-dithiole, par donation électronique ; d'où ce composé s'oxyde facilement plus que les autres. Le groupe formyle attracteur, qui participe à l'appauvrissement du noyau aromatique, va rendre la vanilline plus résistante à l'oxydation ; mais ce phénomène sera tempéré par les deux groupements donneurs par mésomérie. Enfin, dans le composé **9**, qui semblerait être le plus difficile à s'oxyder (983mV) ; les deux groupements méthylsulfanyle jouent un rôle moins important dans la donation électronique devant l'attraction électronique de la fonction carbonyle.

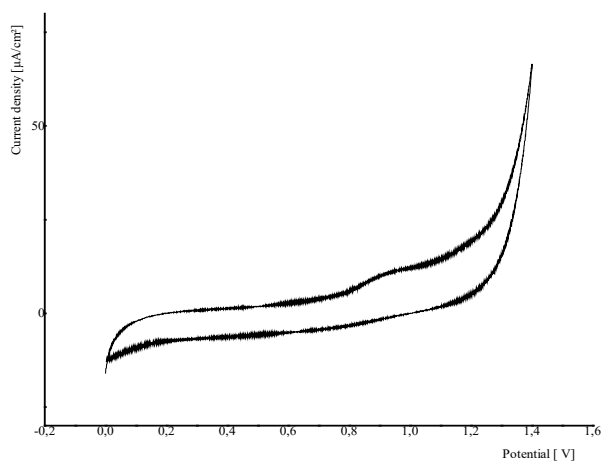


Figure 22: Voltammogrammes de Vanilline

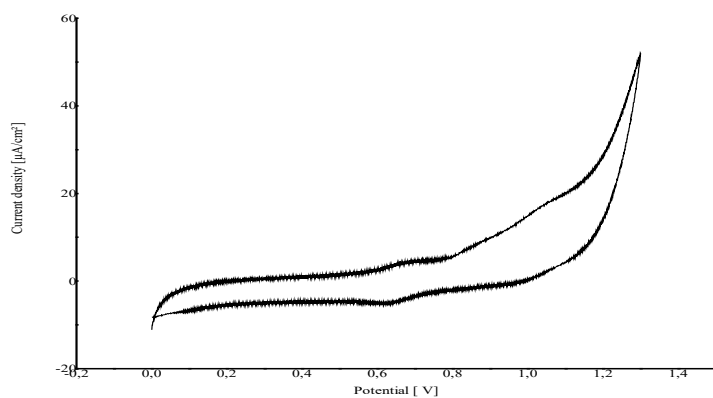


Figure 23: Voltammogrammes de 4-(p-nitrophenyl)-1,3-dithiole-2-thione

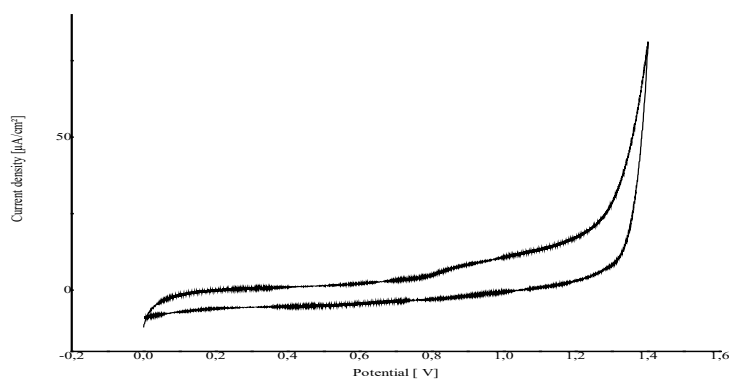


Figure 24: Voltamogrammes de 4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1,3-dithiol-2-one

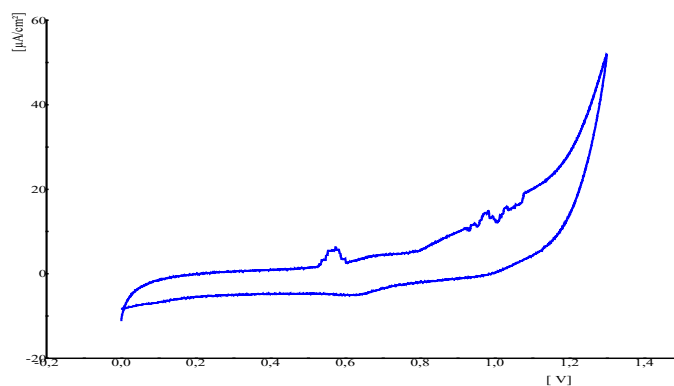


Figure 25: Voltamogrammes de TTF W

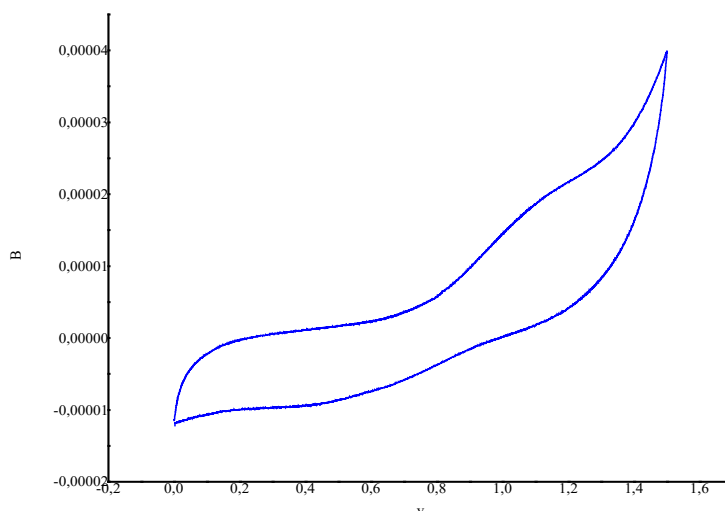


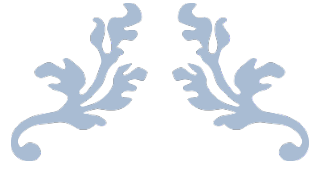
Figure 26: Voltamogrammes de TTF iminé-vanillé

Les voltamogrammes des TTF nitré et iminé présentent deux vagues d'oxydation ce qui correspond à la formation réversible d'un cation radical à $E^{1ox} = 574$ et 282 mV et d'oxydation à $E^{2ox} = 985$ et 1127 mV respectivement.

On remarque que la formation du TTF-nitré entraîne une augmentation du premier potentiel d'oxydation (574 mV). Par contre, le TTF iminé-vanillé entraîne une diminution du

premier potentiel d'oxydation. Cela est due à l'ablation du groupe nitré et son remplacement par le fragment imino-aryle qui provoque une délocalisation électronique accrue provoquant une distribution de charges sur l'ensemble de la molécule, d'où une résistance à l'oxydation (282mV).

Nous pensons que ce nouveau TTF, que nous venons de synthétiser, avec son extension spatiale pourrait donner des matériaux organiques versatiles captivants et probablement des activités biologiques intéressantes suites aux diverses fonctionnalités incorporées.



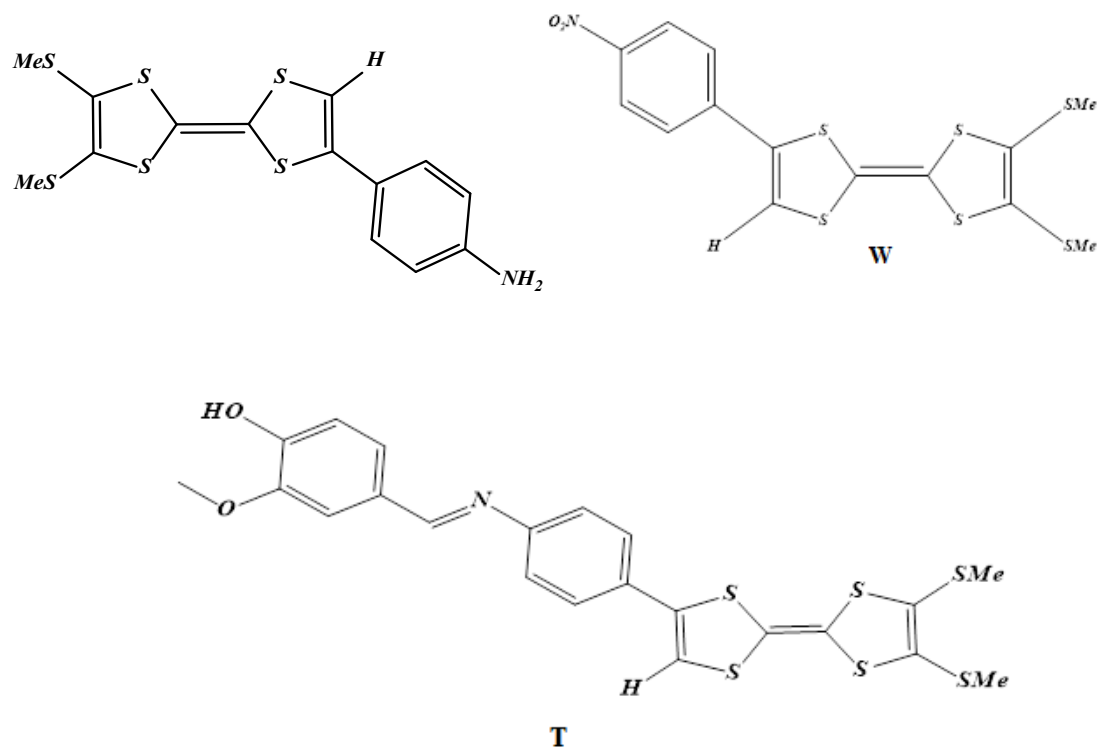
CONCLUSION GENERALE



Conclusion et Perspectives

Les travaux sur les matériaux moléculaires à propriétés multiples se sont développés ces dernières années de manière considérable. La versatilité fonctionnelle de la molécule vanilline permet son association avec plusieurs antagonistes organiques, ainsi le groupe fonctionnel d'aldéhyde peut engendrer certaines réactions de condensation menant à diverses substitutions.

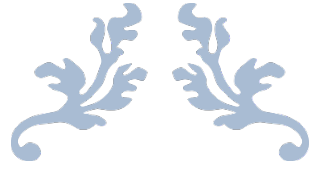
Reposant sur ce postulat, nous avons pu introduire la molécule du tétrathiafulvalène porteuse de fonction amine sur la vanilline, via une fonction imine dans le but de chercher des propriétés biologiques et physiques inédites.



La synthèse de ces ligands a été réalisée, en utilisant la méthode de synthèse de couplage croisé des chalcogénones. Ces molécules sont identifiées par les méthodes spectroscopiques usuelles, la spectroscopie électronique et vibrationnelle, la résonance magnétique nucléaire et la voltammétrie cyclique.

Conclusion générale

Comme perspective, nous comptons l'élaboration de matériaux organiques de type complexe de transfert de charge, sels d'ions radicaux, complexes métalliques, ainsi que la mesure du pouvoir biologique.



Partie expérimentale



I. Conditions expérimentales

1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 400 (400 MHz).

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, le solvant deutéré étant indiqué entre parenthèse : chloroforme (CDCl₃), diméthylsulfoxyde (CD₃SOCD₃).

Pour la description des spectres, les symboles suivants ont été utilisés: s : singulet, d: doublet, t: triplet, q: quintuplet, m: multiplet, dd: doublet dédoublé, td: triplet dédoublé.

2. 1-Les points de fusion :

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

3. 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 70-200µm

4. -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 hétérochimie, Université de Tébessa.

5. Voltammétrie cyclique :

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un potentiostatgalvanostat 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).

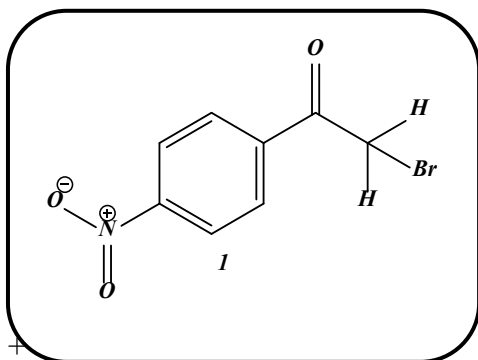
6. les solvants utilisés :

CH₂Cl₂ : distillation sur P₂O₅.

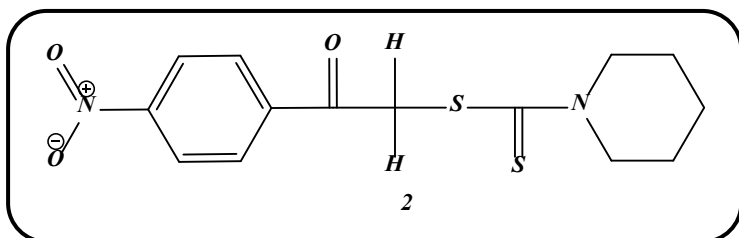
ACN : distillation sur P₂O₅

Réactions :

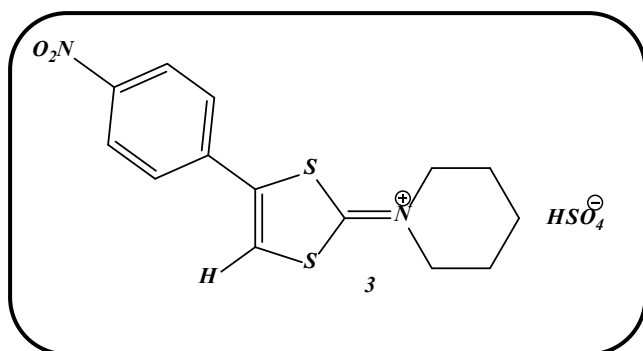
toutes Les réactions chimiques ont été conduites sous azote .

II. Préparation des intermédiaires**2 bromo-(p-nitro)acétophénone****1****POUDRE BEIGE****MM= 244.054 g/mol****Pf=100.3 °C**

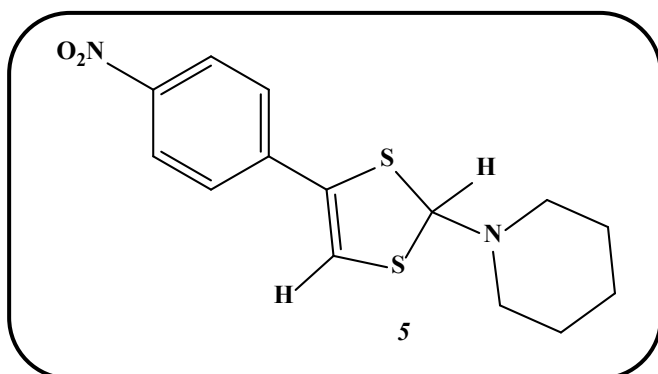
Dans un ballon de 250 ml muni d'une ampoule à brome, on porte sous agitation une solution de 9g (54mmol) de p-nitro acétophénone dans 30 ml d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte et lentement 3 ml de dibrome (Br₂), après l'addition complète de brome, la solution a été versée dans la glace concassée et a été laissée en place pendant une heure, le produit brut précipité a été filtré et recristallisé à partir de méthanol chaud pour conduire au poudre beige avec un rendement de 45 %

Pipéridinodithiocarbamate-(p-nitro)-acétophénone**2****AIGUILLE JAUNE****MM=324 g/mol****Pf=135.2°C**

Dans un ballon tricole de 250 ml muni d'une ampoule à brome, à une solution de 4 ml (40.5 mml) de pipéridine portée à 0 °c, est ajoutée goutte à goutte une solution de 1.3 ml (20.28mmol) de disulfure de carbone. le précipité formé est portée à la température de 60 °c pendant 1h, puis est refroidi est dilué dans 40 ml d'éthanol, on ajoute goutte à goutte une solution de 2-bromo-4-nitroacétophenone 5g dans 30 ml d'éthanol. On maintient ensuite le mélange réactionnel 2 h à 80 °C, après refroidissement et filtration, le solide est recristallisé dans un mélange éthanol/ méthanol (1:1) pour conduire aux aiguilles jaune avec un rendement de 72.7 %

Sulfate de 4-(p-nitrophenyl)-1, 3-dithiole-2-ylidènepipéridinium**3****POUDRE JAUNE***MM= 404g/mol**Pf=257.6°C*

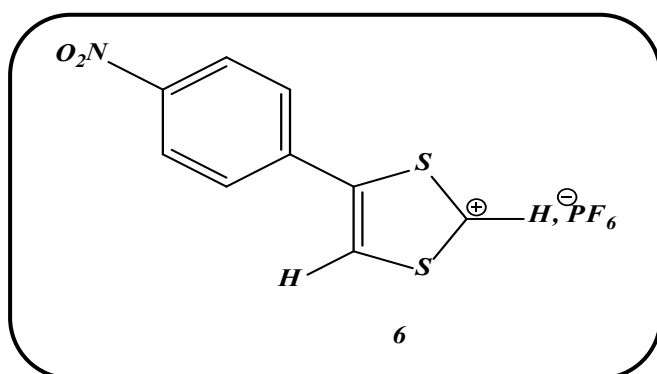
Dans un ballon tricole de 250 ml contenant 1.5 g (3.71 mmol) de composé **2**, est chauffée avec 1.5 ml d'acide sulfurique pendant 5 mn à 70 °c ,après retour à la température ambiant on ajoute 15 ml d'acétate d'éthyle ,on laisse quelques heurs à 0°c ,après filtration et recristallisation dans un mélange ETOH / MeOH on obtient une poudre jaune avec un Rdt de 75 % ,

4-(p-nitrophenyl)-2-pipéridino-1,3-dithiole**5****HUILE MARRON**

A une suspension de 1g (2.47mmol) (1éq) de composé **3** dans 20 ml d'éthanol , on ajoute par petite fraction 0.37 g (9.9mmol) (4éq) de borohydrure de sodium .L'agitation est maintenir pendant 2.5 h , on évapore ensuite le solvant et le résidu est repris par l'eau et extrait au dichlorométhane , après avoir été séché sur le sulfate de magnésium anhydre , l'huile obtenue par évaporation de la phase organique (CH₂Cl₂) et directement utilisée lors de l'étape suivante . *Rdt =82.9%*

Hexafluorophosphate de 4(p-nitrophenyl)-1,3-ditholium

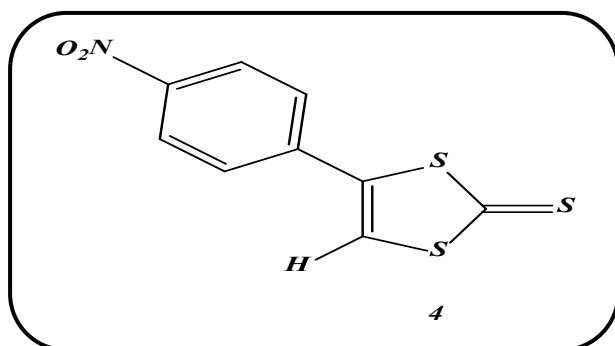
6

**POUDRE MARRON-ORANGE*****Pf* = 153 °C**

Dans un erlenmeyer de 250 ml on dissout l'huile précédente dans 50 ml d'éther. A cette solution refroidie à 0°C (bain de glace) on ajoute goutte à goutte et sous agitation 2 ml d'une solution aqueuse d'acide hexafluorophosphorique à 60 %. 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 fournir le sel de ditholium 6 avec un Rdt de 81.8 % ,

4-(p-nitrophenyl)-1,3dithiole-2-thione

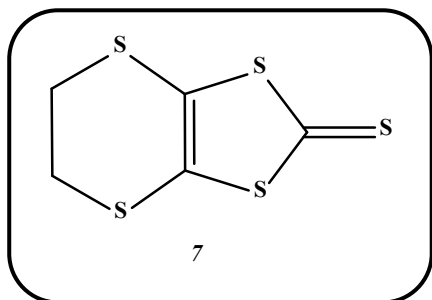
4

**POUDRE ORANGE*****MM* = 255.204 g/mol*****Pf* = 224°C**

Un mélange de sel d'imminium 3 (9.9 mmol .4g. 1eq) et (19.8 mmol.1.46g , 2-éq.) de NaHS,1H₂O dans un mélange acide acétique éthanol (1:1, 60 ml) est agité à température ambiante pendant 20 h. Après concentration sous vide, le produit obtenu est solubilisé dans CH₂Cl₂, lavé à l'eau, séché sur MgSO₄ et concentré sous vide. Après purification du produit par chromatographie sur colonne utilisant le CH₂Cl₂ comme éluant on obtient une poudre orangée avec un *Rdt* de 84 %

4.5 éthylène dithio-1.3dithiole-2-thione

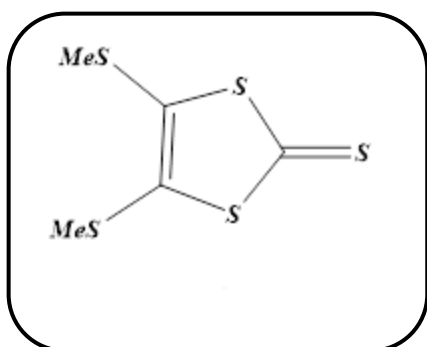
7

**POUDRE DOREE****MM=224g/mol****Pf=123,2**

Une solution de 10g(10mmol ,1éq) de complexe de zincique dans 100 ml d'acétone sont ajoutés 1,2-dibromoethane 2.7ml (31.8mmol) (3éq), puis la solution est chauffée à reflux pendant 6h ,après retour la température ambiante la solution est filtré, le produit obtenir est recristallisé dans un mélange EtOH/CHCl₃ avec un *Rdt de 84 .2%*

4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1.3-dithiol-2-thione

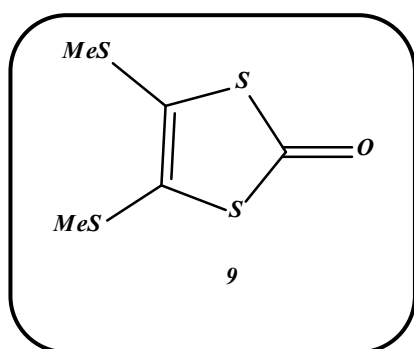
8

**POUDRE JAUNE****MM= 226 g/mol****Pf= 101**

A une solution de complexe de zinc 5.38 g (5.7 mmol, 1eq) dans 40 ml d'acétone sont additionnés 2.12 ml de MeI (25.65 mmol, 4.5eq). On maintient l'agitation à température ambiante pendant 2 h. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est chromatographié sur gel de silice, on recueille la thione **8** sous forme d'une poudre jaune.avec un Rdt de 71%

4,5-Bis (méthylsulfanyl)-1.3-dithiol-2-one

9

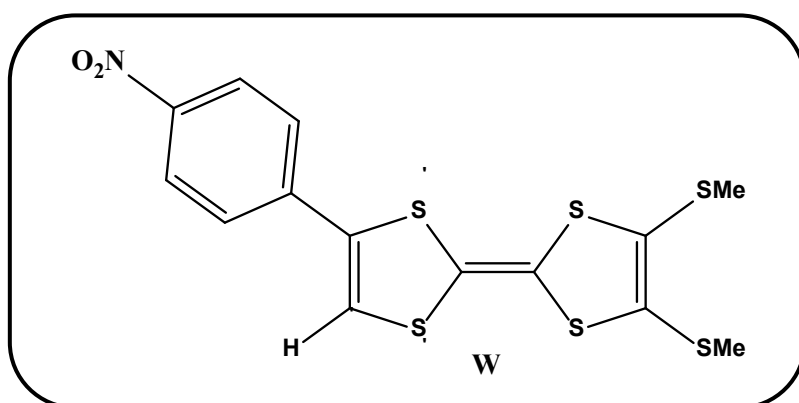
**POUDRE BEIGES****MM=210 g/mol****Pf= 64°C**

Un mélange de (3.77g, 0.016 mol, 1eq) de la thione précédente et l'acétate mercurique (0.043 mol, 2.6 éq) dans un mélange de (CH₂Cl₂ / CH₃COOH) (3.1) (120ml), l'ensemble est agité à température ambiante pendant 16 h, le précipité est filtré sur celite et lavé avec chloroforme, le filtra est ensuite lavé à l'eau, puis avec une solution aqueuse à 10% de NaHCO₃ et à nouveau à l'eau avant d'être séché sur MgSO₄, puis concentré sous pression réduite après une recristallisation dans un mélange (CH₂Cl₂/Hexane) on obtient le produit sous forme d'une poudre beige avec un Rdt de 81 %,

III. Synthèse de TTF cibles

4,5-bis(methylthio)-4'-(4-nitrophenyl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)

W



POUDRE BLEU-VERTE

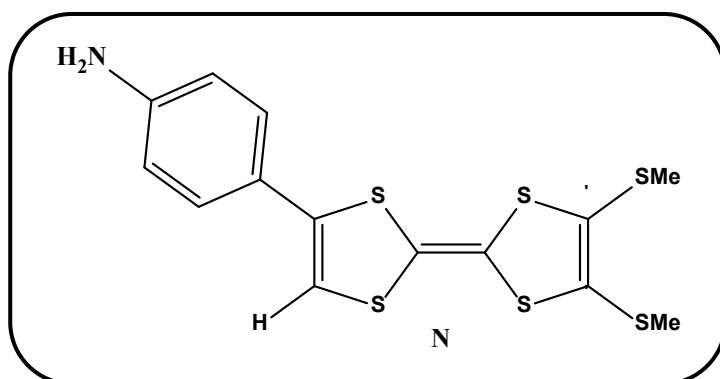
MM=417 g/mol

Pf = 153.8°C

Une suspension de (0,5 g, 2.2mmole, 1éq) de thione **03** et (0.462g, 2.2mmol, 1éq) de thiolone **09** dans un mélange de triéthylephosphite/ toluène (1 :2) est agitée et chauffée à 100°C pendant 4h sous atmosphère d'azote. L'avancement de réaction suivi par CCM. Le TTFsymétrique précipite dans le milieu réactionnel, on filtre et on ajoute 50 ml du méthanol au filtrat. Le filtrat est ensuite refroidi à 0°C. Le précipité formé après quelques jours de refroidissement est filtré, rincé au méthanol froid et séché sous vide. Une recristallisation de ce produit permet d'isoler le composé **W** sous forme d'une poudre bleu-verte Rdt=40 %.

4,5-bis(methylthio)-4'-(4aminophenyl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)

N



POUDRE JAUNE

CLAIRE

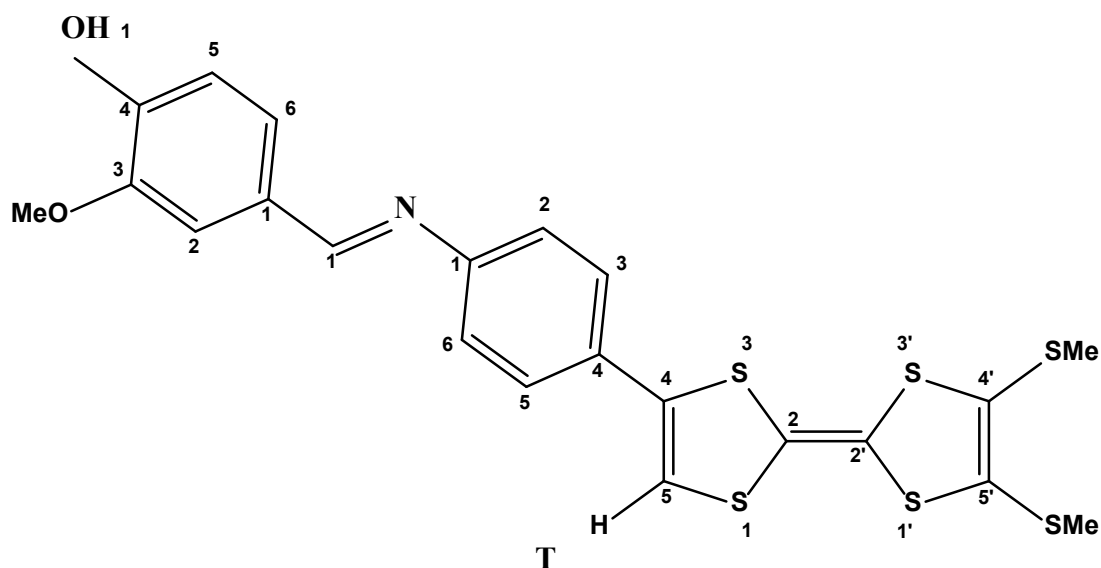
MM=387 g/mol

Pf = 134(°C)

Un mélange agité de **TTF W** (210 mg ,0.5 mmol, 1 éq), d'étain (230 mg, 2 mmol, 4éq) et une solution aqueuse de HCl (35%) à (1,8 ml, 20 mmol) dans l'éthanol (30 ml) a été chauffé au reflux pendant 4 h sous azote. Pendant ce temps, la solution noire initiale est devenue jaune clair. La solution a ensuite été concentrée sous vide et traitée avec une solution aqueuse (100 ml) d'hydroxyde de sodium (0,1 M) et extraite avec de l'éther. La phase organique a été lavée avec de l'eau, séchée (MgSO₄) et concentrée sous vide. Le produit a été soumis à une chromatographie sur colonne de gel de silice (CH₂Cl₂), donnant le **TTF N** sous forme d'une poudre jaune claire avec un Rdt de 30 %.

IV - Synthèse de TTF vanillé

(E)-N-(4-(4',5'-bis(methylthio)-[2,2'-bi(1,3-dithiolylidene)]-4-yl)phenyl)-1-(3-methoxy-4-methylphenyl)methanimine T



La vanilline (19.65 mg ; 0.129 mmol 1éq) et **TTF N** (50 mg ; 0.129 mmol, 1éq) ont été dissous dans 10 ml d'éthanol anhydre séparément. La solution de **TTF N** 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 final sous forme d'une huile.