



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة وهران للعلوم والتكنولوجيا محمد بوضياف



# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

*Présenté par : KHIAT Manel*

### *Intitulé*

*Synthèse et Caractérisation des Tétrathiatétrazafulvalènes par voie électrochimique et par couplage de sels*

*Faculté : Chimie*  
*Département : Génie Chimique*  
*Domaine : Sciences et Technologies*  
*Filière : Chimie*  
*Intitulé de la Formation : Génie des Procédés : Ingénierie biomoléculaire*

*Devant le Jury Composé de :*

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>DAAOU Mortada</i>	<i>Pr</i>	<i>Président</i>	<i>USTO-Mohamed Boudiaf</i>
<i>ZRADNI Fatima-Zohra</i>	<i>Pr</i>	<i>Directrice de Thèse</i>	<i>USTO-Mohamed Boudiaf</i>
<i>KAMBOUCHE Nadia</i>	<i>Pr</i>	<i>Examinatrice</i>	<i>Université Ahmed Benbella-Oran1</i>
<i>BENDEDDOUCHE Choukry Kamel</i>	<i>MCA</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université Ahmed Benbella-Oran1</i>
<i>BELKADI Mohammed</i>	<i>Pr</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO-Mohamed Boudiaf</i>
<i>KASMI-MIR Souad</i>	<i>Pr</i>	<i>Invité</i>	<i>Université Saad Dahleb-Blida1</i>

*Année Universitaire : 2021-2022*

## **Remerciements**

*Tout d'abord, un grand merci à Dieu le tout-puissant qui m'a donné la volonté et la patience d'accomplir ce modeste travail et d'acquérir le peu de connaissance dans ce vaste domaine de la science.*

*Je tiens à exprimer mes sincères reconnaissances et gratitudes à ma directrice de thèse **M<sup>me</sup> ZRADNI Fatima Zohra**, professeur à l'Université des Sciences & Technologie d'Oran-Mohammed Boudiaf (USTO-MB), pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je souhaite remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions et remarques, je citerai:*

***M<sup>me</sup> KAMBOUCHE Nadia**, professeur à l'Université Ahmed Benbella-d'Oran I,*

***M<sup>me</sup> KASMI-MIR Souad**, professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida I,*

***M<sup>r</sup> BELKADI Mohammed**, professeur à l'USTO-MB,*

***M<sup>r</sup> DAAOU Mortada**, professeur à l'USTO-MB,*

***M<sup>r</sup> BENDEDDOUCHE Choukry Kamel**, MCA à Université Ahmed Benbella-Oran I.*

*Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes avec qui j'ai travaillé au cours de ces années, pour leur aide dans la réalisation de cette thèse.*

*Je commencerai par **M<sup>r</sup> BAEZA Alejandro**, professeur à l'Université d'Alicante, qui m'a beaucoup aidé en partageant ses connaissances et expériences dans le domaine de la chimie organique, tout en m'accordant sa confiance et son soutien inestimable durant un stage effectué dans son laboratoire.*

*Je remercie également professeur **KHENIFI Aicha**, actuelle Chef de département Génie chimique et son équipe du laboratoire qui m'ont permis de réaliser la partie la plus importante de mon travail et faire le suivi électrochimique de mes réactions.*

*Je ne saurai oublier **M<sup>r</sup> BENADDA Mohamed** et **M<sup>me</sup> Rachida KEBAILI** du laboratoire de la centrale de la sûreté d'Oran qui m'ont aidé à réaliser les analyses spectrales.*

*Je tiens également à réserver un remerciement particulier à mon mari et ma famille pour leurs soutiens affectif et familial, leur support moral et leurs encouragements.*

*Enfin, mes sincères remerciements vont à tous les professeurs et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont orienté mes réflexions.*

## *Dédicaces*

*À mes très chers parents.*

*À mes chers grands-parents.*

*À mon très cher Mari.*

*À mes très chères filles.*

*À ma très chère petite sœur.*

*À mon très cher frère et sa femme.*

*À ma très chère petite-nièce.*

*À mes chers beaux-parents.*

*À mes beaux-frères et belles sœurs.*

*À tous ceux et celles qui me sont chères.*

*Je dédie ce modeste travail.*

## Résumé

Au cours des dernières années, la découverte d'excellentes propriétés de conductivité dans les matériaux organiques a donné une nouvelle voie au domaine des composés organiques, longtemps considérés comme étant de bons isolants électriques.

L'élaboration et l'étude des conducteurs et supraconducteurs organiques ont occupé une position considérable au sein des sciences moléculaires. Le premier composé conducteur électrique a été découvert à partir d'un complexe par transfert de charge résultant de l'organisation et des interactions entre un donneur d'électrons- $\pi$ , le tétrathiafulvalène (TTF) et un accepteur d'électrons- $\pi$ , le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ).

Nous nous sommes intéressés dans ce manuscrit à la synthèse par voie électrochimique de nouveaux composés donneurs d'électrons- $\pi$  à savoir : Les tétrathiatétraazafulvalènes (TTTAFs).

Une étude électrochimique a été réalisée en utilisant la voltamétrie cyclique sur certains sels de mérocyanines et mérocarbocyanines préalablement préparés à partir de plusieurs précurseurs thiazoliques (rhodanines, thiazolinethiones, sels thiazoliums). Ces sels sont transformés par couplage cathodique et dimérisation *insitu* dans une cellule voltamétrique en TTTAFs supposés être des molécules donneuses d'électrons- $\pi$  du fait de la conjugaison existante dans leur structure.

La transformation des sels en TTTAFs a été confirmée par le déplacement des vagues d'oxydo-réduction et par la variation des potentiels observés.

Notre choix s'est porté sur les mérocyanines comme candidates pour l'électrosynthèse des TTTAFs, car leurs structures comportent un motif thiazole et un motif rhodanine. La présence d'atomes d'azotes au niveau de chaque cycle des TTTAFs permet d'augmenter considérablement leur caractère donneur.

**Mots clés :** Thiazolinethiones, Rhodanines, mérocyanines, tétrathiafulvalènes (TTF), électrochimie organique, tétrathiatétraazafulvalènes (TTTAF).

## Abstract

In recent years, the discovery of excellent conductivity properties in organic materials has given a new path to the field of organic compounds, long considered to be good electrical insulators.

The development and study of organic conductors and superconductors has occupied a considerable position in molecular science. The first electrically conductive compound was discovered from a charge transfer complex resulting from the organization and interactions between a  $\pi$ -electron donor, tetrathiafulvalene (TTF), and a  $\pi$ -electron acceptor, the tetracyanoquinodimethane (TCNQ).

In this manuscript, we are interested in the electrochemical synthesis of new  $\pi$ -electron donor compounds, namely: Tetrathiatetraazafulvalenes (TTTAFs).

An electrochemical study was carried out using cyclic voltammetry on certain salts of merocyanines and merocarbocyanines previously prepared from several thiazole precursors (rhodanines, thiazolinethiones, thiazolium salts). These salts are transformed by cathodic coupling and dimerization in a voltammetric cell into TTTAFs assumed to be  $\pi$ -electron donor molecules due to the existing conjugation in their structure.

The transformation of salts into TTTAFs was confirmed by the displacement of the redox waves and by the variation of the observed potentials.

Our choice fell on merocyanines as candidates for the electrosynthesis of TTTAFs, because their structures contain a thiazole unit and a rhodanine unit. The presence of nitrogen atoms in each cycle of TTTAFs considerably increases their donor character.

**Keywords:** Thiazolinethiones, Rhodanines, merocyanines, tetrathiafulvalenes (TTF), organic electrochemistry, tetrathiatetraazafulvalenes (TTTAF).

## ملخص

في السنوات الأخيرة، أعطى اكتشاف خصائص التوصيل الممتازة في المواد العضوية مسارًا جديدًا لمجال المركبات العضوية، التي اعتبرت لفترة طويلة عوازل كهربائية جيدة.

احتل تطوير ودراسة الموصلات العضوية والموصلات الفائقة مكانة كبيرة في العلوم الجزيئية. تم اكتشاف أول مركب موصل كهربيًا من مجمع نقل الشحنة الناتج عن التنظيم والتفاعلات بين مانح الإلكترون  $\pi$  ، وهو (tetrathiafulvalene TTF) ، ومتقبل الإلكترون ، وهو (tetracyanoquinodimethane TCNQ).

في هذه الأطروحة، نحن مهتمون بالتركيب الكهروكيميائي لمركبات مانحة للإلكترون  $\pi$  جديدة ، وهي: (Tetrathiatetraazafulvalenes TTTAFs).

تم إجراء دراسة كهروكيميائية باستخدام مقياس الفولتمتر الدوري على أملاح معينة من الميروسيانين والميروكاربوسيانين المحضرة مسبقًا من عدة سلائف ثيازول (رودانين ، ثيازولينثيون ، أملاح ثيازوليوم). يتم تحويل هذه الأملاح عن طريق الاقتران الكاثودي في خلية فولتامترية إلى TTTAFs يُفترض أنها جزيئات مانحة للإلكترون بسبب الاقتران الموجود ما بينها.

تم تأكيد تحول الأملاح إلى TTTAFs من خلال إزاحة موجات الأكسدة والاختزال وتباين الإمكانيات المرصودة.

وقع اختيارنا على الميروسيانين كمرشحين للتركيب الكهربائي لـ TTTAFs ، لأن هيكلها تحتوي على وحدة ثيازول ووحدة رودانين. إن وجود ذرات النيتروجين في كل دورة من TTTAFs يزيد بشكل كبير من طابعها المانح.

**الكلمات المفتاحية:** رودانين, ثيازولينثيون , الميروسيانين, TTF tetrathiafulvalene , الكيمياء الكهربائية العضوية، (TTTAF) tetrathiatetraazafulvalenes

## *Abréviations et symboles*

<b>A</b>	Surface de l'électrode (cm <sup>2</sup> )
<b>CV</b>	Cyclique voltammétrie
<b>C</b>	Cellule
<b>°C</b>	Degré celsius
<b>CCM</b>	Chromatographie sur couche mince
<b>CTC</b>	Complexes de transfert de charge
<b>Cm</b>	Centimètre
<b>DTC</b>	Sel de dithiocarbamate d'ammonium
<b>DTDAF</b>	Dithiadiazafulvalène
<b>DMTCNQ</b>	Diméthyltétracyanoquinodiméthane
<b>DMSO</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>D, A</b>	Donneur, Accepteur
<b>DMF</b>	Diméthylformamide
<b>Ep</b>	Potentiel
<b>ΔE</b>	Différence de potentiel
<b>ECS</b>	Electrode au calomel saturé
<b>Er</b>	Electrode de référence
<b>Et</b>	Electrode de travail
<b>Ec</b>	Electrode auxiliaire
<b>HMTSF</b>	Héxaméthylènetétrasélénafulvalène
<b>Hz</b>	Hertz
<b>IR</b>	Infra-rouge
<b>i</b>	Intensité du courant
<b><i>in situ</i></b>	Sur place (à l'intérieur de la cellule)
<b>K</b>	Kelvin
<b>Kbar</b>	Kilobar
<b>J</b>	Constante de couplage
<b>M</b>	Molaire
<b>mol</b>	Mole
<b>mV</b>	Millivolt

<b>MPTS</b>	Méthyle p-toluènesulfonate
<b>n</b>	nombre d'électrons
<b>Ox</b>	Oxydation
<b>NBu<sub>4</sub>Br</b>	Tertiobutylammoniumbromide (Bromure de Tertiobutylammonium)
<b>Pt</b>	Electrode de platine
<b>PPm</b>	partie par million
<b>QP</b>	quadripolaire
<b>Rdt</b>	Rendement
<b>Red</b>	Réduction
<b>Ref</b>	électrode de Référence
<b>Rf</b>	Rapport frontal
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>S</b>	Siemens
<b>s</b>	Seconde
<b>SIR</b>	Sels d'ions radicaux
<b>SM</b>	Spectrométrie de masse
<b>T</b>	Température
<b>Tf</b>	Point de fusion
<b>t.a</b>	Temperature ambiante
<b>TBAB</b>	Bromure de tétrabutylammonium
<b>THF</b>	Tétrahydrofuranne
<b>TSF</b>	Tétrasélénafulvalène
<b>TTF</b>	Tetrathiafulvalène
<b>TTTAF</b>	Tétrathiatetrazafulvalène
<b>TCNQ</b>	Tetracyanoquinodimethane
<b>TMTSF</b>	Tétraméthyltétrasélénafulvalène
<b>V</b>	Vitesse de balayage (m.s <sup>-1</sup> )
<b>Δ</b>	Chauffage
<b>σ</b>	Conductivité électrique
<b>Ω</b>	Ohm
<b>μ A</b>	Microampère

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre 1 : Investigation bibliographique sur les précurseurs des TTTAFs</b>	
1.1 Introduction .....	06
1.2 Les thiazolinethiones .....	06
1.2.1 Structure chimique.....	06
1.2.2 Méthodes de synthèse.....	06
1.2.3 Méthodes de synthèse des bis-thiazolinethione .....	12
1.2.4 Stratégie de synthèse appliquée pour la préparation de la thiazolinethione.....	14
1.2.5 Réactivité de la thiazolinethione .....	14
1.3 Les sels thiazoliums.....	16
1.3.1 Structure chimique.....	16
1.3.2 Méthodes de synthèse.....	16
1.3.3 Synthèse des bis sels thiazoliums .....	19
1.3.4 Stratégie de synthèse appliquée pour la préparation des sels Thiazoliums.....	19
1.3.5 Réactivité des sels thiazoliums .....	20
1.4 Les Rhodanines .....	20
1.4.1 Structure chimique .....	21
1.4.2 Méthodes de synthèses .....	21
1.4.3 Synthèse des 5-Arylidènerhodanines .....	24
1.4.4 Les bis-rhodanines.....	26
1.4.5 Réactivité des rhodanines .....	28
1.4.6 Propriétés et applications des rhodanines .....	29
1.5 Les mérocyanines .....	33
1.5.1 Structure chimique .....	33
1.5.2 Méthodes de synthèse des mérocyanines .....	33
1.5.3 Propriétés et applications des mérocyanines .....	40

1.6	Les sels mérocyanines .....	44
1.6.1	Les sels sulfonate .....	44
1.6.2	Les sels hydrogénosulfite .....	44
1.6.3	Les sels chlorure .....	44
1.7	Conclusion .....	44

## **Chapitre 2 : Présentation des matériaux organiques conducteurs analogues au TTTAF**

2.1	Introduction.....	46
2.2	Généralités sur l'électrochimie .....	47
2.2.1	Notions de base de l'électrochimie.....	47
2.2.2	Méthodes électrochimiques d'analyse .....	54
2.2.3	Méthode électrochimique appliquée pour l'électrosynthèse des TTTAFs (Voltammétrie cyclique) .....	55
2.2.4	Conductivité .....	59
2.3	Généralités sur les matériaux organiques conducteurs .....	59
2.3.1	Les différentes classes des conducteurs organiques .....	59
2.3.2	Classement des matériaux conducteurs en fonction de la conductivité..	63
2.3.3	Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques.....	64
2.4	Les tétrathiafulvalènes (TTFs) analogues aux (TTTAFs) .....	67
2.4.1	Présentation du motif (structure et propriétés).....	67
2.4.2	Méthodes de synthèse des TTFs .....	68
2.4.3	Modifications structurales et développements des TTFs.....	73
2.4.4	Domaines d'application des TTFs.....	76
2.5	Les dithiadiazafulvalènes (DTDAFs) analogues aux (TTTAFs).....	77
2.5.1	Présentation du motif .....	77
2.5.2	Méthode chimique de synthèse des DTDAFs .....	77
2.5.3	Méthode électrochimique de synthèse des DTDAFs .....	80
2.5.4	Stabilité des DTDAFs.....	81
2.5.5	Les matériaux organiques à base de DTDAF.....	82
2.5.6	Domaines d'application des DTDAFs.....	83
2.6	Conclusion .....	83

### Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des précurseurs des TTTAFs

3.1	Introduction .....	85
3.2	Procédure générale de la synthèse chimique effectuée.....	85
3.3	Partie expérimentale .....	88
3.3.1	Techniques d'analyse .....	88
3.3.2	Synthèse des thioxothiazolidinones (Rhodanines 1a-c) .....	89
3.3.3	Synthèse de l'alkylidèthioxothiazolidinone (3c).....	91
3.3.4	Synthèse des thiazolinethiones (2a-c).....	92
3.3.5	Synthèse des sels de thiazoliums (3a-b).....	94
3.3.6	Synthèse des mérocyanines (4a-b) et de la mérocarbocyanine (4c) ....	96
3.3.7	Synthèse des sels sulfonates de thiazolidéniums (5a-b) et du sel sulfonate d'alkylidèthiazolidénium (5c).....	99
3.3.8	Synthèse des sels chlorures de thiazolidéniums (6a-b) et du sel chlorure d'alkylidèthiazolidénium (6c).....	102
3.4	Conclusion .....	104

### Chapitre 4 : Electrosynthèse des TTTAFs

4.1	Introduction.....	106
4.2	Etapas électrochimiques de formation des TTTAFs .....	106
4.2.1	Stratégie de transformation des sels sulfonates de thiazolidéniums (5a-b) en TTTAFs (7a-b) .....	106
4.2.2	Stratégie de transformation des sels chlorures de thiazolidéniums (6a-b) en TTTAFs (7'a-b) .....	107
4.2.3	Stratégie de transformation du sel sulfonate d'alkylidèthiazolidénium (5c) en TTTAF (8c).....	108
4.2.4	Stratégie de transformation du sel chlorure d'alkylidèthiazolidénium (6c) en TTTAF (8'c) .....	109
4.3	Partie expérimentale .....	110
4.3.1	Appareillage et réactifs .....	110
4.3.2	Procédure de la synthèse électrochimique des TTTAFs .....	111
4.3.3	Etudes et mesures électrochimiques effectuées.....	111
4.3.4	Tableaux récapitulatifs des différents potentiels d'oxydoréduction des sels et leurs précurseurs correspondants.....	118

4.3.5 Confirmation de la formation des TTTAFs .....	119
4.4 Relation structure-propriété des TTTAFs.....	120
4.5 Conclusion .....	120
<b>Conclusion générale</b> .....	122
<b>Bibliographie</b> .....	123
<b>Annexes</b> .....	149

---

## **Introduction générale**

---

## *Introduction générale*

Depuis la découverte de certaines propriétés des composés organiques dans des domaines très importants tels que, la conduction électrique, l'optique et le magnétisme, leurs intérêts ne cessent de croître et leur application dans la recherche est devenue un domaine primordial.

La conductivité et la supraconductivité ont longtemps été réservées aux composés inorganiques. Cependant, l'exploration des matériaux organiques aptes à transporter le courant électrique, a profondément bouleversé cette vision des choses, leurs excellentes propriétés conductrices ont donné une nouvelle voie au domaine des composés organiques, généralement considérés comme étant des isolants électriques [1].

En quelques décennies, l'élaboration et l'étude des conducteurs et supraconducteurs organiques ont occupé une position considérable au sein des sciences moléculaires. Les recherches entreprises dans ce domaine ont montré que pour confirmer le caractère conducteur d'un matériau, il faut contrôler l'organisation des molécules qui le constituent, ainsi que les relations intermoléculaires qu'elles entretiennent, ce qui est l'objectif de la chimie supramoléculaire qui a été définie comme une chimie « au-delà de la molécule » par Jean-Marie Lehn (prix Nobel en 1988). Cette discipline incite les chimistes à s'intéresser à des systèmes de degrés de complexité supérieurs à celui des entités moléculaires individuelles, le principe est d'utiliser des briques moléculaires qui, une fois mélangées en solution, dans des conditions contrôlées, s'auto-assemblent par des liaisons intermoléculaires pour donner des édifices plus complexes [2].

La matière organique a marqué sa place dans le domaine des conducteurs électriques lors de la découverte des TTF (tétrathiafulvalènes), doté d'un caractère donneur d'électrons- $\pi$  [3], et du TCNQ (tétracyanoquinodiméthane), doté d'un caractère accepteur de ces électrons [4].

Le véritable essor de ce secteur de recherche commence à partir de l'association du motif TTF avec l'accepteur TCNQ pour conduire à la formation du complexe de transfert de charge cristallin TTF-TCNQ qui a été le premier conducteur organique présentant des propriétés électriques extraordinaires [5]. De là va suivre la synthèse de nombreux dérivés de TTF dans le but d'obtenir de nouveaux conducteurs et supraconducteurs organiques.

Ces dérivés ont été classés sous deux grandes catégories :

Les complexes à transfert de charge (CTC), résultant d'une réaction d'oxydoréduction entre deux molécules, l'une donneuse d'électrons et l'autre acceptrice [6].

Les sels d'ions radicaux (SIR), résultant de la cristallisation d'ions radicaux organiques avec un contre-ion inorganique. Les radicaux sont obtenus par oxydation du donneur ou réduction de l'accepteur par voie chimique, photochimique ou électrochimique [7].

Parmi les modifications apportées sur le motif TTF, on peut noter la substitution du soufre par d'autres chalcogènes comme le tellure et le sélénium, c'est le cas du tétraméthyltétrasélénafulvalène (TMTSeF) appelé les sels d'ions radicaux de Bechgaard. La supraconductivité est observée pour la première fois dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (bis-tétraméthyl-tétrasélénafulvalène-hexafluorophosphate) obtenu par l'association du donneur d'électrons- $\pi$  (TMTSeF) avec l'anion PF<sub>6</sub> [8].

D'autres dérivés azotés du TTF ont également été obtenus en substituant les atomes de soufre par des atomes d'azote, à savoir les dithiadiazafulvalène (DTDAFs) qui ont beaucoup intéressé des chercheurs biochimistes. En effet, de nombreuses équipes ont étudié la possibilité d'appliquer le DTDAF comme catalyseur de certaines réactions biochimiques, telles que la décarboxylation de l'acide pyruvique ou la biosynthèse des  $\alpha$ -cétols. Leur excellent caractère donneur d'électrons- $\pi$  les rend de bons modèles pour élaborer des précurseurs de matériaux organiques [9].

Dans ce contexte, l'idée à l'origine de ce travail, procède à la synthèse d'une nouvelle famille de donneurs d'électrons- $\pi$  à savoir les tétrathiatétraazafulvalène (TTTAFs). Des études électrochimiques appliquant la méthode de la voltamétrie cyclique ont été effectuées sur des sels de mérocyanines et mérocarbocyanines pour montrer leur dimérisation par couplage cathodique et leur transformation en TTTAFs.

Nous avons choisi les sels mérocyanines comme candidates précurseurs comportant un motif thiazole et un motif rhodanine, la présence de l'atome d'azote au niveau de chaque cycle du TTTAF a pour effet d'augmenter considérablement le caractère donneur de ces molécules.

L'étude présentée dans ce manuscrit, est organisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste en une investigation bibliographique détaillée sur tous les précurseurs des tétrathiatétraazafulvalènes à savoir les thiazolinethiones, les sels thiazoliums, les rhodanines, les mérocyanines et les sels mérocyanines. Nous avons présenté un rappel sur leurs différentes voies de synthèse, leurs réactivités et leurs différentes propriétés.

Le deuxième chapitre présente un aperçu général sur l'électrochimie, la voltamétrie cyclique et les matériaux organiques conducteurs analogues au TTTAFs. Nous avons rappelé la classification de ces matériaux, la conductivité et quelques méthodes de synthèse et propriétés des TTFs et DTDAFs.

Le troisième chapitre porte sur la préparation des précurseurs des TTTAFs donc sur la partie expérimentale, Nous avons présenté les différentes étapes réalisées ainsi que la caractérisation des produits obtenus par les méthodes spectroscopiques usuelles.

L'objet du quatrième et dernier chapitre est d'étudier la faisabilité de l'unique voie jusqu'à l'heure d'obtention par voltamétrie cyclique des TTTAFs considérés comme donneurs d'électrons- $\pi$ . Notamment, leur formation à partir de couplage des sels de mérocyanines.

Pour conclure, nous ferons le bilan de chacune des voies explorées tout en proposant des perspectives à ce travail.

## 1.1 Introduction

Les dérivés thiazoliques sont des composés hétérocycliques qui présentent un intérêt considérable dans la synthèse organique. En effet, le cycle thiazole est présent dans un certain nombre de molécules à profil pharmacologique, biologique et agronomique [10,11].

La molécule TTTAF comportant quatre cycles thiazoles est obtenue à partir différents précurseurs thiazoliques à savoir : les thiazolinesthiones et leurs sels thiazoliums, les rhodanines, les mérocyanines et merocarbocyanines avec leurs sels, une étude bibliographique détaillée est présentée sur ces précurseurs dans ce chapitre.

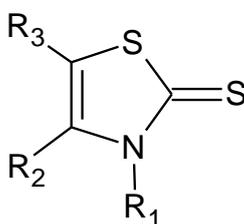
## 1.2 Les thiazolinesthiones

Les thiazolinesthiones et leurs dérivés représentent une classe de composés de grand intérêt scientifique aussi bien sur le plan pharmacologique, en raison de leurs activités anti-inflammatoires, antivirales, antibactériennes, antifongiques et anticancéreuses, que sur le plan agronomique, photographique, et radiochimique [12].

De plus, ces composés sont également utilisés comme intermédiaires synthétiques, où ils sont appliqués dans la synthèse des colorants [13] et plus récemment dans la synthèse des matériaux supraconducteurs [14].

### 1.2.1 Structure chimique

Cette classe de composés dérivés de la thiazoline consiste en un cycle à cinq chaînons insaturé contenant deux hétéroatomes. L'atome de soufre en position 1, l'atome d'azote en position 3 et un groupement thiocarbonyl en position 2. Différents groupements chimiques peuvent se présenter comme substituant sur les positions 3, 4 et 5 (**Figure 1.1**).



**Figure 1.1** : Structure de la thiazolinesthione.

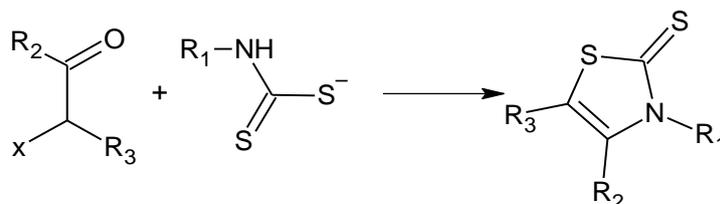
### 1.2.2 Méthodes de synthèse

Différentes méthodes de synthèse des thiazolinesthiones sont citées dans la littérature, parmi ces dernières :

### a. Méthode de Hantzsch

La synthèse de Hantzsch est la voie la plus simple et la plus décrite dans la littérature ; elle repose sur la condensation d'un composé portant deux hétéroatomes fixés sur le même atome de carbone avec un composé portant un halogène et une fonction carbonyle.

Le composé qui porte les deux hétéroatomes (N, S) se comporte comme un nucléophile ; il peut être anionique tel que le dithiocarbamate ce qui conduit à la thiazoline-2-thione [15] (**Schéma 1.1**).



**Schéma 1.1:** Synthèse de Hantzsch.

#### - Mécanisme de la synthèse de Hantzsch

De nombreux travaux ont été menés pour expliquer le mécanisme de la cyclisation de Hantzsch [16]. La compréhension de ce mécanisme réactionnel a permis d'optimiser la réaction et d'améliorer les rendements.

La réaction de condensation des thioamides avec l'α-halogéno-carbonylé fait apparaître un intermédiaire cyclique (l'hydroxythiazoline), qui a pu être isolé par Murav'eva et Schukina et confirmé par la suite par les travaux de Babadjamian et Arakawa [17].

Cette condensation, repose sur le pouvoir nucléophile du soufre sur le carbone électrophile porteur de l'halogène, suivi d'un départ de l'hydrogène lié à l'atome d'azote. L'obtention d'un cation mésomère favorise la déshydratation en milieu acide par attaque nucléophile de l'atome d'azote sur le cation du carbonyle ce qui conduit à la formation de la thiazolinethione (**Schéma 1.2**).

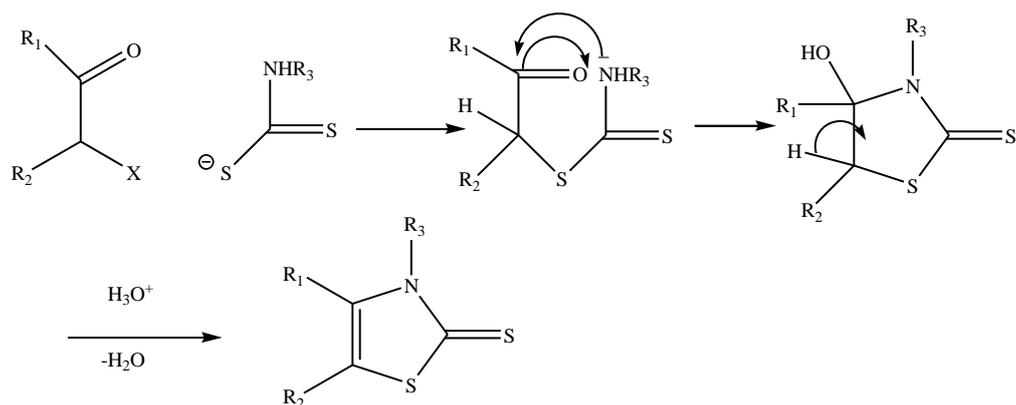


Schéma 1.2 : Mécanisme de la synthèse de Hantzsch.

### b. Extension de la réaction de Hantzsch

#### - Réaction des dérivés carbonyles $\alpha$ -halogénés sur les thiourées

Le thioamide de Hantzsch est remplacé par la thiourée substituée qui agit sur les dérivés  $\alpha$ -halogénocarbonyles pour aboutir quantitativement aux imino-thiazolines [18]. Il convient de signaler que la réaction peut conduire dans certains cas à deux isomères, cela est dû au caractère nucléophile de l'azote endocyclique (Schéma 1.3).

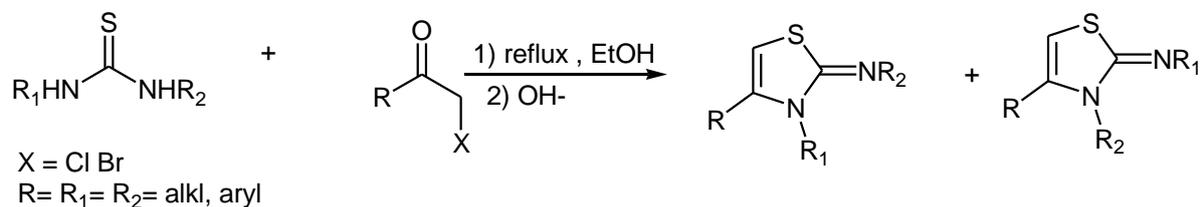


Schéma 1.3 : Réaction de la thiourée avec un dérivé carbonyle  $\alpha$ -halogéné.

#### - Réaction des dérivés carbonyles $\alpha$ -halogénés sur les thiocyanates alcalins

Groebel [19] a prolongé la méthode de synthèse de Hantzsch, qui consiste à préparer les 5-aryl(alkyl)-thio-4-p-bromophényl-thiazoline-2-one à partir des  $\alpha$ -[aryl(alkyl)-thio]- $\alpha$ -p-bromoacétophénones et des thiocyanates alcalins (Schéma 1.4).

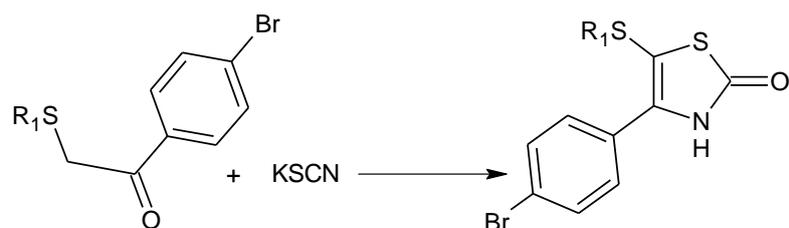
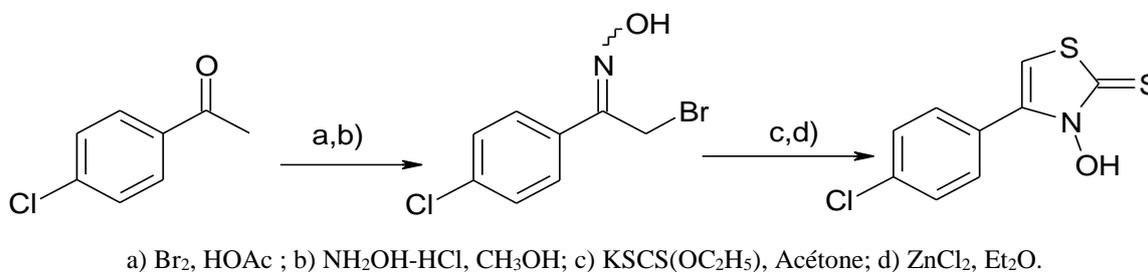


Schéma 1.4 : Réaction du thiocyanate avec un dérivé carbonyle  $\alpha$ -halogéné.

### c. Méthode de Hartung

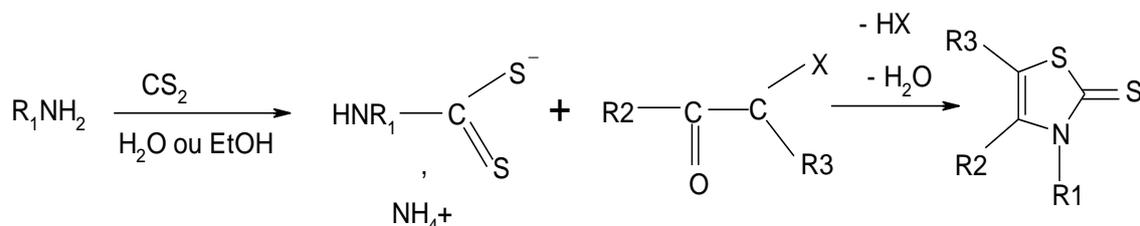
Hartung et coll [20] ont synthétisé la 4-(p-chlorophényl)-3-hydroxythiazoline-2-thione à partir du p-chloroacétophénone avec un bon rendement. La préparation de ce produit passe par un intermédiaire réactionnel qui est le bromo-oxime suivie par une cyclisation de l'oximo-dithiocarbamate (**Schéma 1.5**).



**Schéma 1.5** : Réaction de l'oximo-dithiocarbamate avec la p-chloroacétophénone.

### d. Méthode de Miolati et Humphlett

Miolati [21] et Humphlett [22] ont préparé les 1,3-thiazolines-2-thiones en faisant réagir un sel dithiocarbamate (DTC) avec un dérivé carbonyle  $\alpha$ -halogéné. Le dithiocarbamate précurseur de ses hétérocycles est obtenu par réaction du disulfure de carbone sur une amine primaire en présence d'une base organique la triéthylamine ou l'éthanol. Le DTC en présence d'une cétone  $\alpha$ - halogénée se cyclise après élimination de HX et de H<sub>2</sub>O en milieu acide, la thiazolinethione est obtenue quantitativement (**Schéma 1.6**).



**Schéma 1.6** : Réaction du DTC sur un dérivé carbonyle  $\alpha$ -halogéné.

Plusieurs dérivés de la thiazolinethione ont été synthétisés par la même stratégie de Humphlett, comme par exemple les (2-aminophényl)-4-méthylthiazol-2(3H)-thiones qui sont obtenues par la condensation d'un sel de dithiocarbamate et d'une  $\alpha$ -halocétone. Le DTC est préparé à partir du phénylène diamine, de disulfure de carbone et de la triéthylamine [23] (**Schéma 1.7**).

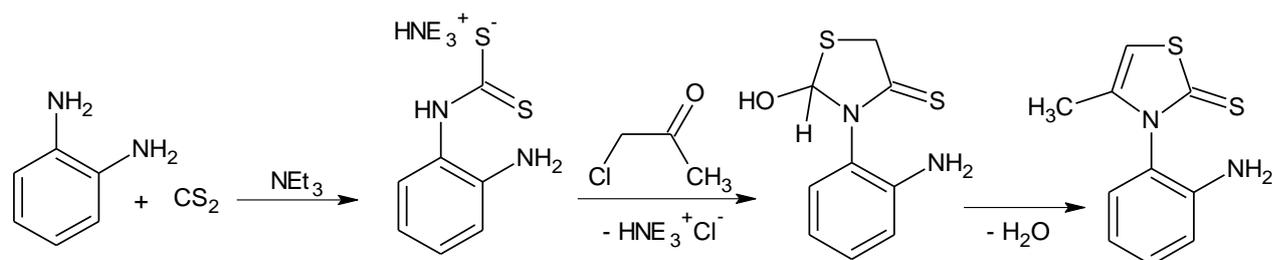


Schéma 1.7 : Réaction du DTC sur une  $\alpha$ -halocétone.

#### e. Méthode de Roussel

Roussel et coll [24] ont préparé plusieurs dérivés thiazoline-2-thiones en utilisant la même stratégie de synthèse sur des amines primaires avec des radicaux différents (**Schéma 1.8**).

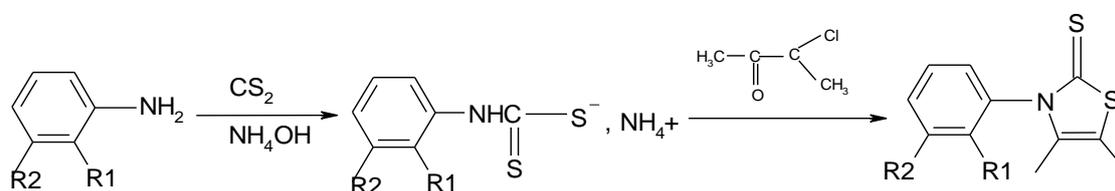


Schéma 1.8 : Réaction d'une amine comportant un radical cyclique.

#### f. Méthodes de Mahapatra

GN. Mahapatra et coll [25] ont mis en œuvre une voie de synthèse des thiazolinethiones à partir du dithiocarbamate d'ammonium et d'une acétophénone en présence d'halogène (brome  $\text{Br}_2$  ou iode  $\text{I}_2$ ) au reflux dans de l'éthanol pendant 18h. Après traitement du résidu par une solution basique  $\text{NH}_4\text{OH}$ , le produit est purifié par recristallisation dans l'éthanol (**Schéma 1.9**).

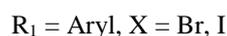
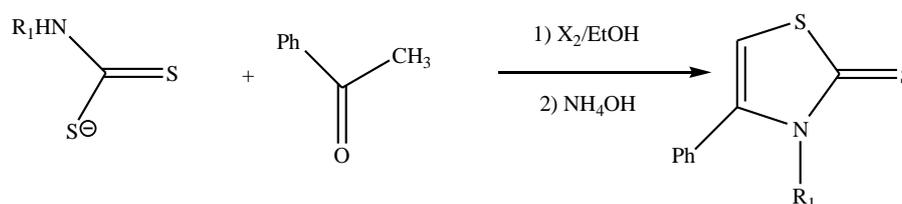


Schéma 1.9 : Synthèse des thiazolinethiones par la méthode de Mahapatra.

Mahapatra et son équipe [26] ont aussi condensé la N,N-phénylthio-urée sur un mélange alcoolique composé d'acétophénone et de brome. L'iminothiazoline obtenue subit une hydrolyse acide pour se transformer en thiazolone, cette dernière sera ensuite traitée par le  $\text{P}_2\text{S}_5$  pour obtenir la thiazolinethione. (**Schéma 1.10**).

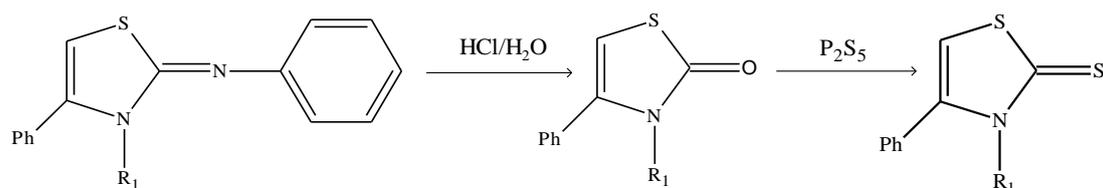


Schéma 1.10 : Synthèse des thiazolinethiones par l'hydrolyse des iminothiazolines.

### g. Méthodes de Gueden et Vialle

Les travaux de C. Gueden et J. Vialle [27] ont porté sur les réactions de cycloadditions des hétérocycles sulfurés sur quelques alcynes. Ils ont réussi à obtenir des thiazolinethiones en faisant réagir des alkylothiothiadiazolinethiones et de dithiolanne amine sur des esters d'alcynes. Les esters acétyléniques réagissent avec les 1,3-dithiolannes imines pour aboutir aux thiazolinethiones avec un bon rendement (Schéma 1.11).

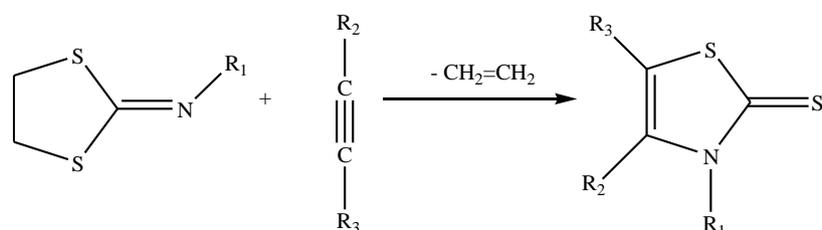
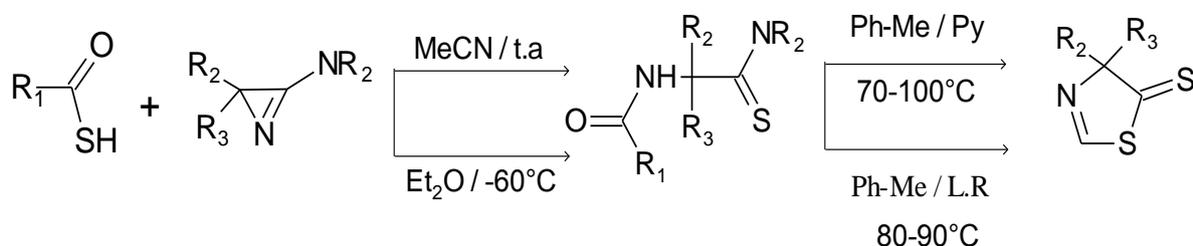


Schéma 1.11 : Synthèse des thiazolinethiones à partir des dithiolannes imines.

### h. Méthode de Heimgartner

Heimgartner et son équipe [28] ont réussi à mettre en évidence plusieurs voies de synthèses pratiques pour aboutir aux 4,4-disubstitués-1,3-thiazoles-5-(4H)-thiones. Celles-ci sont obtenues à partir des amino-2H-azirines sur différents acides carboxyliques et thiocarboxyliques selon le (Schéma 1.12).



LR: Réactif de Lawesson /  $R_1 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$  /  $R_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, \text{CH}_2=\text{CH}, \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$  /  $R_3 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5.$

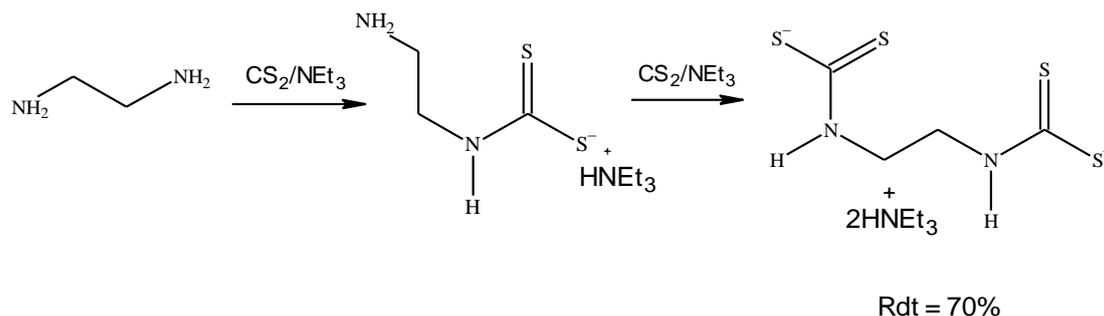
Schéma 1.12 : Synthèse des dérivés thiazolines à partir des amino-2H-azirines.

### 1.2.3 Méthodes de synthèse des bis-thiazolinethiones

Parmi les différentes méthodes de synthèse des bis-thiazolinethiones on peut citer :

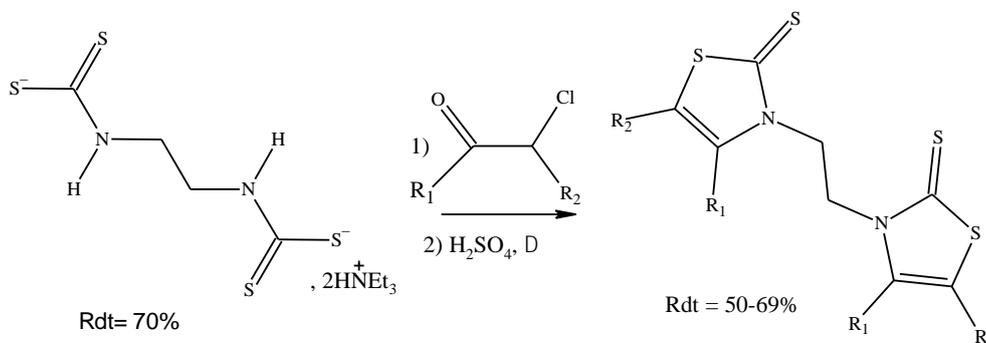
#### a. Méthode de Lorcy

Lorcy et coll [29] ont utilisé la méthode de Humphlett pour synthétiser des bis-thiazolinethiones. Au départ, les bis sels dithiocarbamates ont été préparés par addition d'un excès de disulfure de carbone à une solution d'éthylène diamine et de triéthylamine dans de l'éther (**Schéma 1.13**).



**Schéma 1.13** : Synthèse des bis-sels dithiocarbamates à partir des diamines.

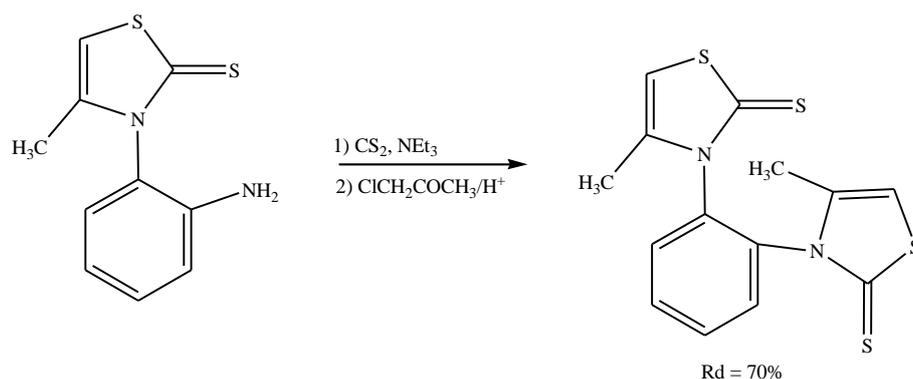
Ces bis sels de dithiocarbamates réagissent sur plusieurs dérivés carbonylés (Acétone, aldéhyde, dicétone ou céto-ester) pour obtenir après cyclisation et déshydratation des bis-(1,3 thiazoline-2-thiones) diversement substituées (**Schéma 1.14**).



**Schéma 1.14** : Synthèse des bis-thiazolinethiones à partir des bis sels dithiocarbamates.

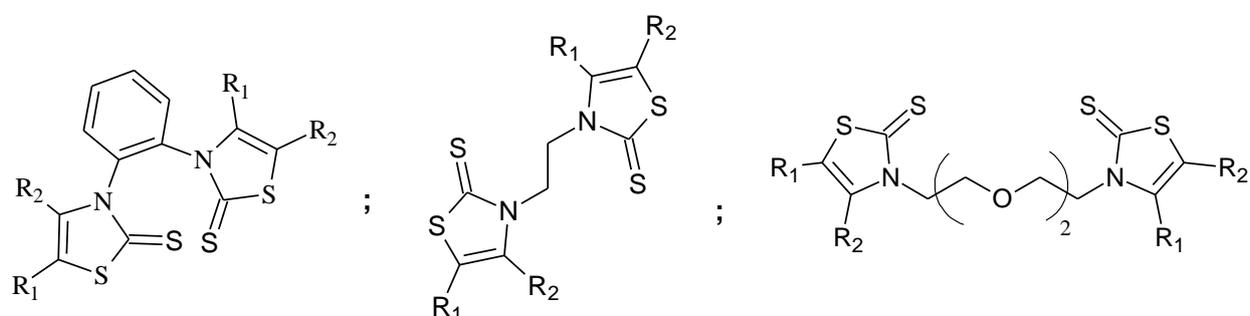
#### b. Méthode de Roussel

Le professeur Christian Roussel et ses collaborateurs [30] ont aussi synthétisé des bis-thiazolinethiones à partir de 4-alkyl-N-3-(2-aminophenyl)-thiazoline-2-thione et des bis sels dithiocarbamates en présence de l'acide chloroacétique (**Schéma 1.15**) :



**Schéma 1.15** : Synthèse des bis-thiazolinethiones par la méthode de Roussel.

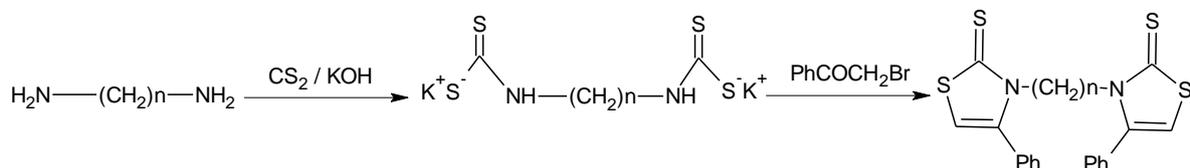
Une variante de bis-thiazolinethiones (**Figure 1.2**) a été synthétisée selon le même auteur avec des rendements variables de 37- 97% [31].



**Figure 1.2** : Différentes molécules de bis-thiazolinethione.

### c. Méthode de Katritzky

A. Katritzky et coll [32] ont utilisé le même principe pour la synthèse des bis-(4-thiazoline-2-thiones) dans le but de préparer des polymères. Les diamines aliphatiques réagissent avec le disulfure de carbone pour former les bis-(dithiocarbamates). Le bis-sel obtenu réagit avec l' $\alpha$ -bromoacétophénone pour obtenir les bis (4-thiazoline-2-thiones) aliphatiques. Les rendements sont de l'ordre de 25 à 76% (**Schéma 1.16**).



**Schéma 1.16** : Synthèse des polymères à partir des bis-thiazolinethiones.

### d. Méthode de Hirtopéanu

Hirtopéanu et coll [33] ont réussi à préparer des bis (4-thiazoline-2-thiones) aromatiques (**Schéma 1.17**)

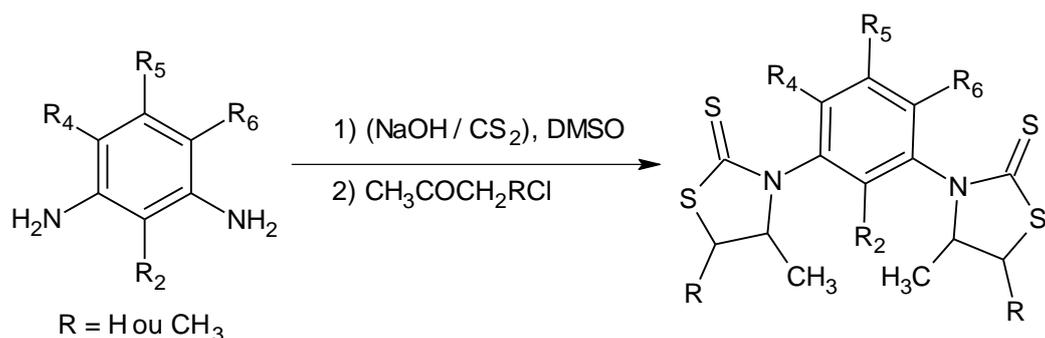


Schéma 1.17 : Synthèse des bis-thiazolinethiones aromatiques.

### 1.2.4 Stratégie de synthèse appliquée pour la préparation de la thiazolinethione

La méthode de synthèse utilisée est inspirée des travaux de Roussel [34]. Nous avons préparé les thiazolinethiones par la réaction d'une amine primaire avec le disulfure de carbone en présence d'hydroxyde d'ammonium. Le dithiocarbamate d'ammonium obtenu réagit avec la chloroacétone pour donner la thiazolinethione (Schéma 1.18).

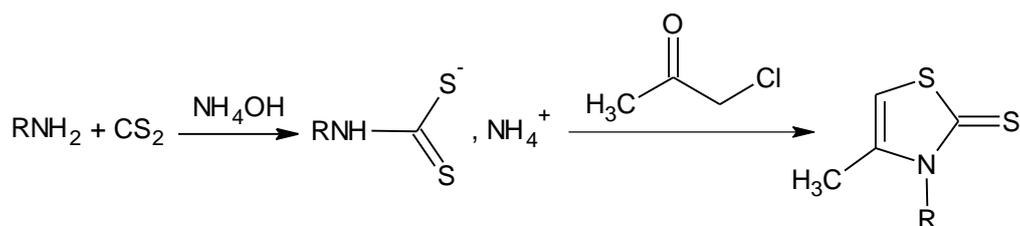


Schéma 1.18 : Préparation des thiazolinethiones.

### 1.2.5 Réactivité de la thiazolinethione

Les thiazolinethiones possèdent plusieurs positions réactives qui sont représentées sur la (Figure 1.3).

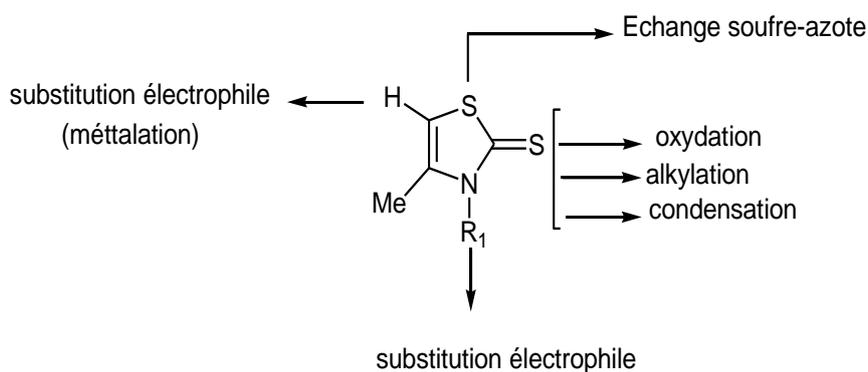
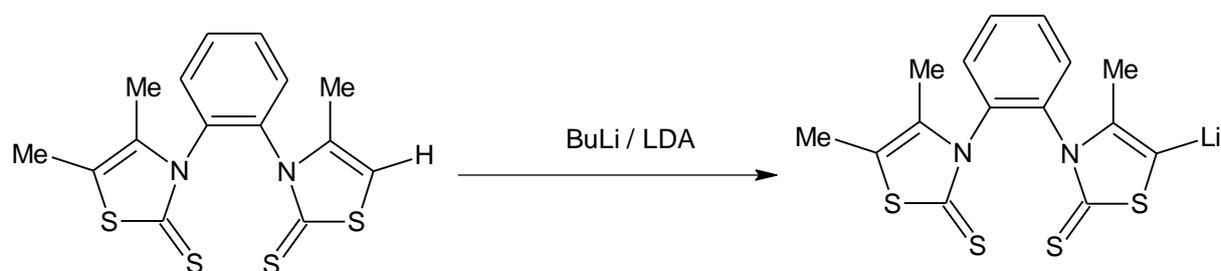


Figure 1.3 : Positions fonctionnalisables de la thiazolinethione.

### a. Métallation

N. Bellec et D. Guérin [35] ont montré que la réaction de lithiation sur les cycles thiazoles était réalisable en présence du butyllithium ou LDA, la bis-thiazolinethione génère un organolithien qui peut réagir sur divers électrophiles.

La réaction de cet organolithien avec le DMF conduit après hydrolyse acide du milieu à l'aldéhyde thiazolique (**Schéma 1.19**).



**Schéma 1.19** : Synthèse des aldéhydes thiazoliques.

### b. Substitution électrophile

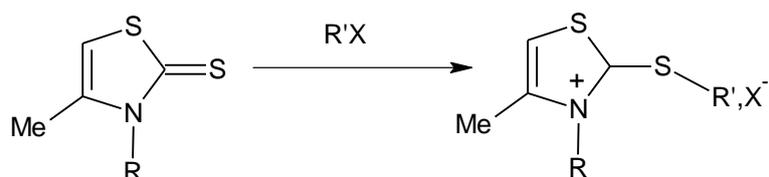
La réaction de formylation de  $\Delta$ -4-thiazolinethione dans du dichloroéthane en présence du mélange DMF / POCl<sub>3</sub> (réactif de Vilsmeier–Haack) conduit à la formation des thiazolinethiones-5-carboxaldéhyde [36] (**Schéma 1.20**).



**Schéma 1.20** : Synthèse des thiazolcarboxaldéhydes.

### c. Alkylation

L'alkylation des thiazolinethiones par des dérivés halogénés conduit à la formation des sels de thiazoliums [37] (**Schéma 1.21**).



**Schéma 1.21** : Alkylation des thiazolinethiones.

#### d. Oxydation

L'oxydation de la fonction thione des thiazolinethiones permet l'obtention des thiazolinones [38]. Les thiazoline-2-thiones sont transformées en sels thiazoliniums par une réaction d'alkylation sous l'action d'iodure de méthyle, puis le sel est transformé en thiazolinones en présence du méthanoate de sodium dans le méthanol, à température ambiante (Schéma 1.22).

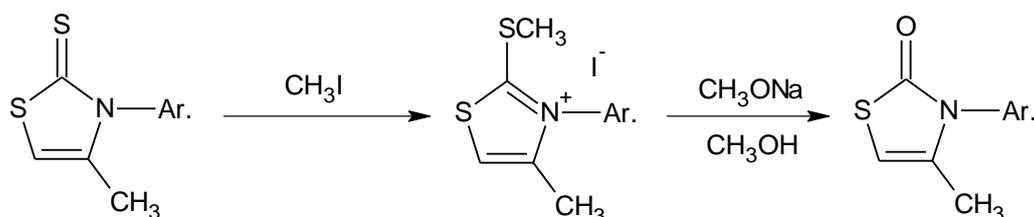


Schéma 1.22 : Oxydation des thiazolinethiones.

### 1.3 Les sels thiazoliums

#### 1.3.1 Structure chimique

Cette classe de composés dérivés de la thiazolinethione consiste en un cycle à cinq chaînons insaturé contenant deux hétéroatomes. L'atome de soufre en position 1, l'atome d'azote chargé positivement en position 3. Différents groupements chimiques peuvent se présenter comme substituant sur les positions 3, 4 et 5 (Figure 1.4).

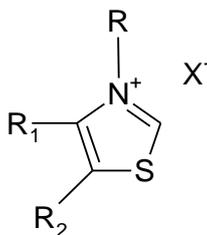


Figure 1.4 : Structure du sel thiazolium.

#### 1.3.2 Méthodes de synthèse

Les différentes méthodes de synthèse des sels thiazoliums sont les suivantes :

##### a. Alkylation des thiazoles

Les sels thiazoliums sont essentiellement synthétisés par alkylation des thiazoles en présence des dérivés halogénés [39] (Schéma 1.23).

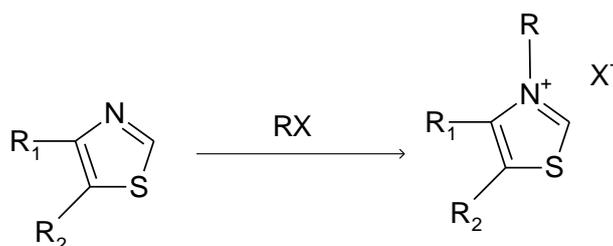


Schéma 1.23 : Alkylation des thiazoles.

**b. Réaction de transformation des thiazoles en milieu acide**

Les 2-pipéridino-1,3-thiazoles ou 2-éthoxy-1,3-thiazoles conduisent aux cations thiazoliums après traitement en milieu acide [40] (Schéma 1.24).

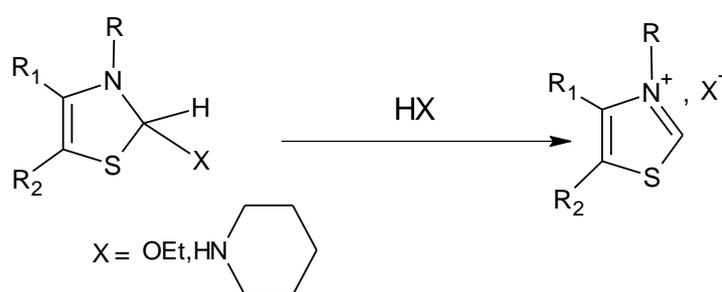


Schéma 1.24 : Transformation des thiazoles en milieu acide.

**c. Réaction de transformation des dihydrothiazoles**

Les dihydrothiazoles peuvent être facilement convertis en sels thiazoliums en présence de triphénylcarbéniumtétrafluoroborate [41] (Schéma 1.25).

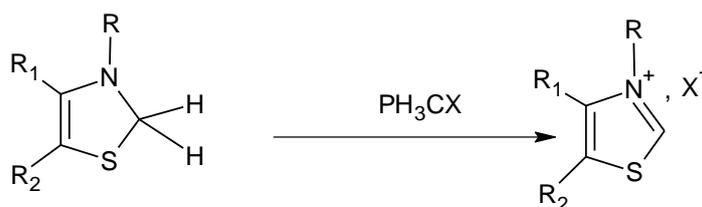
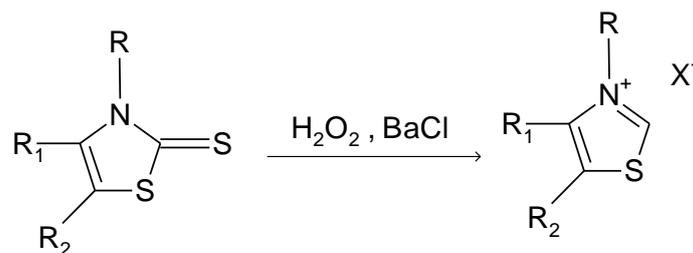


Schéma 1.25 : Transformation des dihydrothiazoles en sels thiazoliums.

**d. Réaction de transformation des thiazolinethiones**

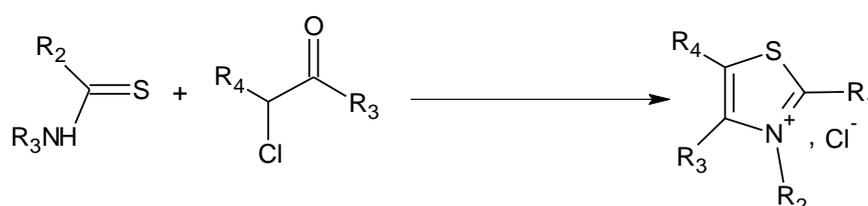
Les thiazolinethiones peuvent être transformées en sels thiazoliums en une seule étape par un mélange eau oxygénée-chlorure de baryum [42] (Schéma 1.26).



**Schéma 1.26** : Transformation des thiazolinethiones en sels thiazoliums.

**e. Réaction des thioamides et les dérivés carbonylés-  $\alpha$ -halogénés**

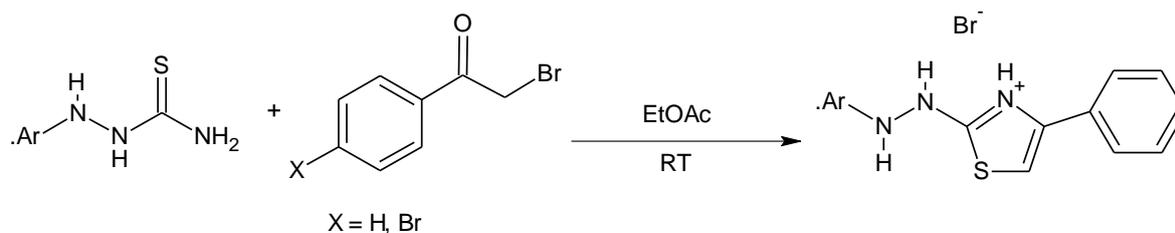
Cette méthode consiste à traiter les thioamides N-substitués par un groupement aryle ou hétéro aryle avec les composés carbonylés- $\alpha$ -halogénés [43] (**Schéma 1.27**).



**Schéma 1.27** : Réaction des thioamides.

**f. Réaction des thiourées et les dérivés carbonylés- $\alpha$ -halogénés**

La réaction entre les thiosemicarbazides-4-substitués avec des dérivés de bromure de phénacyle (sous forme de composés  $\alpha$ -halocarbonylés) en présence de l'acétate d'éthyle à température ambiante, aboutit à la formation de (hydrazinyl) thiazol-3-ium bromure [44] (**Schéma 1.28**).



**Schéma 1.28** : Réaction des thiosemicarbazides avec les  $\alpha$ -halocarbonyles.

**g. Réaction des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les thioformamides**

L'addition des cétones  $\alpha$ -halogénées sur divers thioformamides optiquement actifs conduit à plusieurs sels thiazoliums porteurs de substituants chiraux utilisés dans la synthèse asymétrique d' $\alpha$ -cétols [45] (**Schéma 1.29**).

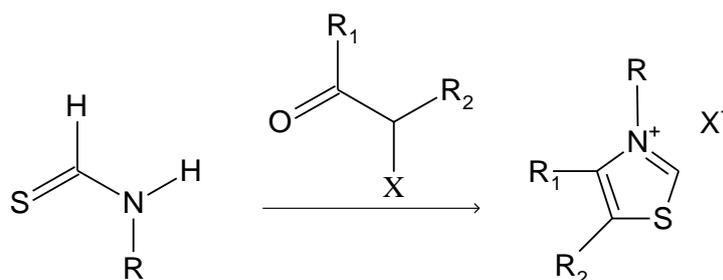


Schéma 1.29 : Addition des cétones  $\alpha$ -halogénées sur les thioformamides.

### 1.3.3 Synthèse des bis sels thiazoliums

#### a. Réaction d'éthylène-dithioformylamine

Castells et Calahorra [46] ont synthétisé des bis sels thiazoliums N,N'-éthylène pontés par la condensation de la chlorobutanone sur l'éthylène-dithioformylamine (Schéma 1.30).

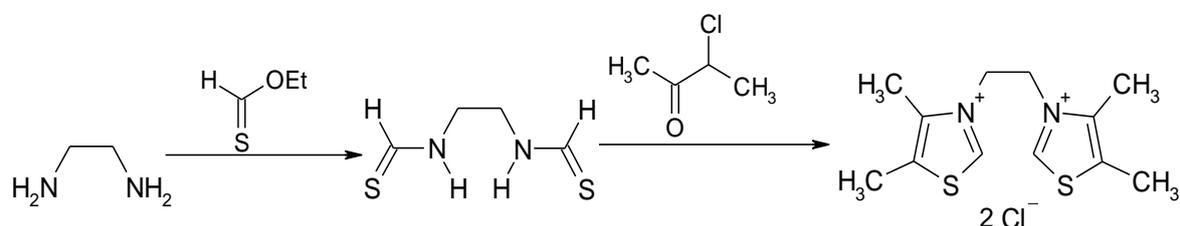


Schéma 1.30 : Condensation de la chlorobutanone sur l'éthylène-dithioformylamine.

#### b. Réaction des-bis benzothiazoles

Hunig [47] a mis au point une méthode de synthèse permettant de préparer le bis sel de benzothiazolium N,N'-éthylène ponté à partir du bis benzothiazole (Schéma 1.31).

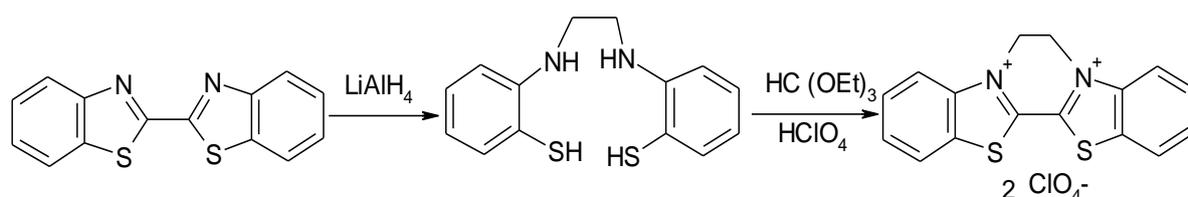


Schéma 1.31 : Réaction des benzothiazoles.

### 1.3.4 Stratégie de synthèse appliquée pour la préparation des sels thiazoliums

Nous avons préparé les sels thiazoliums par l'addition d'iodure de méthyle sur une thiazolinethione [48] (Schéma 1.32).

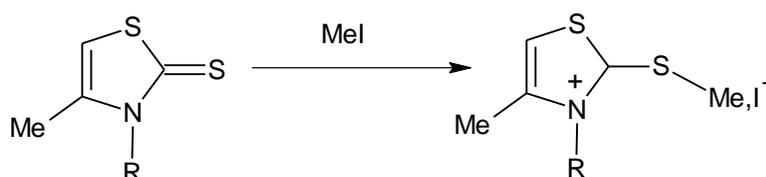
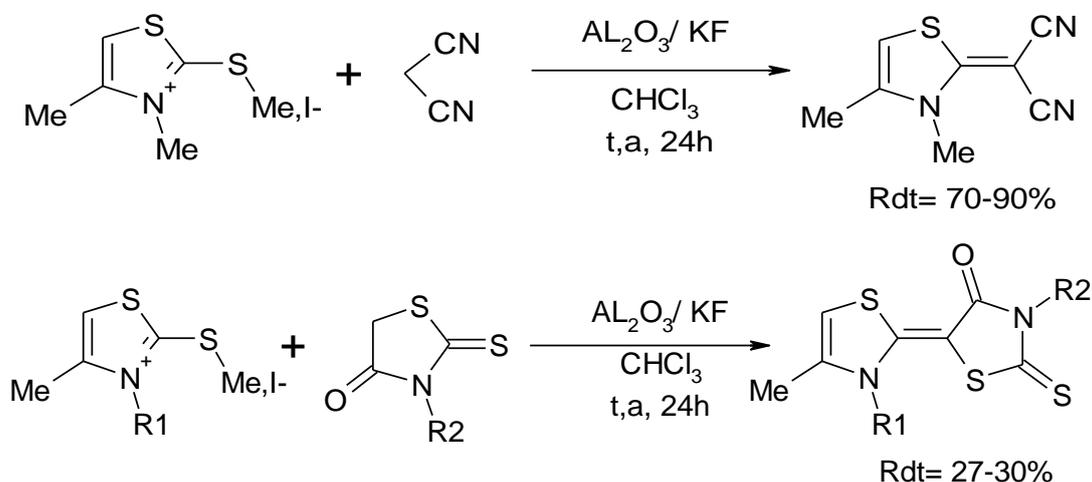


Schéma 1.32 : Préparation des sels thiazoliums.

### 1.3.5 Réactivité des sels thiazoliums

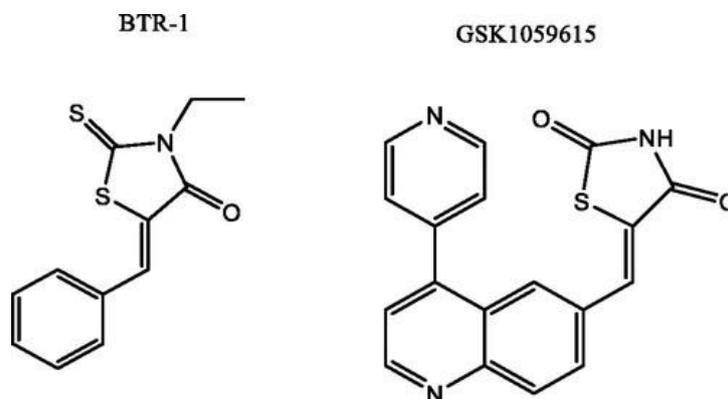
Afin de vérifier la réactivité des sels thiazoliums sur les méthylènes actifs, une synthèse est réalisée [49] en présence d'une quantité catalytique de support solide ( $Al_2O_3/KF$ ), Agissant comme une base dans du chloroforme à température ambiante (**Schéma 1.33**).



**Schéma 1.33** : Réactivité des sels thiazoliums sur les méthylènes actifs.

### 1.4 Les Rhodanines

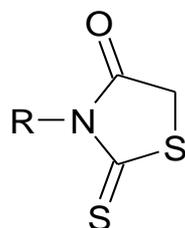
Les rhodanines représentent une classe très importante de composés hétérocycliques, en raison de leurs diverses propriétés importantes telles que pharmacologiques, biochimiques, chimiques et agronomiques. De nombreux composés contenant ce motif ont été reconnus comme des nouveaux agents anticancéreux. Comme par exemple, la 5-benzylidène-3-éthyl rhodanine (BTR-1) et le dérivé de pyridinyl quinoléine GSK1059615 qui est une puissante thiazolidinedione inhibitrice de  $PI_3K$  [50] (**Figure 1.5**).



**Figure 1.5** : Rhodanines ayant une activité anticancéreuse.

### 1.4.1 Structure chimique

Cette classe de composés dérivés de la thiazolidine consiste en un cycle à cinq chaînons insaturé contenant deux hétéroatomes. L'atome de soufre en position 1, l'atome d'azote en position 3, un groupement carbonyle en position 4 et un groupement thiocarbonyl en position 2. Différents substituants peuvent se présenter sur les positions 3 et 5 (**Figure 1.6**).



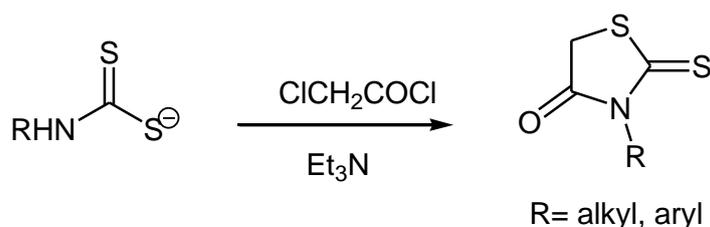
**Figure 1.6** : Structure chimique de la rhodanine.

### 1.4.2 Méthodes de synthèse

Parmi les voies d'accès aux rhodanines, on peut citer :

#### a. Réaction de cyclo-condensation [2+3]

La plus ancienne et efficace méthode passe par une cyclo-condensation d'un halogéno-acétate (le chlorure de chloroacétyle) sur un sel de dithiocarbamate obtenu préalablement à partir d'une amine primaire et de disulfure de carbone (**Schéma 1.34**). Il s'agit d'une réaction de cyclo-condensation [2+3] d'un nucléophile soufré ou azoté avec des synthons diélectrophiliques, tels que les acides  $\alpha$ -halogénés, les acides arylo-acriliques, les acides maléiques [51].



**Schéma 1.34** : Réaction de cyclo-condensation [2+3].

#### b. Réaction des chloroacétamides

La réaction des chloroacétamides et de l'éthyle xanthogénate de potassium ou de sodium en présence du  $CS_2$  et de tertio-butyle de sodium dans du DMF à  $-10^\circ C$  conduit quantitativement aux rhodanines correspondantes [52] (**Schéma 1.35**).

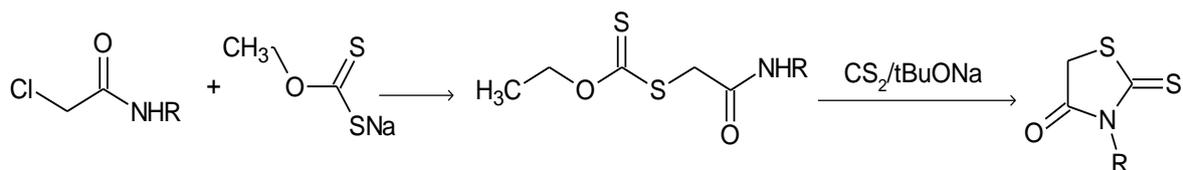


Schéma 1.35 : Réaction des chloroacétamides.

### c. Réaction d'isothiocyanate

Les rhodanines ont été synthétisées à partir d'un isothiocyanate et de l'acide  $\alpha$ -mercaptoacétique par cyclisation avec l'acide thiocarbamoyle en milieu acide. Selon un principe assez similaire, on peut obtenir les rhodanines par action d'un méthylethioglycolate sur un isothiocyanate à température ambiante [53] (Schéma 1.36).

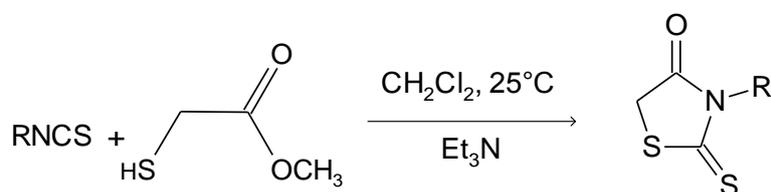


Schéma 1.36 : Réaction d'isothiocyanate.

La cyclo-condensation de cyclohexyl-isothiocyanate avec de l'acide sulfanylacétique dans du 1,4-dioxane en présence de la triéthylamine aux reflux [54], conduit à la formation d'une rhodanine avec un radical cyclique (Schéma 1.37).

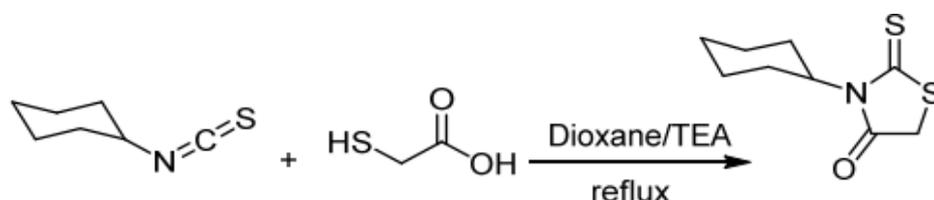


Schéma 1.37 : Réaction de cyclohexyl-isothiocyanate.

La N-éthyl-rhodanine I a été synthétisée à partir d'acide thioglycolique, d'isothiocyanate d'éthyle, de méthanol et de l'eau (a). Le traitement de la rhodanine I par l'ammonium malonate et l'acétone (b) conduit à la 5-isopropylidène-3-éthyl rhodanine II [55] (Schéma 1.38).

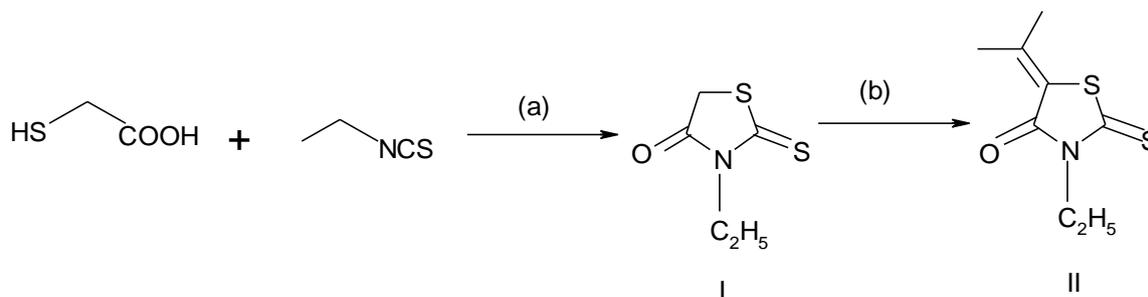
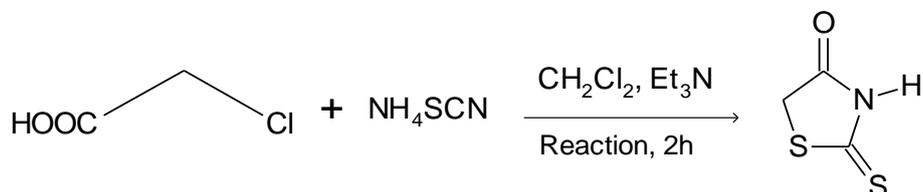


Schéma 1.38 : Réaction d'acide thioglycolique et d'isothiocyanate.

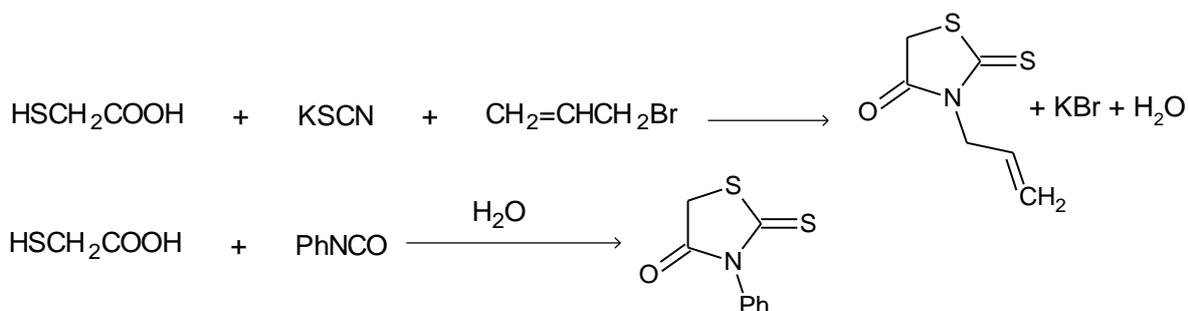
#### d. Réaction du thiocyanate

La réaction entre l'acide monochloracétique et le thiocyanate d'ammonium en présence de la triéthylamine et du dichlorométhane conduit à la formation d'une rhodanine [56] (**Schéma 1.39**).



**Schéma 1.39** : Réaction de l'acide monochloracétique.

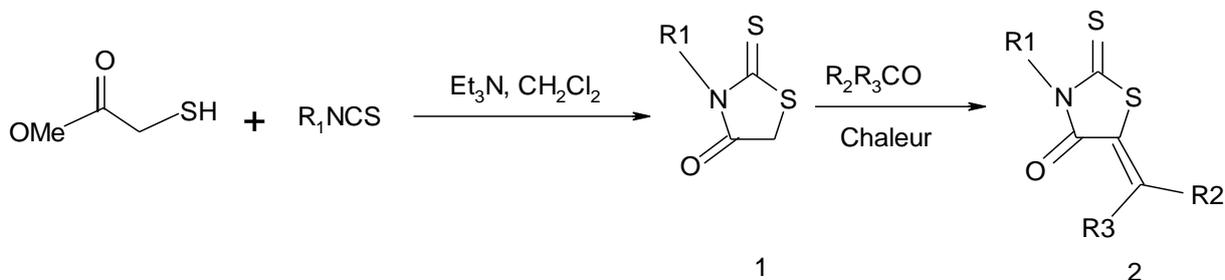
Des 3-allylrhodanines ont été synthétisées en utilisant la méthode du thiocyanate. L'acide thioglycolique réagit sur le bromure d'allyle en présence du thiocyanate de potassium [57] (**Schéma 1.40**).



**Schéma 1.40** : Réaction du thiocyanate.

#### e. Réaction du méthylthioglycolate

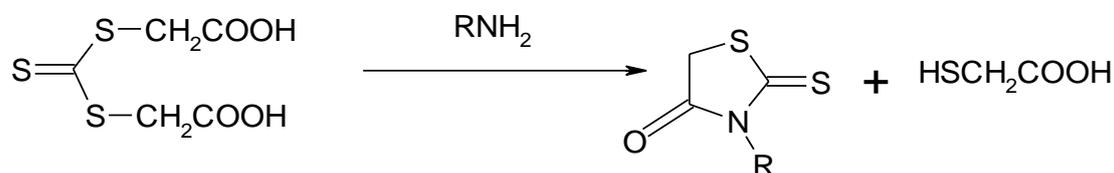
La rhodanine a été synthétisée par réaction entre le méthylthioglycolate et l'isothiocyanate en présence de la triéthylamine ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) et du dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) à température ambiante. La rhodanine a été traitée par une cétone en présence de l'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) pour obtenir l'alkylidènerhodanine [58] (**Schéma 1.41**).



**Schéma 1.41** : Réaction du méthylthioglycolate.

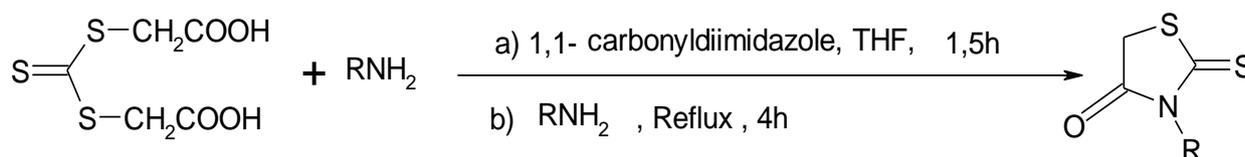
### f. Réaction de Holmberg

La méthode de Holmberg [59] consiste à faire réagir de l'acide thiocarbonyle bis-thioglycolique sur différentes amines dans de l'éthanol (**Schéma 1.42**).



**Schéma 1.42** : Méthode de Holmberg.

Une autre méthode a été rapportée par Yarovenko [60] pour la synthèse des rhodanines N-substituées, par une réaction des amines, des hydrazines ou des acides thiohydrazides avec l'acide tri-thiocarbonyldiglycolique en présence de 1,1-carbonyldiimidazole (**Schéma 1.43**).



**Schéma 1.43** : Méthode de Yarovenko.

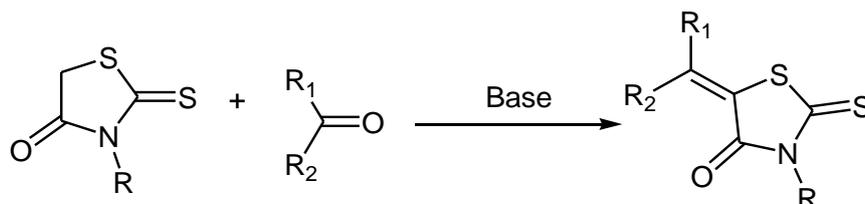
### 1.4.3 Synthèse des 5-Arylidènerhodanines

Un grand nombre de publications et de brevets sont recensés dans la littérature concernant les 5-arylidènerhodanines vu leur énorme potentiel biologique [61].

Plusieurs méthodes ont été développées pour la synthèse des arylidènerhodanines, dont on cite :

#### a. Réaction de Knoevenagel sur les rhodanines

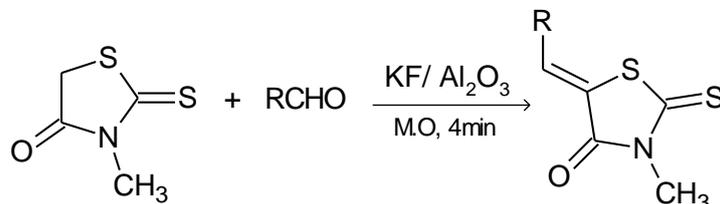
La réaction de condensation de Knoevenagel sur le carbone C5 du méthylène actif de la rhodanine par des composés carbonylés en présence d'un catalyseur basique conduit aux dérivés 5-arylidènes-4-thiazolidinones [62] à un large spectre de propriétés pharmacologiques (**Schéma 1.44**).



**Schéma 1.44** : Réaction de condensation de Knoevenagel.

### b. Réaction des aldéhydes aromatiques avec les rhodanines

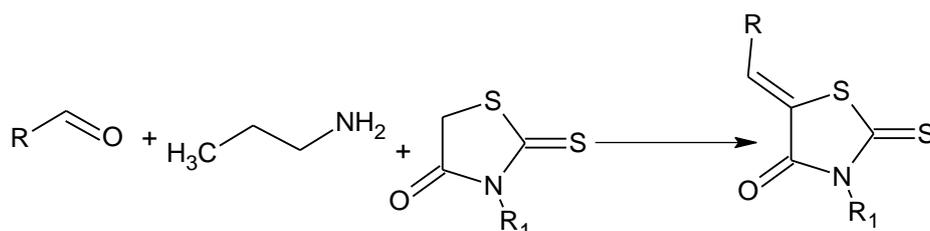
Des dérivés arylidènes ont été synthétisés par D.Villemin et coll [63] en faisant réagir le méthyle rhodanine sur différents aldéhydes aromatiques sur support solide (KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans du dichlorométhane sous activation micro-onde (**Schéma 1.45**).



**Schéma 1.45** : Réaction de la rhodanine sur différents aldéhydes aromatiques.

### c. Réaction des imines avec les rhodanines

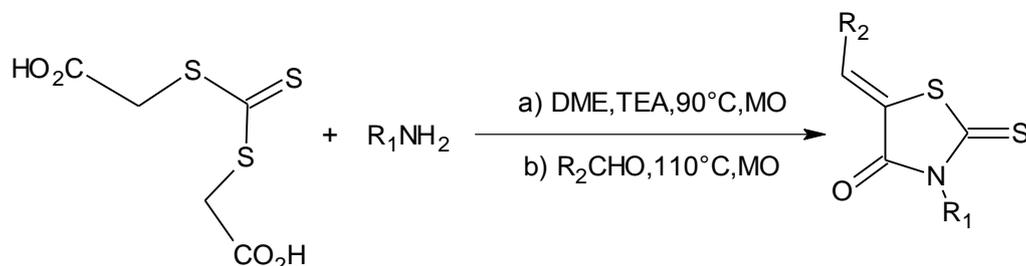
Les arylidènes rhodanines peuvent également être préparées par une réaction entre une imine (préalablement préparée à partir d'un aldéhyde et d'une amine primaire) et une rhodanine. Cette réaction est effectuée en 1h sans solvant et sous irradiation micro-ondes [64] (**Schéma 1.46**).



**Schéma 1.46** : Réaction des imines avec les rhodanines.

### d. Réaction des bis-(carboxyméthyl)-trithiocarbonate et d'amines primaires

Radi et coll [65] ont réalisé une réaction à deux étapes séquentielles combinant la méthode de holmberg et la condensation de Knœvenagel sous activation micro-onde pour aboutir aux arylidènes rhodanines (**Schéma 1.47**).



**Schéma 1.47** : Réaction des bis-trithiocarbonate avec une amine.

### e. Réaction des alcynes

Gabillet [66] a effectué un mélange entre un alcyne, une amine primaire et du disulfure de carbone en présence du tributylphosphine comme catalyseur pour la synthèse des arylidènes rhodanines (Schéma 1.48).

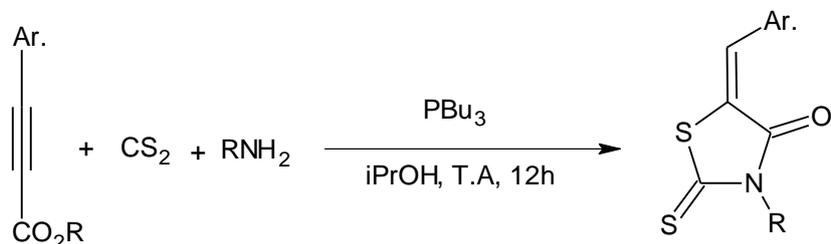


Schéma 1.48 : Réaction des alcynes avec une amine.

La même stratégie a été adoptée par Alizadeh et son équipe qui ont pu accéder avec de bons rendements aux alkydènes rhodanines à partir d'une réaction multicomposants (one-pot) entre les amines et les dialkylacétylènedicarboxylates (DAAD) en présence du disulfure de carbone dans l'eau comme solvant [67] (Schéma 1.49).

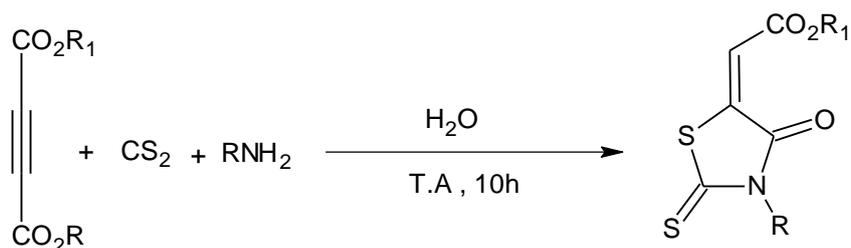


Schéma 1.49 : Réaction des dialkylacétylènedicarboxylates et une amine.

### f. Réaction des époxydes

Roggero [68] et son équipe ont condensé le dithiocarbamate d'ammonium avec un ester glycidique pour obtenir des arylidènes rhodanines après une cyclisation/déshydratation (Schéma 1.50).

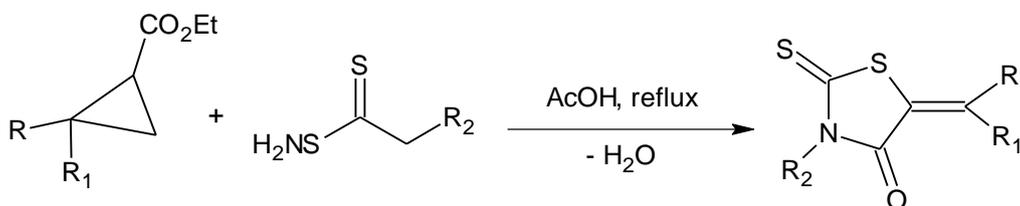


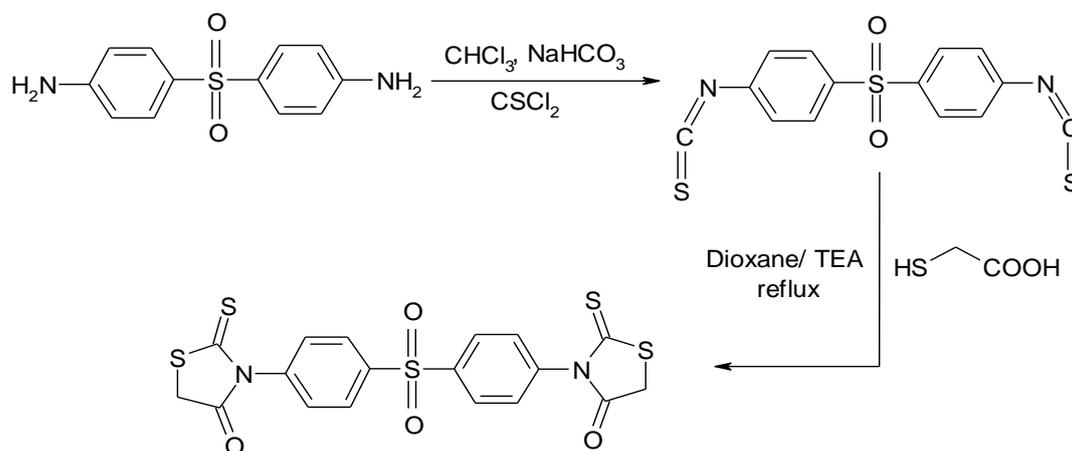
Schéma 1.50 : Réaction des époxydes.

#### 1.4.4 Les bis-rhodanines

Les deux voies les plus appliquées pour la synthèse des bis-rhodanines sont :

### a. Réaction des diisocyanates

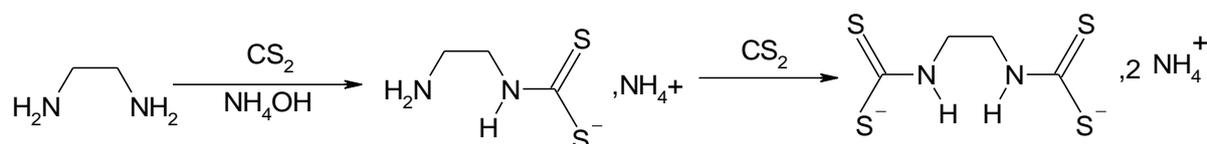
Un nouveau protocole de synthèse des bis oxo, thioxothiazolidinones a été réalisé à partir de diisocyanates avec l'acide thioglycolique dans le dioxane, en présence de la triéthylamine au reflux avec un rendement de 45% [69] (**Schéma 1.51**).



**Schéma 1.51** : Réaction de la diisocyanates et de l'acide thioglycolique.

### b. Réaction des diamines

Les bis-rhodanines ont été synthétisées à partir des diamines [70]. Initialement le bis sel dithiocarbamate a été préparé par l'addition d'un excès de disulfure de carbone à une solution d'éthylène diamine en présence d'hydroxyde d'ammonium (**Schéma 1.52**).



**Schéma 1.52** : Synthèse de bis sel dithiocarbamate.

Le bis sel dithiocarbamate réagit sur l'acide chloroacétique pour donner après cyclisation des bis thiazolidinones (**Schéma 1.53**).



**Schéma 1.53** : Réaction de bis sel dithiocarbamate avec l'acide chloroacétique.

### 1.4.5 Réactivité des rhodanines

Les positions les plus réactives dans la molécule 2-thio-4-thiazolidinone sont 3 et 5, elles déterminent les directions majeures pour les modifications du cycle de la rhodanine. La fraction méthylène sur le carbone C<sub>5</sub> de la rhodanine a été exploitée pour synthétiser différents dérivés de la rhodanine à travers sa réaction avec certains électrophiles :

Le traitement de la rhodanine **1** avec le 4-fluorobenzaldéhyde **2** conduit à la formation du dérivé 5-(4-fluorobenzylidène)-2-thioxothiazolidin-4-one **3**. Ainsi, la condensation du même composé **1** avec l'isatine **4** dans l'éthanol au reflux a donné le dérivé 5-(2-oxoindolin-3-ylidène)-2-thioxothiazolidin-4-one **5**. La réaction du composé **1** avec la ninhydrine **6** a donné la 2-(3-cyclohexyl-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5ylidène)-1H-indène-1,3(2H)-dione **7**. En outre, la condensation du composé **1** avec du salicylaldéhyde **8** et / ou 2-hydroxy-1-naphtalaldéhyde **10** au reflux de l'éthanol en présence de la pipéridine a donné la 5-(2-hydroxybenzylidène)-2-thioxothiazolidin-4-one **9** et 5-((2-hydroxynaphtalène-1-yl) méthylène)-2 thioxothiazolidin-4-one **11**, respectivement [71] (Schéma 1.54).

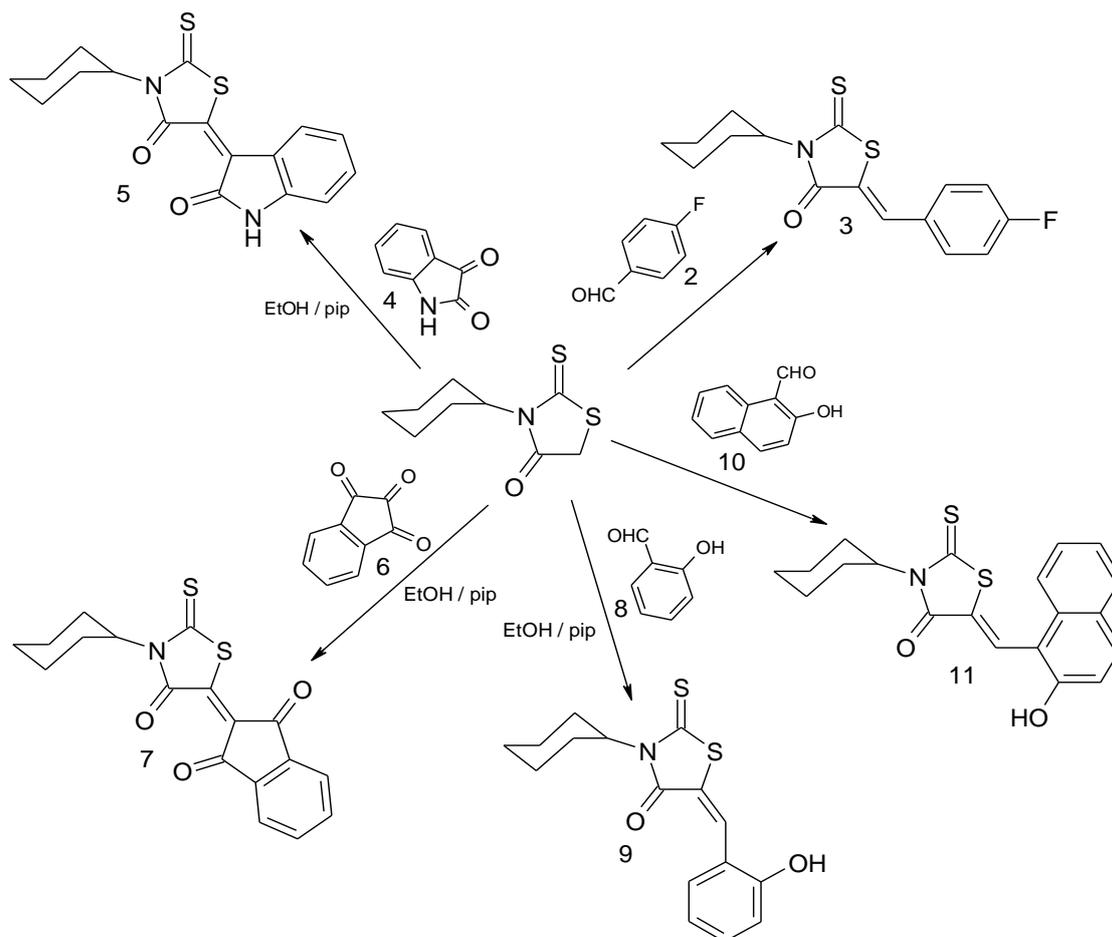
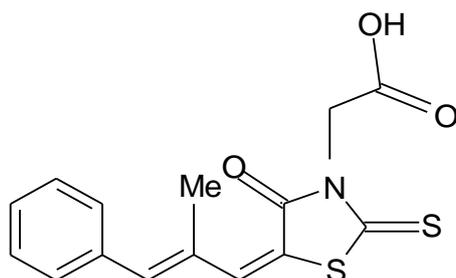


Schéma 1.54 : Réactivité du méthylène actif de la rhodanine.

## 1.4.6 Propriétés et applications des rhodanines

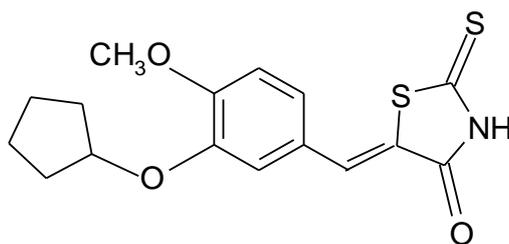
### a. Propriétés pharmacologiques

Sur le plan pharmacologique, la rhodanine et ses dérivés possèdent un large éventail d'activités. Ils sont considérés comme des antibactériens, antiviraux, antifongiques, anti-inflammatoires, antimalarias, tuberculostatiques, anticancéreux, agonistes PPAR-gamma et antidiabétiques [72]. Certains même sont déjà commercialisés comme médicaments, c'est le cas de l'Epalrestat (inhibiteur d'aldose réductase) représenté sur la (**Figure 1.7**), qui est utilisé cliniquement pour le traitement des complications diabétiques [73].



**Figure 1.7** : Structure de l'Epalrestat

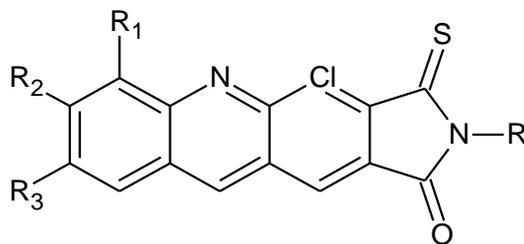
Ce sont aussi des agents inhibiteurs de certain virus [74] comme l'hépatite C (HCV), et d'un nombre important d'enzymes : protéase HCV NS3, HCV(NS5B) polymérase, aldose réductase,  $\beta$ -lactamase, histidine décarboxylase, cyclo-oxygénase, 5-lipoxygénase, uridinediphospho-N-acetylmuramate/L-alanine ligase, dihydrolipoamideacyltransferase (DLAT), protéine mannosyltransferases 1 (PMT1), protéine tyrosine phosphatase (PTP), JNK-stimulating phosphatases-1 (JSP-1), estérases et lipases y compris la phosphodiesterase de type 4 (PDE 4) dont la structure est représentée sur la (**Figure 1.8**).



**Figure 1.8** : Structure de l'inhibiteur de PDE 4.

L'inhibition de nouveaux types antimicrobiens tel que la protéine ligase porteuse du D-alanyl (DltA) (de *Bacillus cereus*, code PDB 3FCE) et de nucléoside diphosphate kinase (NDK) (de *Staphylococcus aureus* ; code PDB 3Q8U) se fait par l'utilisation des dérivés de colorants allyliques de rhodanine azoïques [75].

Des agents antituberculeux à base de quinoléine incorporés dans la rhodanine ont été synthétisés (**Figure 1.9**) et qui sont très actifs contre la *Mycobacterium tuberculosis* H37Ra (MTB) (ATCC 25177) et la *Mycobacterium bovis* BCG (ATCC 35743) [76].



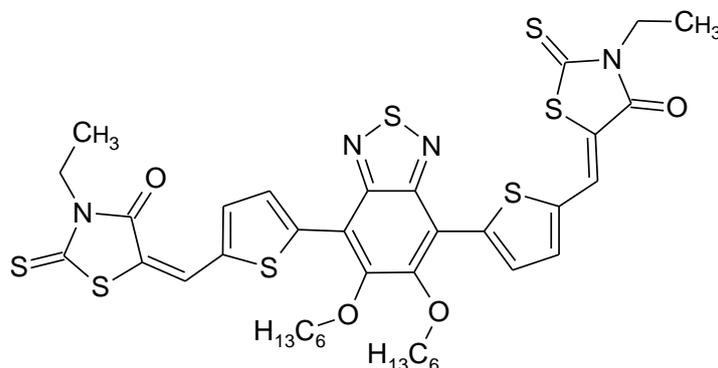
**Figure 1.9** : quinoléine rhodanine agent antituberculeux.

### b. Propriétés chimiques

Sur le plan chimique, la rhodanine et ses dérivés possèdent diverses propriétés importantes telles que :

#### - Agents pour la photovoltaïque

Une nouvelle molécule acceptrice d'électrons non-Fullerene (BTDT2R) (**Figure 1.10**) Simple et polyvalente portant des groupes benzothiadiazole et rhodanine a été synthétisée pour des cellules solaires organiques [77].



**Figure 1.10** : Structure de l'accepteur BTDT2R.

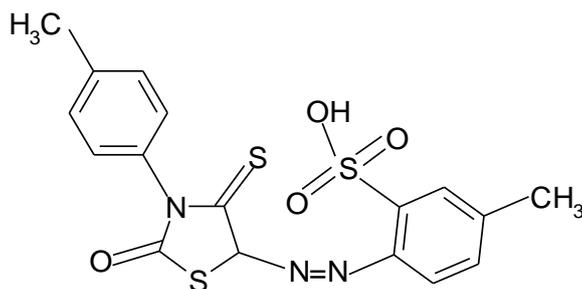
#### - Sensibilité et sélectivité vis-à-vis des ions des métaux nobles et lourds

Les rhodanines sont utilisées en chimie analytique autant que réactifs très sensibles envers les métaux lourds ce qui conduit à la précipitation et la détermination gravimétrique de ces derniers tels que le platine (Pt), le palladium (Pd) et l'argent (Ag). Comme dérivé, le 5-isonitrosorhodanine, qui est un agent de précipitation pour le mercure et les ions d'argent et le p-diméthylaminobenzilidène-rhodanine, qui est employé dans la détection microgravimétrique de l'ion argent (3µg) en présence d'autres métaux [78].

L'utilisation des dérivés de la rhodanine comme réactifs colorimétriques a découlé directement de l'introduction des groupements chromophores (N=N-, C=C-, etc.) sur le

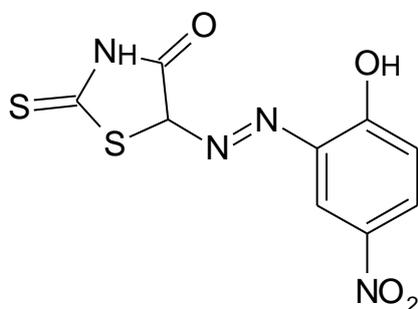
méthylène actif contenu dans la structure de la rhodanine. Certains dérivés de la rhodanine ont une meilleure sensibilité et sélectivité pour l'analyse spectrophotométrique des métaux nobles. Le p-diméthyl-aminobenzylidène-rhodanine est à ce jour le plus utilisé pour la détermination photométrique de l'or et de l'argent [79].

Les phénylazorhodanines comme dérivés, étaient souvent utilisées dans la détermination des ions métalliques avec une excellente performance en tant que réactifs chromogènes et fluorescents, une bonne sensibilité, sélectivité et stabilité [80] (**Figure 1.11**).



**Figure 1.11** : Structure de la phénylazorhodanine.

La coloration de l'or (III) en présence du 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-rhodanine (**Figure 1.12**) est une méthode sensible et sélective pour la détermination spectrophotométrique de l'or sous forme de trace, dans des échantillons géologiques [81].



**Figure 1.12** : Structure de la 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)-rhodanine.

#### - Agents de coloration

En industrie des textiles, ils constituent des agents colorants pour une large gamme de fibres tels que les polyesters, les polyacryliques et le coton (**Figure 1.13**). Ils présentent l'avantage de se fixer facilement sur les fibres et d'être stable à température élevée [82].

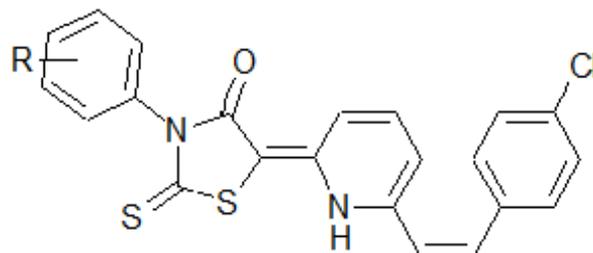


Figure 1.13 : Agent colorant.

- **Agents inhibiteurs de corrosion et de complexation**

La propriété de complexation des métaux a été exploitée pour son utilisation comme inhibiteurs organiques permettant de protéger des métaux contre la corrosion, particulièrement dans des milieux acides. Les inhibiteurs organiques agissent généralement comme des adsorbants sur la surface métallique, la protégeant ainsi contre les attaques corrosives. Cette adsorption est facilitée par la présence des hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène et le soufre, aussi bien que les cycles aromatiques, dans leurs structures moléculaires, qui sont considérés comme centres adsorbables actifs (CAA) dont certains sont à base de rhodanine. Des films monocouches auto-assemblés à la rhodanine (Rh-SAM) ont été préparés sur des échantillons de cuivre dans différents solvants et qui ont montré une très bonne efficacité d'inhibition de la corrosion [83] (Figure 1.14).

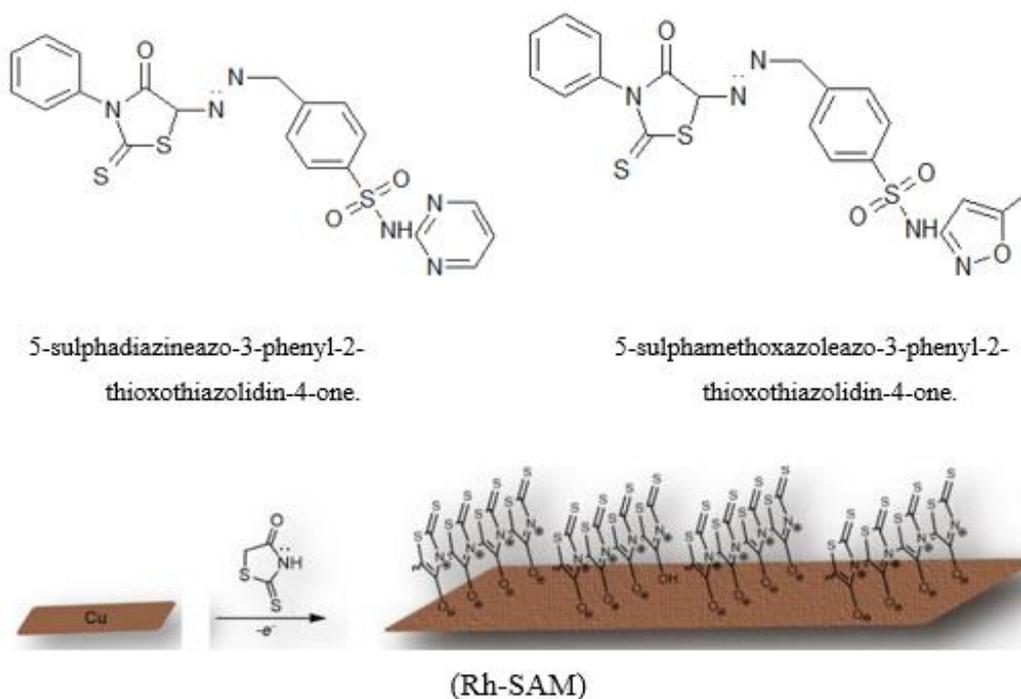
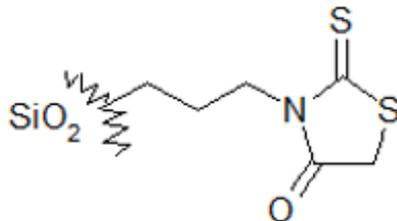


Figure 1.14 : Agents inhibiteurs de corrosion.

- **Agents d'adsorption**

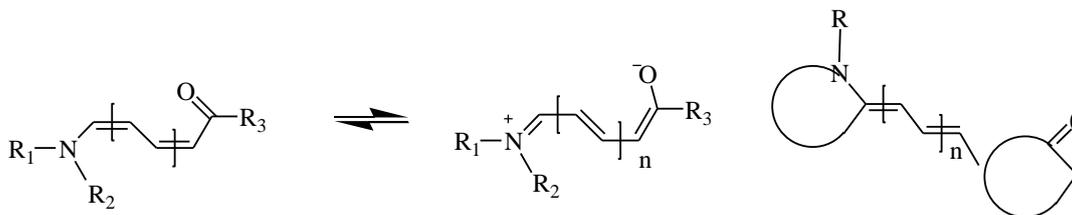
La rhodanine a été utilisée en chromatographie en tant que groupement fonctionnel fixé sur gel de silice. La phase stationnaire des colonnes obtenue a permis l'adsorption et la séparation des traces des ions Au, Ag et Pd en solutions acides [84] (**Figure 1.15**).



**Figure 1.15** : Agents d'adsorption.

## 1.5 Les mérocyanines

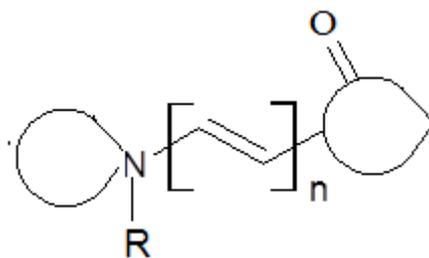
Les mérocyanines sont des colorants polyméthines asymétriques neutres, procédant un groupement donneur azoté et un autre accepteur oxygéné, reliés entre eux par une chaîne polyène (**Figure 1.16**). Le transfert de charge entre ces deux groupements donne lieu à une coloration profonde qui dépend de la longueur de la chaîne polyène [85].



**Figure 1.16** : Mérocyanine en résonance neutre et zwitterionique.

### 1.5.1 Structure chimique

Les mérocyanines sont des molécules trans présentant un motif particulier : un azote conjugué à un carbonyle, via une chaîne de longueur variable (**Figure 1.17**).

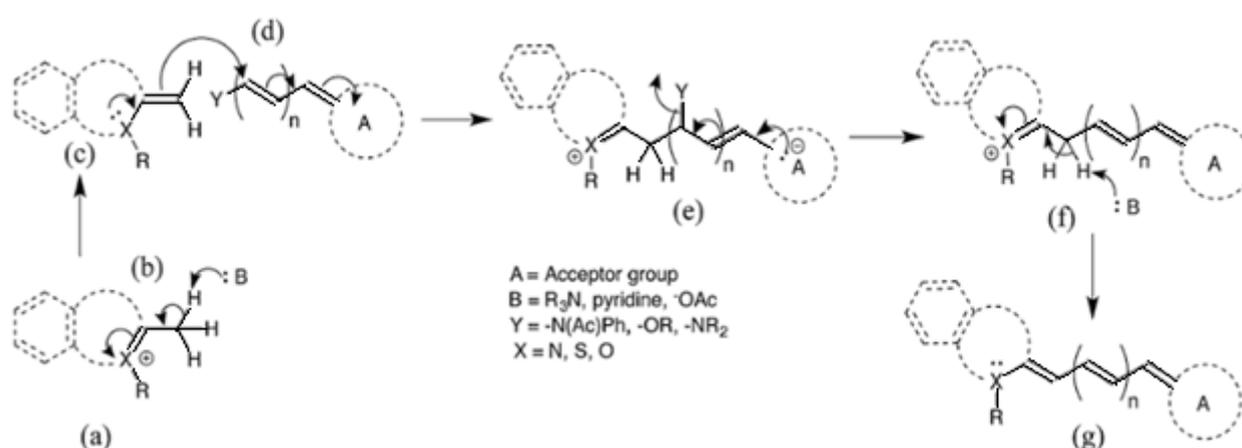


**Figure 1.17** : Structure type des mérocyanines.

### 1.5.2 Méthodes de synthèse des mérocyanines

Les mérocyanines sont typiquement synthétisées par la réaction d'un méthylène actif anionique avec un accepteur d'électrons  $\pi$ . Cette réaction ressemble à une addition-élimination d'un nucléophile et un acide chlorhydrique [86] (**Schéma 1.55**).

Dans ce schéma, la première étape consiste en une déprotonation du sel cationique pour aboutir à une forme méthylidène qui peut être générée in situ avec une base (amine tertiaire ou pyridine). Cette forme est considérée comme attaquant nucléophile de l'accepteur  $\pi$ , dans cette étape l'électron est localisé sur l'accepteur avec élimination du groupement partant « y ». La déprotonation du cation acide génère la mérocyanine.



**Schéma 1.55** : Illustration générale de la synthèse des mérocyanines.

Les méthodes de synthèse des mérocyanines varient selon la longueur de la chaîne polyène (nombre de groupes méthine  $n$ ) qui les constitue, et par conséquent les mérocyanines sont subdivisées en trois grandes classes, les mérocyanines simples ( $n = 0$ ), les merocarbocyanines ( $n = 1$ ) et les meropolycarbocyanines ( $n > 1$ ).

#### 1.5.2.1 Synthèses des mérocyanines simples ( $n = 0$ ) :

Différentes stratégies de synthèse sont décrites dans la littérature, parmi les plus importantes on peut citer :

##### a. Réaction des sels benzothiazoliums et la rhodanine

La condensation du 2-(méthylmercapto)benzothiazole avec la rhodanine dans l'acétonitrile en présence de la triéthylamine comme base, à une température de  $15^\circ\text{C}$  conduit à la formation des mérocyanines avec un très bon rendement (Rdt = 87% ) [87] (**Schéma 1.56**).

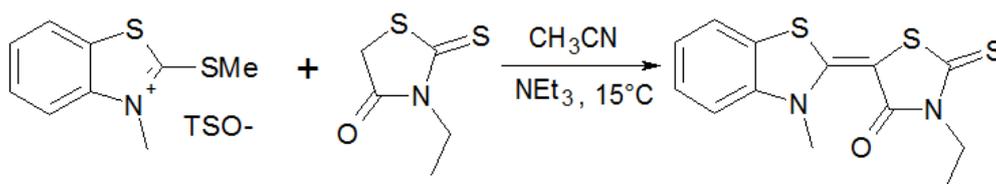


Schéma 1.56 : Réaction des sels benzothiazoliums.

### b. Réaction de la chloro-isatine avec les Pyrazolones

Les mérocyanines sont obtenues à partir de la réaction du 2-chloroisatine avec la pyrazolone dans le THF avec un rendement de 50% [88] (Schéma 1.57).

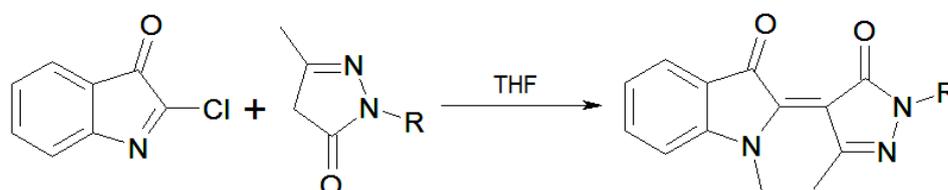


Schéma 1.57 : Réaction de la chloroisatine.

### c. Réaction des sels pyridiniums

La réaction du 2-(4-hydroxyphényl)-pyryliumtetrafluoroborate avec la p-méthoxyaniline donne un sel pyridinium. Le traitement de ce dernier avec de l'hydroxyde de sodium conduit à la formation de la mérocyanine [89] (Schéma 1.58).

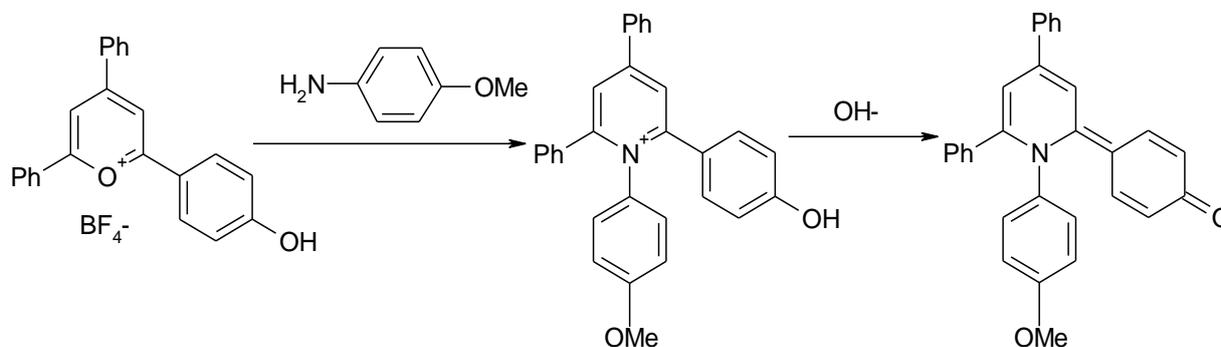


Schéma 1.58 : Traitement des sels pyridiniums par l'hydroxyde de sodium.

De nouvelles mérocyanines ont été synthétisées en incorporant dans la chaîne méthine un hétérocycle à savoir le pyrrole, comportant un groupement partant le thiométhyl [90] (Schéma 1.59).

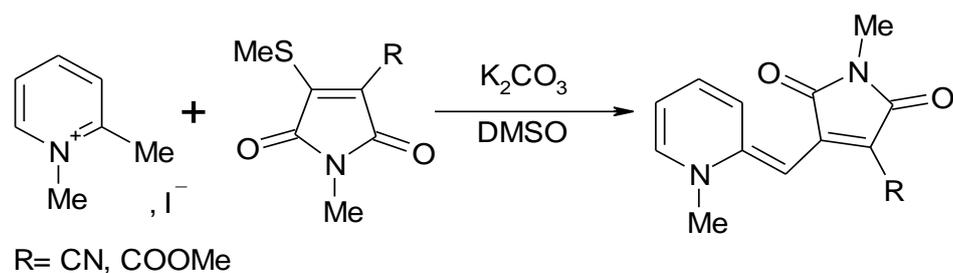


Schéma 1.59 : Réaction du pyrrole.

#### d. Réaction des sels thiazoliums et la rhodanine

La condensation des sels thiazoliums avec la rhodanine en présence de la triéthylamine et par chauffage sous irradiation micro-ondes a permis de synthétiser une gamme de mérocyanines avec un très bon rendement (62-97%) et en un temps très court (5-10 min) [91] (Schéma 1.60).

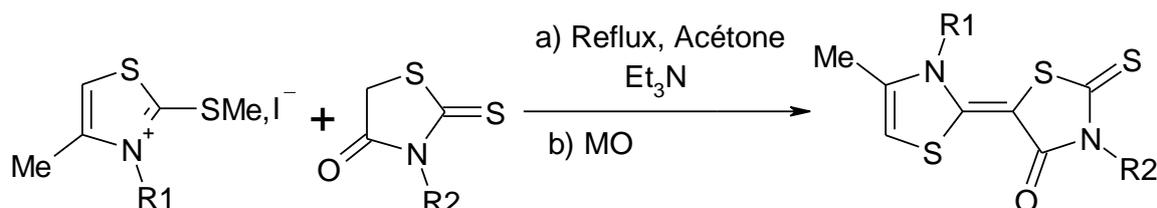
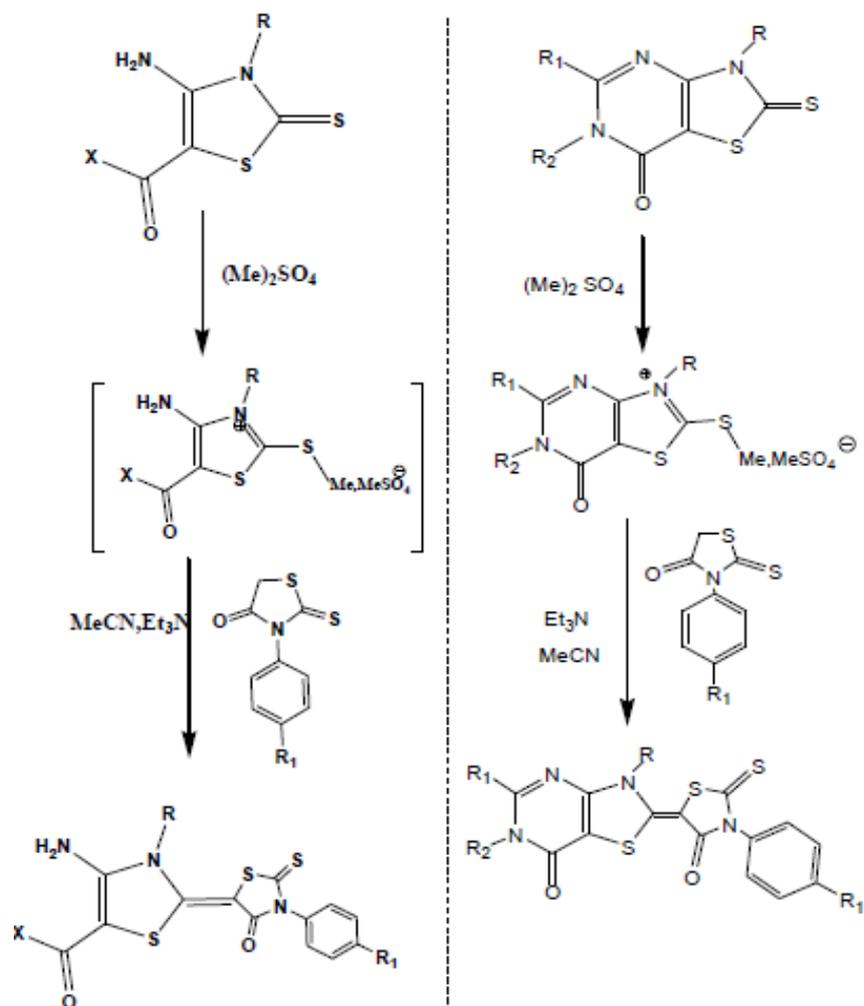


Schéma 1.60 : Réaction des sels thiazoliums et la rhodanine sous irradiation MO.

N.S.Habib et ses collaborateurs [92] ont synthétisé des analogues des mérocyanines, en alkylant les thiazole-2-(3H)-thiones et les thiazoles pyridine par le sulfate de diméthyle au reflux dans de l'acétonitrile pendant 30min, le sel obtenu réagit in situ avec la rhodanine en présence de la triéthylamine pendant 30min. Les mérocyanines sont obtenues quantitativement (60-85%) (Schéma 1.61).



R= alkylidène, aryl / X= OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub> / R<sub>1</sub>=H, Me / R<sub>2</sub>= H, Me, N= p-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Schéma 1.61 : Réaction des sels thiazoliums et la rhodanine.

### 1.5.2.2 Synthèses des Merocarbocyanines

Parmi les différentes voies de synthèse des Merocarbocyanines, on peut citer :

#### a. Réaction des amines hétérocycliques avec des hydroxybenzaldéhydes

La voie classique pour la synthèse des colorants merocarbocyanines est une réaction des amines hétérocycliques ou leurs sels correspondants avec des hydroxybenzaldéhydes ou leurs analogues hétérocycliques [93] (Schéma 1.62).

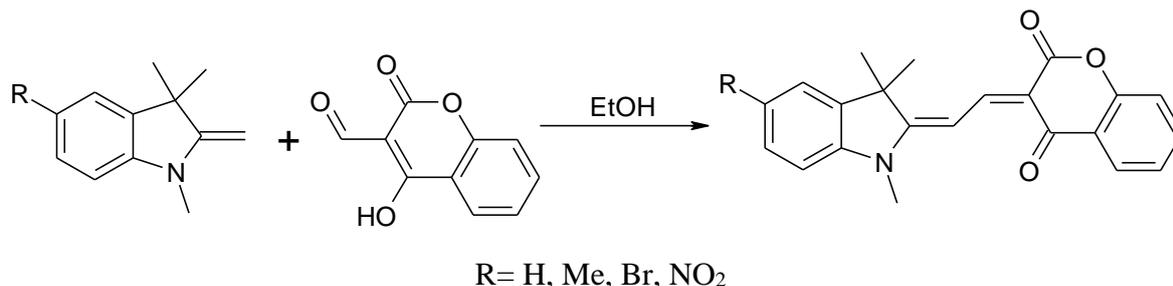


Schéma 1.62 : Réaction des amines hétérocycliques avec des hydroxybenzaldéhydes.

**b. Réaction des sels quaternaires avec des dérivées cétones hétérocycliques substituées par l'anilino-méthylène**

Le traitement des sels quaternaires des hétérocycles azotés avec des dérivées des cétones hétérocycliques substituées par l'anilino-méthylène conduit à la formation d'une large gamme des mérocyanines [94] (Schéma 1.63).

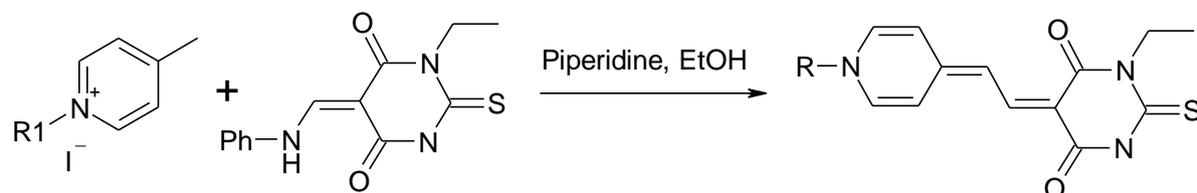


Schéma 1.63 : Réaction des cétones hétérocycliques.

**c. Réaction des sels quaternaires avec des dérivées cétones hétérocycliques substituées par l'acétanilido-méthylène**

Les hétérocycles substitués par l'acétanilido-méthylène ont été largement utilisés pour la préparation des colorants mérocyanines [95] (Schéma 1.64).



Schéma 1.64 : Réaction des cétones hétérocycliques acétanilido-méthylènes.

**d. Réaction des sels benzothiènyrrole avec des dérivées cétones hétérocycliques substituées par la diméthylaminométhylène**

Divers mérocarbocyanines ont été synthétisées par la réaction entre des sels benzothiènyrrole et des dérivés diméthylaminométhylène, ces derniers ont été préparés par traitement des cétones hétérocycliques avec le DMF-DMA ou le DMF dans L'anhydride acétique [96] (Schéma 1.65).

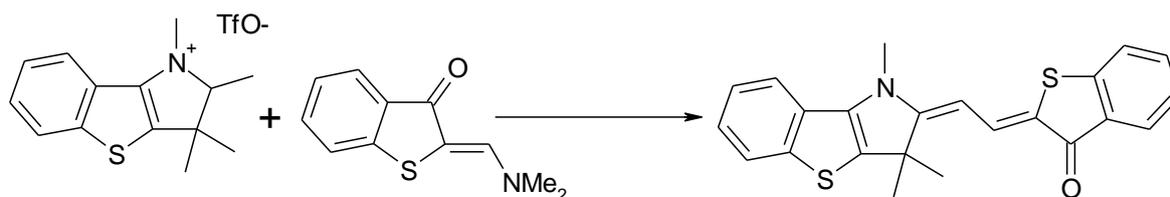


Schéma 1.65 : Réaction des sels benzothiènyrroles.

**e. Réaction des sels quinoliniums avec un indène substitué**

La réaction entre le bromure de 4-méthylquinolinium et le (dicyanométhylène) indène conduit à la formation des mérocyanines contenant un groupement cyano dans le pont méthine [97] (Schéma 1.66).

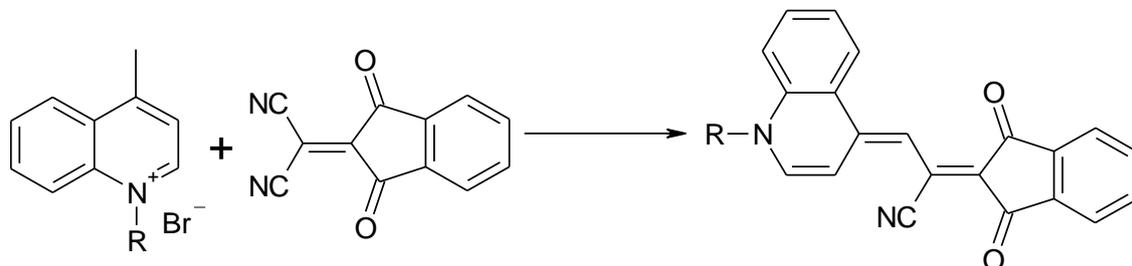


Schéma 1.66 : Réaction des sels quinoliniums.

**f. Réaction des hétérocycles azotés avec des composés à méthylène actif**

Wurthner et coll [98] ont synthétisé différentes mérocyanines par la réaction d'un hétérocycle azoté avec un méthylène actif en présence du DMF et de l'anhydride acétique (Schéma 1.67).

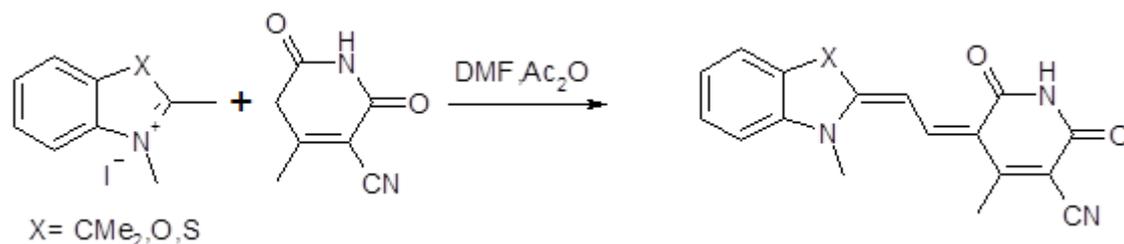


Schéma 1.67 : Réaction des hétérocycles azotés en présence du DMF.

**g. Réaction des aldéhydes avec des composés à méthylène actif**

La condensation des aldéhydes avec des composés à méthylène actif dans de l'éthanol absolu ou l'anhydride acétique conduit à la formation des mérocyanines avec un très bon rendement [99] (Schéma 1.68).

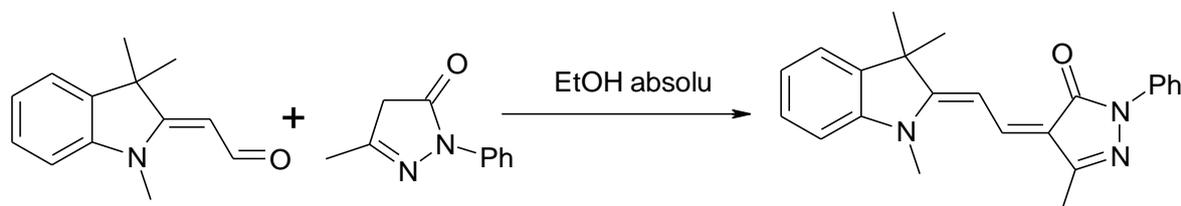


Schéma 1.68 : Réaction des aldéhydes à méthylène actif.

### h. Réaction de condensation des indoles par l'éthanedial

La condensation de 3-acétoxy-1-méthylindole par l'éthanedial en présence d'un acide inorganique génère les colorants mérocyanines avec un rendement de 51% [100] (Schéma 1.69).

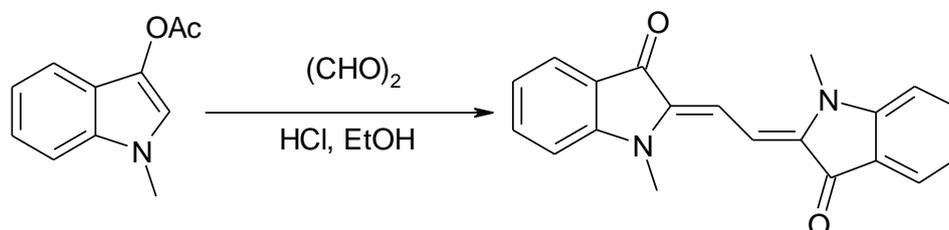


Schéma 1.69 : Réaction des indoles.

### 1.5.2.3 Synthèse des Meropolycarbocyanines

Les meropolycarbocyanines [101] sont synthétisées par la réaction du sel méthylmercapto substitué par benzisoxazole avec un dérivé de l'acide thiobarbiturique en présence de la pyridine et la triéthylamine. Le dérivé acide a été synthétisé par la condensation de l'acide dibutylthiobarbiturique avec la 3, 5,5-triméthylcyclohexen-2-one (Schéma 1.70).

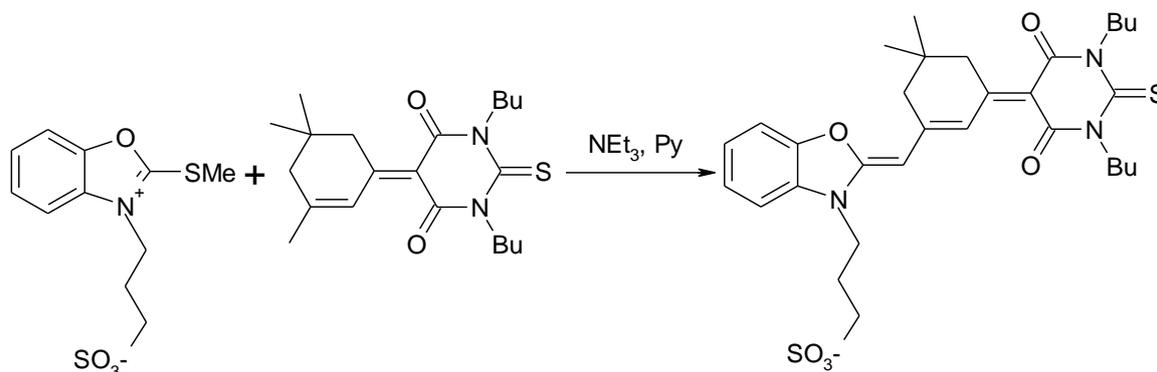


Schéma 1.70 : Réaction du méthylmercapto avec l'acide thiobarbiturique.

### 1.5.3 Propriétés et applications des mérocyanines

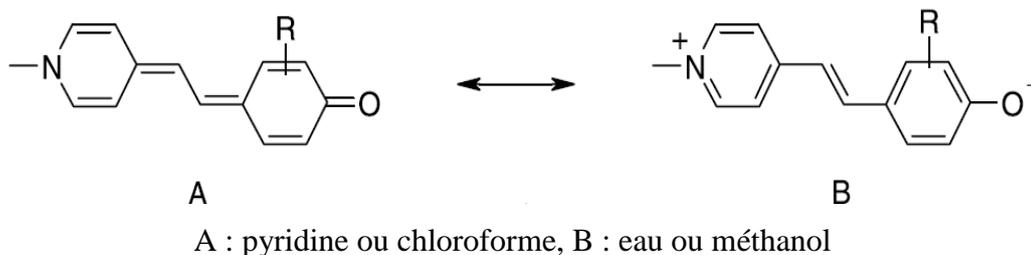
Au cours du temps, les mérocyanines, en raison de leurs propriétés colorantes, se sont vues employées dans de nombreux domaines de la science et de la technologie, notamment en médecine, en chromatographie et en production d'électricité.

#### a. Propriétés chimiques

##### • Le solvatochromisme

Les propriétés solvatochromiques des mérocyanines ont été extensivement étudiées durant la dernière décennie. Parmi ces derniers, les mérocyanines de Brooker et leurs analogues qui présentent des changements bathochromes ou hypsochromes dans des solvants de polarités

différentes [102]. D'autres caractéristiques peuvent être changées aussi, telles que les moments dipolaires, la fluorescence, le spectre Raman et les propriétés ONL [103]. À titre d'exemple, les dérivées 1-(4-aza-4-méthylphényl)-2-trans-(4-oxyphényl)-éthène (figure 3.4) ont un grand effet hypsochrome, qui est dû au changement de structure d'une forme quinone covalente dans la pyridine ou chloroforme (A) à une forme zwitterionique lorsqu'il passe dans de l'eau ou le méthanol (B) [104], et au changement de couleur, d'un bleu dans un solvant apolaire à un rouge-orangé dans un solvant protique, entraînant ainsi un changement d'absorption (**Figure 1.18**).

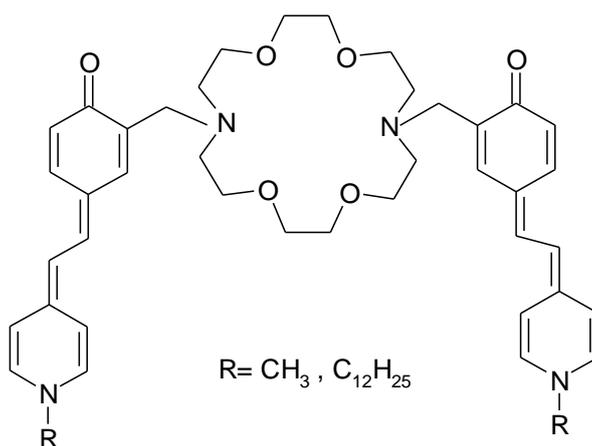


**Figure 1.18** : Effet hypsochrome des 1-(4-aza-4-méthylphényl)-2-trans-(4-oxyphényl)-éthène.

- **Détection des métaux lourds**

Les mérocyanines sont utilisées pour détecter la présence des cations des métaux de transition, ainsi la détection des cations biologiquement actifs tels que les  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$ .

Des éthers couronnes greffés sur les mérocyanines de Brooker pour détecter les cations  $\text{Ca}^{+2}$  ont été synthétisés et caractérisés [105] (**Figure 1.19**).

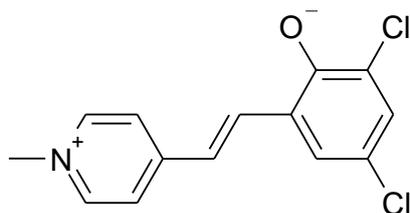


**Figure 1.19** : Ethers couronnes greffés sur les mérocyanines.

- **Etudes des phases liquides en chromatographie**

En raison des changements de couleur en fonction des solvants utilisés (suivant la polarité du solvant et la possibilité de créer des liaisons hydrogène), les mérocyanines peuvent

être utilisées pour étudier des phases liquides (solvants) en chromatographie (**Figure 1.20**), révélant leur polarité relative ainsi que leurs proportions à donner des liaisons hydrogène [106].



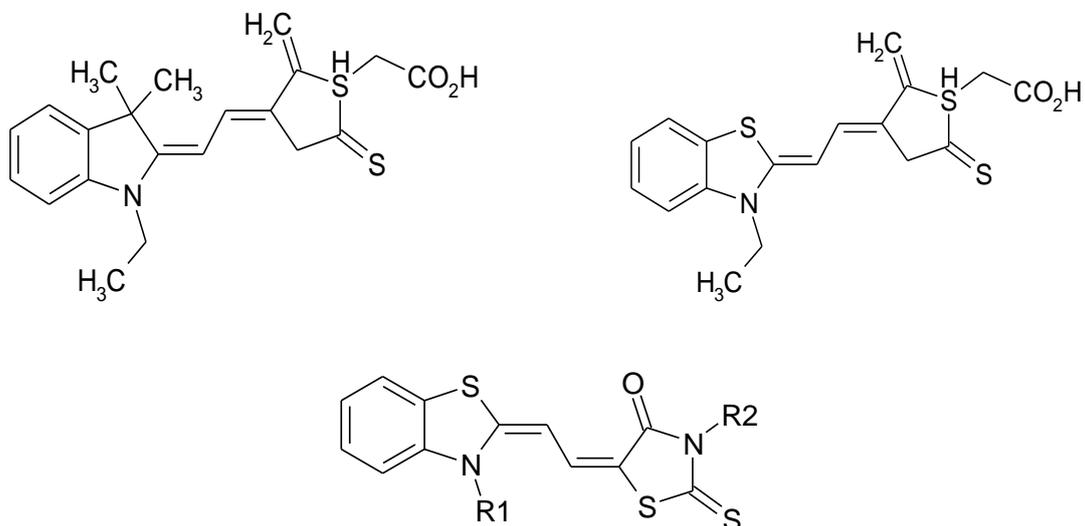
**Figure 1.20** : Mérocyanine utilisée en chromatographie.

### b. Propriétés technologiques

En technologie les merocyanines sont utilisées dans l'optique non linéaire, l'énergie solaire photovoltaïque, l'holographie, la technologie laser, et les nanotechnologies [107]. Dans ces dernières années elles ont également été appliquées avec succès dans des cellules solaires sensibilisées par colorant (CSSC) pour transformer l'énergie solaire en électricité [108].

#### • Domaine des énergies renouvelables

Les mérocyanines sont de bons candidats pour la préparation de cellules photovoltaïques, avec une conversion de l'ordre du pourcent de l'énergie solaire en électricité, une valeur cinquante fois supérieure aux valeurs précédemment mesurées pour des cellules à colorant organique [109] (**Figure 1.21**).

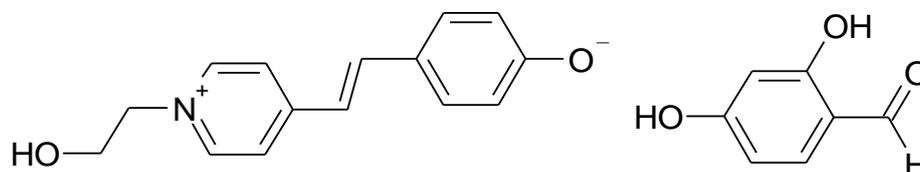


**Figure 1.21** : Mérocyanines utilisées dans des cellules photovoltaïques.

#### • Domaine de l'optique non linéaire

Les mérocyanines sont des molécules à forte délocalisation électronique, par conséquent ils sont susceptibles de présenter des effets non linéaires dans la modification des radiations lumineuses. Il est alors possible de retrouver ces molécules organiques sous deux formes :

incorporées ou déposées sur des matériaux polymères et cristallisés (**Figure 1.22**), des cristaux présentant les avantages d'être stables dans le temps et parfaitement reproductibles par rapport aux polymères [110].



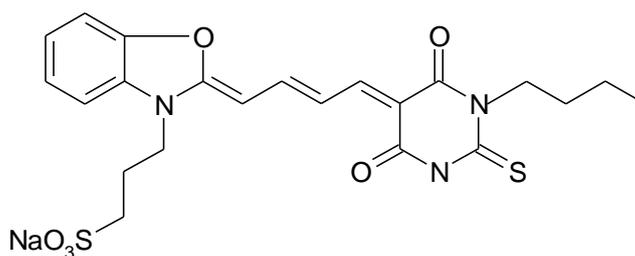
**Figure 1.22** : Mérocyanine apte à se cristalliser avec du 2,4-dihydroxybenzaldéhyde.

### c. Propriétés médicinales

Concernant le domaine médical, les mérocyanines possèdent des propriétés pharmacologiques intéressantes (anti-convulsante, antibactérienne, antivirale, antifongique, anti-malariaire, anticoncéreuse) [111].

Une série de colorants mérocyanines a été étudiée, pour surveiller l'activité des neurones dans le système nerveux central. Leurs applications potentielles comme photo-sensibilisateurs pour thérapie-photodynamique (PDT) et sensibilisateurs de rayonnement pour le traitement des tumeurs solides ont été largement étudiées [112].

La mérocyanine la plus étudiée dans le domaine médicale est la MC540 (**Figure 1.23**), qui présente l'intéressante propriété de se fixer sur les membranes cellulaires, permettant ainsi leur étude. Il a également été prouvé par Sieber que la MC 540 présente une activité phototoxique (action conjuguée de la lumière et du colorant) vis-à-vis des cellules leucémiques [113].



**Figure 1.23** : La mérocyanine MC540.

## 1.6 Les sels mérocyanines

Les sels mérocyanines ont été synthétisés selon des stratégies de synthèses différentes :

### 1.6.1 Les sels sulfonate

La réaction est une alkylation d'une mérocyanine sur du MPTS dans du DMF à 120°C [114] (Schéma 1.71).

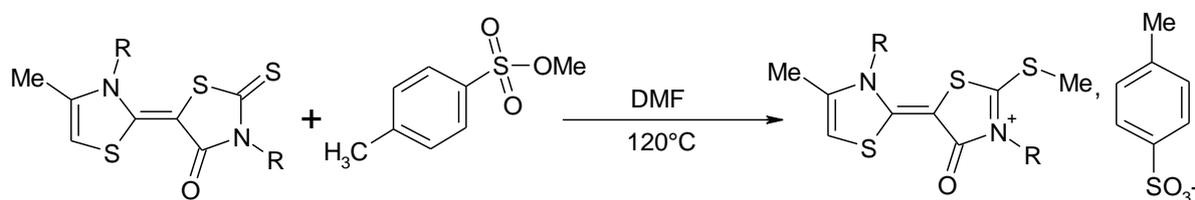


Schéma 1.71 : alkylation des mérocyanines.

### 1.6.2 Les sels hydrogénosulfite

La réaction est un mélange entre l'eau oxygénée et une mérocyanine à 0°C [115] (Schéma 1.72).

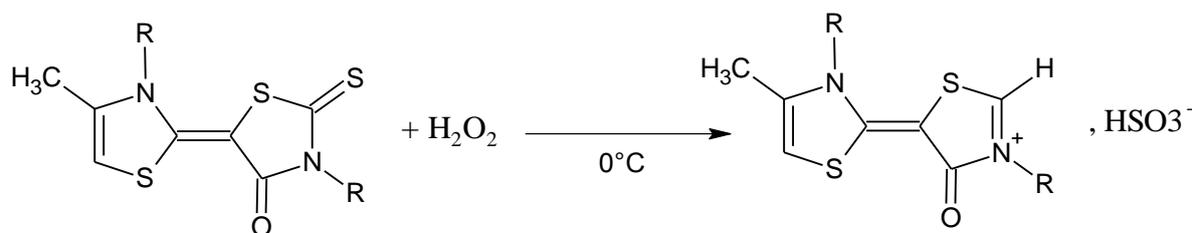


Schéma 1.72 : Réaction des mérocyanines avec l'eau oxygénée.

### 1.6.3 Les sels Chlorure

La réaction est un mélange entre une mérocyanine et le mélange eau oxygéné/chlorure de barium (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl-BaCl<sub>2</sub>) à 0°C [116] (Schéma 1.73).

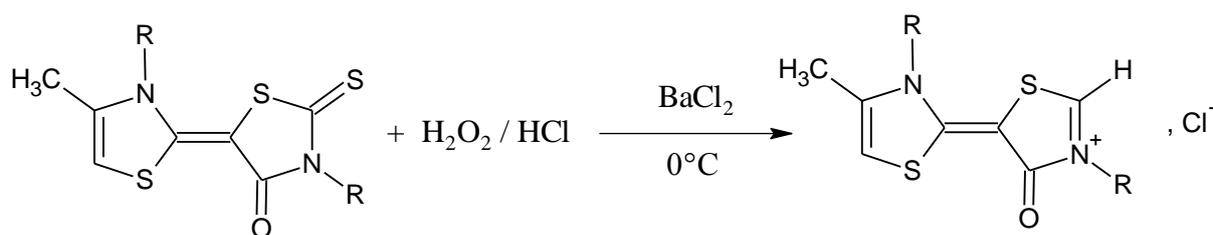


Schéma 1.73 : Réaction des mérocyanines avec le chlorure de barium.

## 1.7 Conclusion

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre permet d'avoir une vision globale sur tous les précurseurs des tétrathiatétraazafulvalènes (TTTAFs) ainsi que leurs dérivés. Nous avons présenté un rappel sur leurs différentes stratégies de synthèse, leurs réactivités et leurs différentes propriétés. Les méthodes de synthèse dépendent de la nature des substituants et de la position relative des hétéroatomes.

## **Chapitre 2**

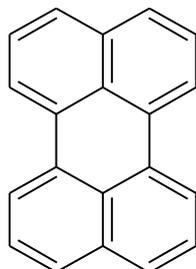
---

### **Présentation des matériaux organiques conducteurs analogues au TTTAF**

---

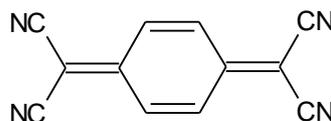
## 2.1 Introduction

Il y a plus de vingt ans qu'on assiste à un essor spectaculaire des matériaux organiques conducteurs et supraconducteurs. Leur développement a débuté aux années 1954 lorsque des chercheurs japonais ont mis en évidence le caractère conducteur du bromure de pérylène ( $\sigma = 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ) (**Figure 2.1**) [117].



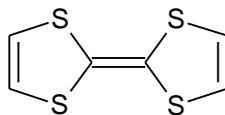
**Figure 2.1** : Structure du pérylène.

Par la suite, Melby et Coll ont découvert l'accepteur organique TCNQ (**Figure 2.2**) qui a permis l'accès à de nombreux sels conducteurs, tels que le  $\text{Li}(\text{TCNQ})$ , le  $\text{Q}(\text{TCNQ})_2$  (Q=quinolinium) et le  $\text{Co}(\text{TCNQ})_2$  (Co=cobaltinium) [118].



**Figure 2.2** : Structure du TCNQ.

Un pas fondamental, en 1970, avec la synthèse du donneur TTF (**Figure 2.3**), suivi rapidement en 1972 par les premières mesures de conductivité sur un sel de chlorure de tétrathiafulvalène ( $\text{TTF}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) [119].



**Figure 2.3** : Structure du tétrathiafulvalène.

Un an après, en 1973 Cowan et Coll [120], ont associé le motif TTF avec l'accepteur TCNQ pour conduire à la formation d'un complexe de transfert de charge cristallin TTF-TCNQ (**Figure 2.4**) qui a été le premier véritable métal organique présentant des propriétés électriques extraordinaires.

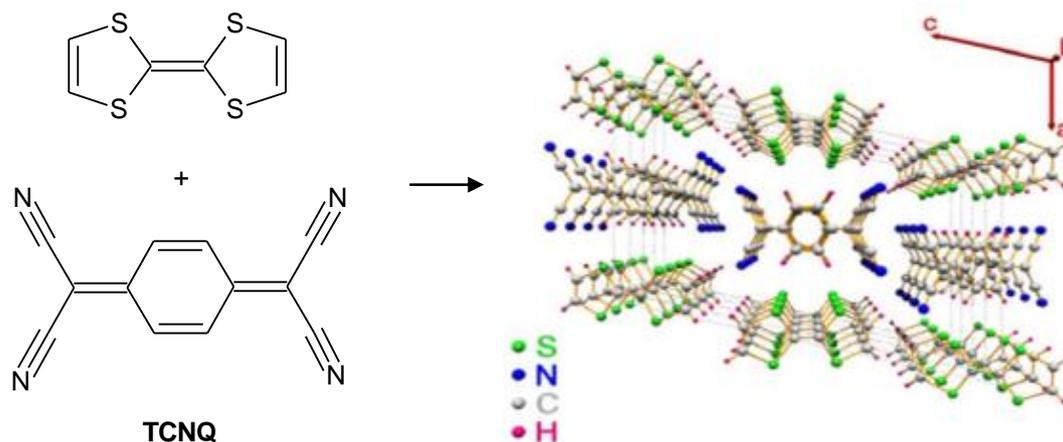


Figure 2.4 : Structure du TTF-TCNQ.

De là va suivre la découverte de nombreux autres complexes de transfert de charge dérivés du TTF.

Depuis ces découvertes jusqu'à aujourd'hui, les recherches sur ces composés ont été intensifiées. Ainsi, un grand nombre de dérivés TTF ont été synthétisés dans le but d'obtenir de nouveaux conducteurs et supraconducteurs organiques [121].

## 2.2 Généralités sur l'électrochimie

L'électrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle étudie tous les phénomènes engendrés lorsqu'un milieu chimique électrolytique est en interaction avec un circuit électrique [122].

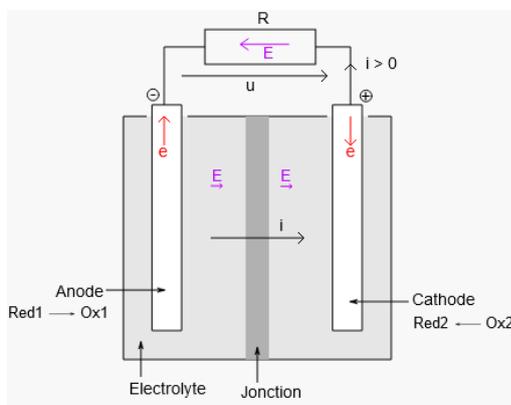
Cette discipline permet d'étudier différents phénomènes qui trouvent leurs applications en recherche ou dans le milieu industriel notamment la production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs) [123], la réalisation et le contrôle des réactions chimiques à partir d'énergie électrique (électrolyse) [124], la détection et le dosage d'espèces chimiques (électrochimie analytique) [125], la détermination du mécanisme et de la cinétique réactionnels (électrochimie organique, corrosion) [126], la réalisation de dispositifs (batteries, capteurs) [127], etc.

### 2.2.1 Notions de base de l'électrochimie

#### 2.2.1.1 Processus électrochimique

Un processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge électrique à travers l'interface formée par la mise en contact d'une électrode (conducteur électronique) avec un électrolyte (conducteur ionique). On désigne ce type d'interface par l'appellation d'interface électrochimique. Un tel transfert de

charge, qui correspond au passage d'un courant électrique à travers l'interface électrochimique, a pour principal effet de produire une transformation chimique appelée réaction électrochimique. En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel il n'existe pas d'électrons libres, le transfert d'électrons de l'électrode vers l'électrolyte, nécessite une substance située à proximité de l'interface qui capte les électrons cédés par l'électrode (cathode) et les fixe, ce qui correspond à la réduction de la substance acceptrice des électrons (oxydant). Pour qu'un transfert d'électrons ait lieu en sens contraire, de l'électrolyte vers l'électrode (anode), les électrons doivent à l'inverse être fournis, cédés à l'électrode, par une substance agissant comme donneur d'électrons (réducteur), située également près de l'interface. Ce processus correspond à une oxydation. Les substances (oxydantes ou réductrices) qui réagissent de cette manière sont dites électroactives [128] (**Figure 2.5**).



**Figure 2.5** : Fonctionnement du processus électrochimique.

### 2.2.1.2 Oxydant, réducteur

Les notions d'oxydant et de réducteur sont définies relativement à un échange d'électrons entre un accepteur et un donneur. Par définition, on appelle oxydant l'accepteur d'électrons, et réducteur le donneur d'électrons. En conséquence, l'oxydation est une perte d'électron subie par le réducteur, alors que la réduction est un gain d'électron subie par l'oxydant [129].

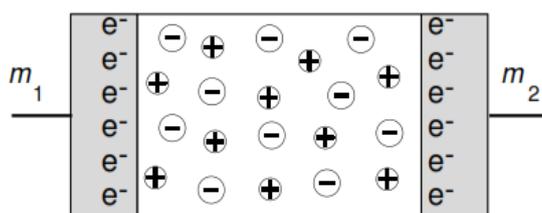
### 2.2.1.3 Système électrochimique

Un système électrochimique (**Figure 2.6**) est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixte [130].

Les systèmes électrochimiques les plus connus sont :

- Les électrodes
- Les piles galvaniques (production de l'énergie électrique à partir des réactions chimiques)

- Les électrolyseurs (provocation des réactions chimiques à partir de l'énergie électrique).



**Figure 2.6 :** Association de deux conducteurs électroniques  $m_1$  et  $m_2$  et d'un conducteur ionique.

#### 2.2.1.4 Cathode, Anode

Lors d'une électrolyse, on utilise deux électrodes soumises à une différence de potentiel. Les deux électrodes sont le siège d'une réaction d'oxydo-réduction forcée (provoquée par le courant) : l'une est appelée Cathode (reliée au pôle (-) du générateur) qui est le siège de la réaction de réduction (consommation d'électrons à l'interface), l'autre est appelée Anode (reliée au pôle (+) du générateur) qui est le siège de la réaction d'oxydation (production d'électrons à l'interface électrode / solution). Selon le sens de circulation conventionnel du courant, le courant continu, entre dans l'électrolyseur par l'anode et sort par la cathode pour retourner au générateur, l'anode est donc également l'électrode vers laquelle migrent les anions et la cathode l'électrode vers laquelle migrent les cations [131].

#### 2.2.1.5 Electrode

Les électrodes sont classées selon la nature de leur constituant et par rapport au but de leur utilisation comme suit [132] :

a. Dans le but d'avoir accès au potentiel d'un couple oxydant / réducteur

- **Électrode métallique de première espèce :  $Mn^+$  (ion aqueux) / M (solide)**

Aussi appelée électrode de travail, sa surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons. Exemple : les électrodes solides, formées pour la plupart des métaux nobles tels que Au, Pt, Ir ou de carbone vitreux et les électrodes d'Hg.

b. Dans le but de définir une référence des potentiels directement dans la solution

- **Électrode métallique de deuxième espèce (M/MX/X<sup>-</sup>) : M (métal) / MX (sel peu soluble de ce métal) / X<sup>-</sup> (anion du sel)**

Aussi appelée électrode de référence possédant un potentiel fixe, on la joint à l'électrode de travail pour imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail dans son milieu. Exemple : l'électrode au calomel saturée (ECS) et l'électrode saturée au chlorure d'argent (Ag/AgCl).

- **Électrode métallique de troisième espèce : Ion (aq) / Ion (aq)**

Aussi appelée électrode auxiliaire ou contre-électrode : cette dernière assure le passage du courant et sa mesure, elle est usuellement en platine ou en carbone et possède une large surface par rapport à l'électrode de travail.

**2.2.1.6 Electrolyte**

L'électrolyte est obtenu par dissolution d'un soluté ionique dans un solvant. Le pouvoir dissociant des solvants varie selon la valeur de leur constante diélectrique ( $\epsilon$ ). Les solvants tels que  $\epsilon > 40$  sont dissociants (eau) et entraînent une dissociation totale des solutés ioniques. Les solvants tels que  $\epsilon < 10$  sont peu dissociants (benzène, toluène, chloroforme, dioxane), la fraction des ions provenant du composé dissous est faible. Les électrolytes sont uniquement des acides, des bases, ou des sels [133].

- **Types d'électrolyte**

La différence entre les électrolytes se rapporte au degré de dissociation des substances dissoutes dans l'eau et par conséquent on distingue les deux types suivants [134] :

· électrolytes forts

Un électrolyte est considéré comme fort si tous les composés entrants dans sa constitution, quand ils sont mis en solution, s'ionisent. C'est le cas de l'ensemble des sels, des acides forts, et des bases fortes.

· électrolytes faibles

Un électrolyte est considéré comme faible, quand seulement une partie entrant dans sa composition se dissocie en solution. C'est le cas de l'ensemble des sels, des acides faibles, et des bases faibles.

**2.2.1.7 Electrolyse**

L'électrolyse est une méthode qui permet la séparation ou la synthèse de composés chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion au cours duquel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique afin d'effectuer des réactions d'oxydation ou de réduction ou de mesurer le potentiel redox d'un substrat. Cette méthode en général qu'elle soit organique ou minérale repose sur la réactivité des substrats vis-à-vis de l'électron considéré élément-clé fourni par le biais de l'électrode et le réseau électrique [135].

L'électrolyse est réalisée dans un dispositif contenant (**Figure 2.7**) :

- \* Une cellule d'électrolyse : E.T (électrode de travail), E. réf (électrode de référence), C.E (contre électrode).

- \* Un générateur qui est la source de courant nécessaire à la réaction de l'électrolyse.
- \* Des fils conducteurs reliés au générateur sont terminés par deux électrodes qui plongent dans la cellule d'électrolyse.
- \* Éventuellement des appareils de mesure (voltmètre, ampèremètre, Potentiostat...).

Le dispositif est piloté par un potentiostat : il impose la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure le courant qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

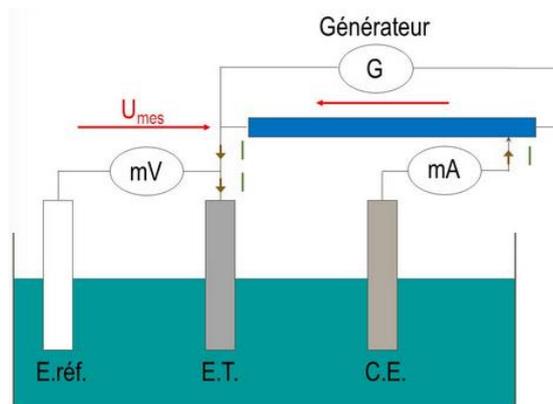


Figure 2.7 : Dispositif d'électrolyse.

### 2.2.1.8 Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques sont des réactions hétérogènes de transfert d'électrons produites à l'interface de deux systèmes conducteurs. Ces processus de transfert d'électrons s'effectuent dans un sens ou dans l'autre à travers l'interface électrode / solution. Ils induisent la réduction ou l'oxydation que subit une espèce électroactive en solution [136]. À l'état d'équilibre, le système rédox est écrit avec le symbole  $\Leftrightarrow$  :

- pour un système de simple transfert de charge :  $Ox + ne^- \Leftrightarrow Red$  ; (Ox et Red dans l'électrolyte,  $e^-$  dans l'électrode).
- pour un couple cation métallique/métal :  $M^{z+} + ze^- \Leftrightarrow M$  ; ( $M^{z+}$  dans l'électrolyte,  $e^-$  dans l'électrode constituée de M ou contenant M).

Une réaction électrochimique globale résulte, en général, d'une combinaison d'étapes élémentaires [137].

#### a. Mécanisme des réactions électrochimiques

Deux types de processus peuvent se produire à l'électrode (Figure 2.8) :

1- Les processus faradiques (Transport des espèces entre solution et électrode)

Un processus faradique concerne le transport de matière c'est-à-dire le passage de l'espèce électroactive qui subit le transfert d'électrons de la solution à la surface de l'électrode, celui-ci est assuré par :

- **La convection** liée à l'agitation de la solution.
- **La migration** des ions sous l'influence du champ électrique. Ce phénomène est assuré par un électrolyte et non par les réactifs.
- **La diffusion** des ions liée à l'existence d'un gradient de concentration entre la surface de l'électrode et la solution.

2- Les processus non faradiques (Sur ou au voisinage immédiat de l'électrode)

- **Transfert de charge** : Transfert des électrons entre l'électrode et l'espèce qui y est accrochée par adsorption, la transformation ox en red ou red en ox a alors lieu.
- **Réactions chimiques associées** : complexation, transfert de proton, etc...
- **Réaction de surface** : adsorption, croissance de couche cristalline, etc...

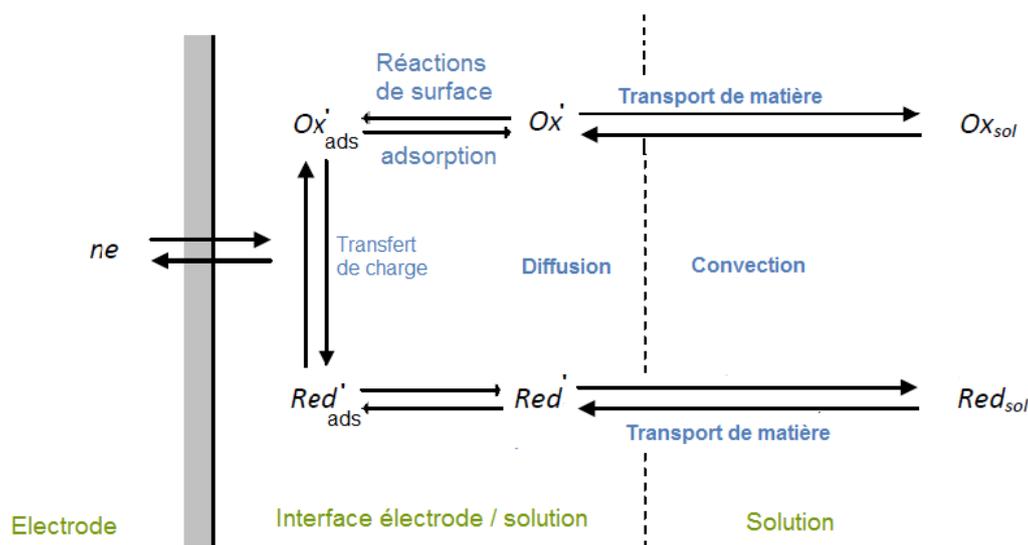


Figure 2.8 : Etapes élémentaires des réactions électrochimiques.

**b. Aspect thermodynamique des réactions électrochimiques**

Il est possible, dans des conditions appropriées, d'observer des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant. Il s'agit de réactions d'électrode spontanées au sens thermodynamique, dont le bilan chimique est une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode / solution. La thermodynamique ne renseigne que pour un système à l'équilibre [138].

1- Tensions d'électrode à l'abandon

La tension d'abandon ou tension sous courant nul d'une électrode, notée  $E_{I=0}$ , est la tension de l'électrode lorsque aucun courant ne la traverse.

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode / électrolyte entre les deux espèces d'un couple redox, la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple et elle est décrite par la loi de Nernst.

2- Force électromotrice d'une cellule

La force électromotrice (fem) d'une cellule électrochimique est la différence entre le potentiel de l'anode et le potentiel de la cathode mesurés à l'équilibre ( $\Delta E^\circ = E_a^\circ - E_c^\circ$ ).

3- Relation de Nernst (potentiel thermodynamique des couples redox)

Le potentiel thermodynamique  $E_{th}$  d'un couple redox est donné par la loi de Nernst qui relie  $E$  la valeur du potentiel électrochimique d'équilibre du couple redox, à  $E^\circ$  son potentiel standard, exprimé par rapport à la même référence et aux activités (Ox et Red) de chacune des espèces).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\partial ox}{\partial red} \quad (2.1)$$

En outre, si les solutions sont diluées (de l'ordre de grandeur de la force ionique : jusqu'à 0,5 M), il est possible de confondre l'activité de chaque soluté avec sa concentration. La relation de Nernst s'écrit alors en fonction des concentrations des espèces au lieu de leurs activités :

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{red}^{sol}} \quad (2.2)$$

Où :

$E^\circ$  : Potentiel normal standard du système redox considéré.

$n$  : Nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique.

$F$  : Constante de Faraday = 96484,56 C.mol<sup>-1</sup>.

$T = 298$  °K, la température absolue de la solution en K.

$R$  : constante de gaz parfaits = 8,314 J. K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.

$C_{Ox}^{sol}, C_{Red}^{sol}$  : les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

#### 4- Courbe intensité-potentiel $i = f(E)$

Les caractéristiques électrochimiques de chaque électrode peuvent être représentées graphiquement par le tracé de l'intensité en fonction du potentiel de l'électrode, appelé courbe intensité-potentiel ou courbe de polarisation (**Figure 2.9**).

Une réaction électrochimique globale peut être décomposée selon la Figure, outre le transfert de charge, le transport de matière doit être également considéré pour l'établissement d'une relation entre le courant (I), le potentiel (E) et les concentrations en solution de l'oxydant et du réducteur [139].

Selon les électrodes et les couples oxydoréducteurs mis en jeu, l'oxydation ou la réduction électrochimique peuvent commencer :

- Soit dès que le potentiel appliqué s'écarte légèrement du potentiel d'équilibre : il s'agit alors d'un système rapide.
- Soit lorsque la différence entre potentiel appliqué et potentiel d'équilibre est suffisamment importante : il s'agit alors d'un système lent.

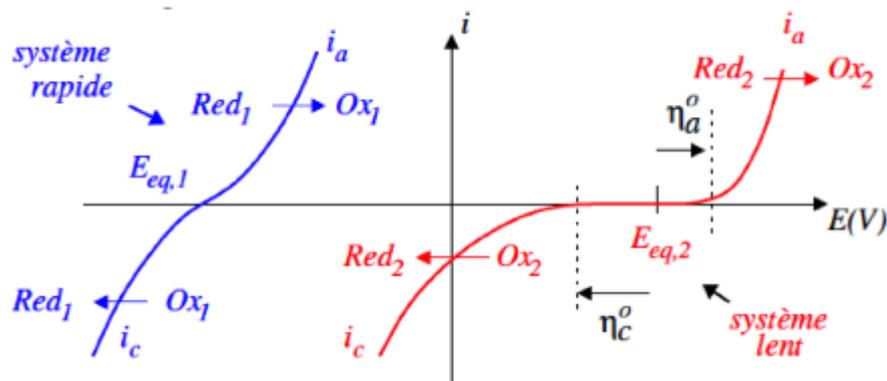


Figure 2.9 : Courbe intensité-potentiel  $i = f(E)$ .

### 2.2.2 Méthodes électrochimiques d'analyse

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux grandes catégories, suivant que les phénomènes observés dépendent ou non du temps : les méthodes transitoires et les méthodes stationnaires [140].

#### 2.2.2.1 Classification des méthodes électrochimiques

##### a. Méthodes transitoires

Les techniques transitoires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état hors équilibre thermodynamique ; sont considérées comme les plus appropriées à l'étude des processus réactionnels en électrochimie. Les différentes méthodes transitoires se différencient

les unes des autres par la forme du signal respectif appliqué de E en fonction du temps : une impulsion (la chronoampérométrie), un balayage (la voltammétrie) ou une modulation (spectroscopie d'impédance électrochimique/ SIE).

### **b. Méthodes stationnaires**

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Elles sont utilisées pour :

- Apporter des informations sur les processus à l'interface (corrosion, passivation) par un suivi du potentiel en circuit ouvert.
- Estimer la vitesse de corrosion et la formation du film inhibiteur par des courbes de polarisation (courant-tension) stationnaires.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition).

On distingue deux catégories :

- Polarographie
- Voltammétrie sur électrodes à disque tournant.

### **2.2.3 Méthode électrochimique appliquée pour l'électrosynthèse des TTTAFs (Voltammétrie cyclique)**

Différentes techniques de voltammétrie peuvent être mises en œuvre pour étudier la réponse d'un système électrochimique soumis à une polarisation : voltammétrie linéaire, cyclique, à vague carrée, etc. Chacune présente une modulation particulière du potentiel en fonction du temps. Le choix se fait généralement au regard des informations souhaitées : les méthodes impulsionnelles sont très souvent mises en place pour détecter de très faibles concentrations, leur seuil de détection et leur sensibilité sont améliorés par une minimisation du courant capacitif.

La méthode utilisée pour la préparation des TTTAFs est celle de la Voltammétrie cyclique qui est une des plus importantes techniques d'électroanalyse. Comme son nom l'indique, on mesure (métrie) un courant (ampère) en appliquant une tension (volt). Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et la richesse des informations collectées pour l'étude de processus redox (détection et caractérisation des composés oxydables et réductibles en solution) [141].

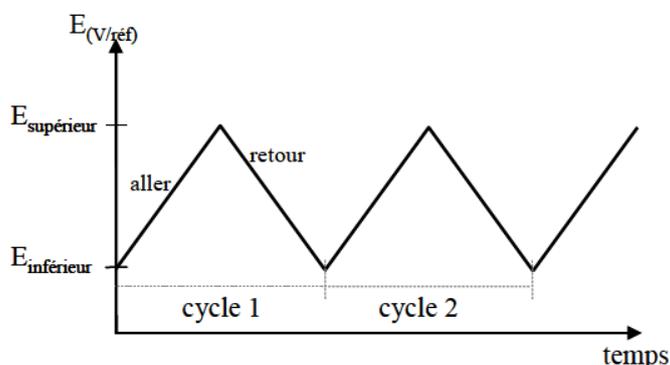
### a. Principe de la voltammétrie cyclique

Cette méthode consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence variant linéairement avec le temps et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode. Plus précisément, le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité ( $i$ ) en fonction du potentiel ( $E$ ) sous forme de deux balayages linéaires, le premier dit « aller » et le second dit « retour » en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle. Le voltamogramme (cycle) qui en résulte comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode. L'analyse classique de ces courbes permet d'évaluer certaines caractéristiques du système étudié, comme le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction électrochimique ou le processus de transport contrôlant cette réaction [142].

### b. Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique

La forme est un balayage triangulaire en plusieurs cycles du potentiel en fonction du temps (**Figure 2.10**) qui est caractérisé par la vitesse de balayage  $v = dE/dt$  [143].

Nous avons dans le cas de l'oxydation,  $E(t) = E_i + vt$  (balayage aller) et dans le cas de réduction,  $E(t) = E_i - vt$  (balayage retour), ( $V$  : vitesse de balayage du potentiel).



**Figure 2.10** : Forme du potentiel en voltampérométrie cyclique.

### c. Voltamogramme

Un enregistreur trace le courant en fonction du potentiel en partant d'un potentiel initial  $E_i$ , il augmente jusqu'au potentiel  $E_{max}$ , puis il diminue jusqu'à  $E_{min}$  avant de retourner à  $E_i$ . En absence d'une réaction chimique, il y a seulement un courant capacitif. Dès qu'une réaction chimique se déroule à la surface de l'électrode de travail, le courant augmente. Il passe par un

maximum avant d'atteindre un palier. Cette forme particulière s'explique par l'évolution de la concentration de la substance électrochimiquement active au voisinage de l'électrode.

Dans le cas d'une réaction réversible, on trouve un courant inverse au retour du balayage de potentiel. Lors du balayage « aller », Red est formé à l'électrode et il est oxydé lors du balayage « retour » et le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction.

S'il n'y a pas de vague retour, ou encore elle est observée à un autre potentiel. On parle alors d'un système irréversible.

Si un produit peut atteindre plusieurs degrés d'oxydation, ou s'il y a plusieurs produits présents avec des potentiels redox différents, le voltamogramme montre plusieurs vagues successives [144].

#### d. Allures des voltamogrammes

Les allures des voltamogrammes sont représentées en fonction de la nature du processus : réversible, irréversible et quasi-réversible [145].

##### • Cas d'un système rapide (réversible)

Un système rapide est défini comme étant un système dans lequel le processus de transfert de charge entre l'électrode et les espèces électroactives est beaucoup plus rapide que le processus de transport des espèces au sein de la solution vers la surface de l'électrode. La (Figure 2.11) présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu.

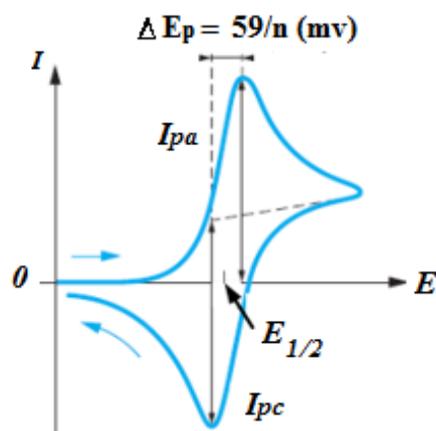


Figure 2.11 : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système rapide.

Les grandeurs caractéristiques sont :

$I_{pc}$ ,  $I_{pa}$  : Courant des pics cathodiques et anodiques,  $I_{pa}/I_{pc}=1$ .

$E_{pc}$ ,  $E_{pa}$  : potentiel des pics cathodiques et anodiques et sont indépendants de la vitesse  $v$ .

$E_{pc}/2$ ,  $E_{pa}/2$  : potentiel à mi-hauteur des pics cathodiques et anodiques.

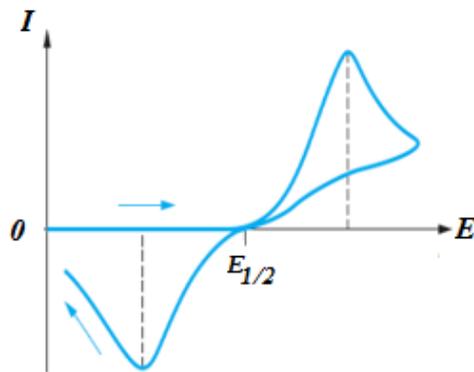
$E_i$  : potentiel initial,  $E_f$  : potentiel final.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n$  ( $n$  : le nombre d'électrons échangés).

$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} V^{1/2} C$  ( $C$  : concentration de l'espèce électroactive en solution ;  $A$  : surface de l'électrode ;  $D$  : coefficient de diffusion ;  $V$  : vitesse).

• **Cas d'un système lent (irréversible)**

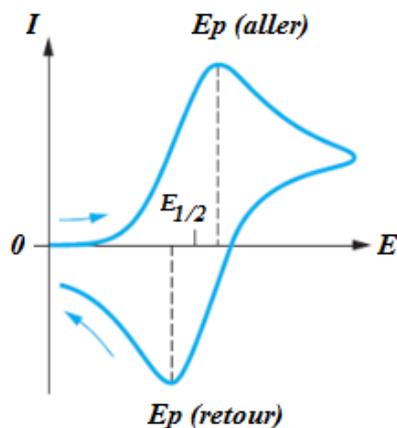
Lorsque la vitesse de transfert de charge devient plus faible comparée à la vitesse de transfert de matière, le système est dit irréversible. Le courant reste proportionnel à la concentration et à la racine carrée de la vitesse de balayage, mais il est plus faible en raison de la cinétique du transfert électronique. Cette cinétique est exprimée par le coefficient de transfert ( $\alpha$ ) et apparaît dans l'équation régissant l'intensité du pic  $I_p$ . La (**Figure 2.12**) présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu.



**Figure 2.12** : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système lent.

• **Cas d'un système quasi-rapide (quasi-réversible)**

L'étude de ce type de système a été réalisée par H. Matsuda et Y. Ayabe [146] qui ont qualifié de quasi-réversibles les réactions correspondant à un transfert de charge lent et pour lequel, la réaction inverse doit être prise en considération. Pour une telle réaction, l'intensité du courant n'est plus strictement linéaire vis-à-vis de la racine carrée de la vitesse de balayage. La (**Figure 2.13**) présente le profil du voltampérogramme cyclique obtenu.



**Figure 2.13** : Profil d'un voltampérogramme cyclique pour un système quasi-rapide.

$I_p$  augmente avec  $v$ , mais n'est pas proportionnel à  $V^{1/2}$ .

$E_{pc}$  se déplace vers les valeurs négatives lorsque  $V$  augmente.

#### 2.2.4 Conductivité

Dans un conducteur, les électrons sont peu liés aux noyaux et peuvent se déplacer dans le réseau cristallin. La densité du courant électrique  $J$  de ce système, en fonction du champ électrique  $E$ , est donnée par la relation suivante :

$$J = \sigma E \quad (2.3)$$

La conductivité électrique des matériaux, est donnée par le produit de densité de la charge et la mobilité :

$$\sigma = (ne)\mu \quad (2.4)$$

Où :

$e$  : la charge électrique.

$n$  : la densité du porteur de charge.

$\mu$  : la mobilité du porteur de charge.

### 2.3 Généralités sur les matériaux organiques conducteurs

#### 2.3.1 Les différentes classes des conducteurs organiques

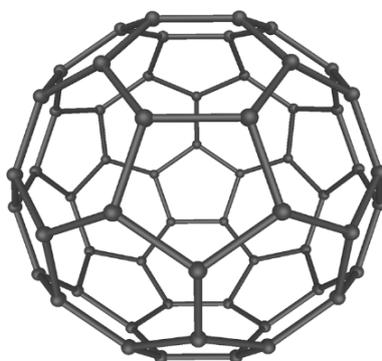
Les conducteurs organiques sont classés en trois grandes familles : les polymères conducteurs, les dérivés de fullerène et les matériaux cristallins.

### 2.3.1.1 Les polymères conducteurs

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères conjugués », c'est-à-dire, des polymères possédant une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone constituant leurs chaînes, permettant une délocalisation des électrons- $\pi$  le long de la macromolécule [147], tels que le polyacétylène, le polythiophène, le polyphénylène et le polypyrrole [148].

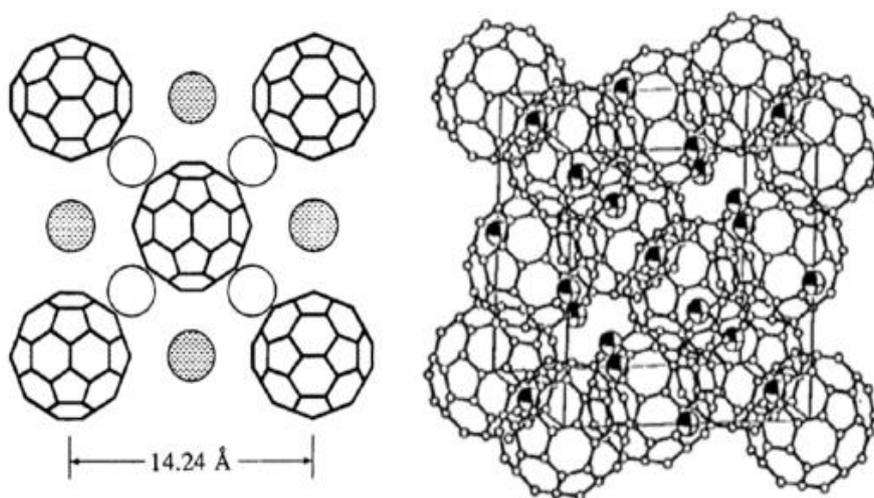
### 2.3.1.2 Les dérivés de fullerène associés à des métaux alcalins

En 1985, Richard Smalley, Robert Curl et Harry Kroto ont découvert le premier fullerène, le buckminsterfullerène ( $C_{60}$ ) (**Figure 2.14**) [149].



**Figure 2.14** : Structure du  $C_{60}$ .

Les molécules  $C_{60}$  avec les atomes alcalins potassium (**Figure 2.15**) forment des composés tridimensionnels, qui sont des supraconducteurs avec des températures critiques 18K et 30K [150].



**Figure 2.15** : Structure cristalline de  $K_3C_{60}$ .

### 2.3.1.3 Les matériaux cristallins

Les matériaux de cette famille se présentent sous deux formes : les complexes de transfert de charge et les sels d'ions radicaux.

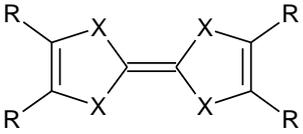
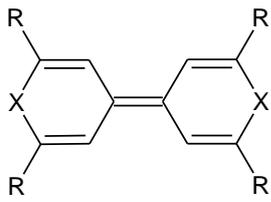
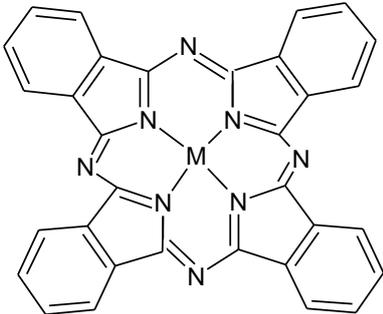
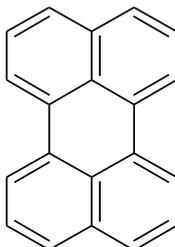
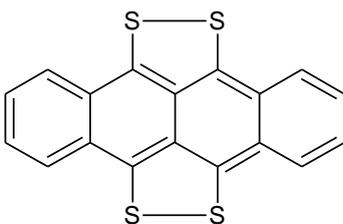
#### a. Les complexes de transfert de charge (CTC).

Ce sont des entités stables qui résultent d'un transfert d'électrons entre un donneur **D** riche en électrons- $\pi$  et un accepteur **A** pauvre en électrons- $\pi$  [151].

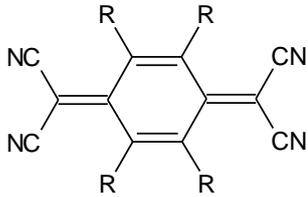
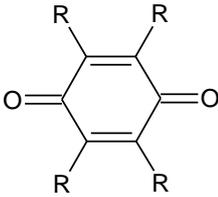
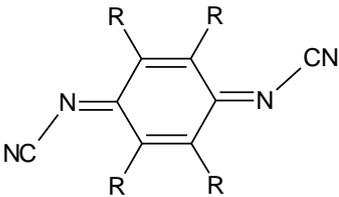
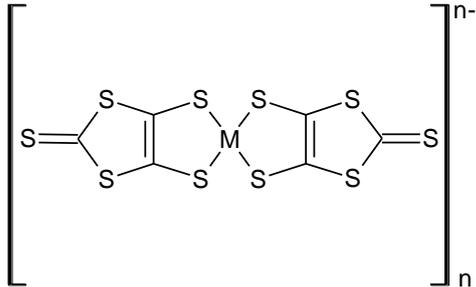
Le complexe de transfert de charge est actuellement de grande importance dans la biochimie : processus de transfert d'énergie bioélectrochimique, systèmes biologiques, catalyse enzymatique et transferts d'ions à travers les membranes [152].

Les principales grandes familles de donneurs et d'accepteurs d'électrons  $\pi$  sont représentées dans (tableaux 1 et 2) [153].

**Tableau 1** : Représentation des grandes familles donneurs- $\pi$ .

<p style="text-align: center;"><b>Espèces isoélectroniques de l'heptafulvalène</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>tétrachalcogènofulvalène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>bis(chalcogènopyranylidène)</p> </div> </div>	<p style="text-align: center;"><b>Espèces organométalliques</b></p> <div style="text-align: center;">  <p>phtalocyanines</p> </div>
<p style="text-align: center;"><b>Arènes condensés et polythioarènes</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>pérylène</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>tétrathiatétracène</p> </div> </div>	

**Tableau 2 :** Représentation des grandes familles d'accepteurs- $\pi$ .

<p>Tétracyanoquinodiméthane et ses dérivés</p> 	<p>Quinone et ses dérivés</p> 
<p>Dicyanoquinodiimine et ses dérivés</p> 	<p>Espèces organométalliques type complexes dithiolènes</p> 

### b. Les sels d'ions radicaux (SIR)

Ces sels sont également des entités stables à l'état solide, ils résultent de l'association d'un donneur d'électrons- $\pi$  tel que le TTF et un contre ion, le plus souvent inorganique qui assure la neutralité électrique du système [154].

Il existe deux types de sels d'ions radicaux :

- **les sels d'anions radicaux** : l'entité organique dans ces sels est un accepteur d'électrons- $\pi$ , tel que le TCNQ, par exemple LiTCNQ [155].
- **les sels de cations radicaux** : l'entité organique dans ces sels est un donneur d'électrons- $\pi$  oxydé, tel que le cation radical d'un TTF [156].

Un grand nombre de contre-ions (anions) de différentes géométries, que l'on peut classer en trois catégories (**tableau 3**), ont été associés aux cations radicaux de type TTF [157].

**Tableau 3** : Contre-ions associés aux cations radicaux TTF.

Anions monovalents (avec différentes géométries)		Anions métalliques (à valence variable)		Complexes de métaux de transition	
Géométrie	Exemples	valence	Exemples	Type	Exemples
Sphérique	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Monovalent	Au(X) <sub>2</sub> ; X=	A Ligand $\pi$	D <sub>x</sub> [M(L) <sub>y</sub> (SCN) <sub>4</sub> ] <sub>z</sub> L <sub>y</sub> =(phen) <sup>a</sup> , (isoq) <sub>2</sub> <sup>b</sup> « <sup>a</sup> phénantroline, <sup>b</sup> isoquinoline »
Octaédrique	,.....		I , Br, CN.		
Tétraédrique	PF <sup>6-</sup> , AsF <sup>6-</sup> ...	Divalent	M(SCN) <sub>2</sub> ; M=	A Ligand halogéné	M= Cr <sup>III</sup> , Fe <sup>III</sup> .....
Planaire	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> ,		MnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,.....		
Linéaire	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ReO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ..... NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ..... SCN <sup>-</sup> , AuBr <sub>2</sub>		MCl <sub>4</sub> , M=Mn, Co..... Hg(X) <sub>s</sub> <sup>2-</sup> , X=Br, Cl,..... [M <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ] <sup>2-</sup> , M=Mo, W [NbCl <sub>18</sub> ] <sup>3-</sup> ,.....		
		Trivalent			

### 2.3.2 Classement des matériaux conducteurs en fonction de la conductivité

On peut classer les matériaux conducteurs en fonction de la valeur de leur conductivité électrique  $\sigma$  dans l'un des trois domaines suivants [158] :

- \* Conducteurs :  $1 < \sigma < 10^6$ .
- \* Semi-conducteurs :  $10^{-4} < \sigma < 1$ .
- \* Isolants :  $\sigma < 10^{-5}$ .

L'échelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux est représentée sur la (Figure 2.16).

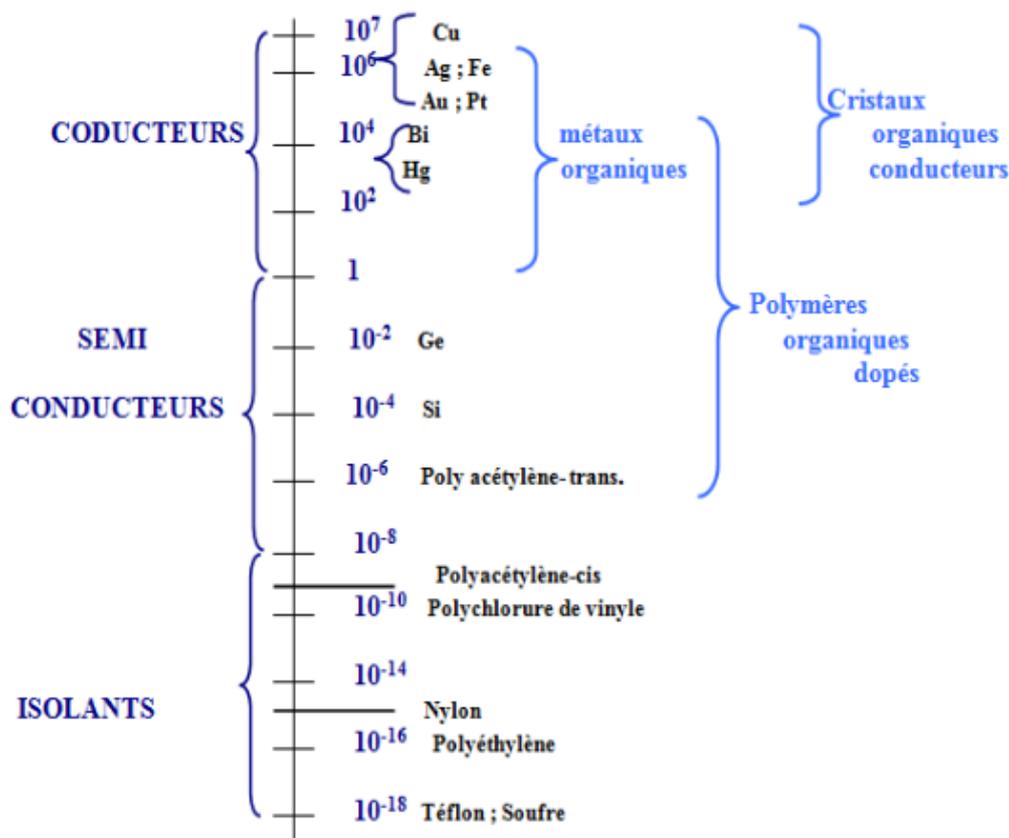


Figure 2.16 : Echelle de conductivité à température ambiante de divers matériaux.

### 2.3.3 Facteurs responsables de la conductivité des matériaux organiques

La conductivité électrique des matériaux s'explique par un déplacement d'électrons libres le long des chaînes constituées par le donneur D et aussi par celles formées par l'accepteur A. Dans le cas des complexes de transfert de charge, plusieurs études théoriques et expérimentales ont permis de mettre en évidence que cette conductivité est due à deux facteurs fondamentaux, l'un d'ordre structural [159] et l'autre d'ordre électronique [160].

#### 2.3.3.1 Facteurs structuraux

##### a. Le mode d'empilement

##### 1- *Dans un complexe de transfert de charge (CTC)*

Il existe deux sortes d'empilements des molécules pour les matériaux de type TTF-TCNQ.

- **Empilement colonnaire alterné du type Sandwich**

Dans cette structure une disposition alternée entre le donneur **D** et l'accepteur **A** (Figure 2.17), qui conduit à des composés généralement isolants.

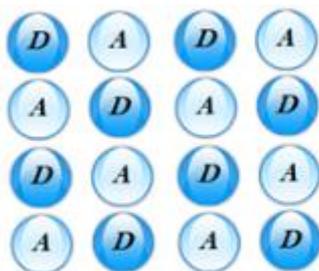


Figure 2.17 : Empilement colonnaire alterné.

• **Empilement colonnaire séparé**

Ce type d'empilement est formé de colonnes juxtaposées de donneurs D d'une part et d'accepteurs A d'autre part (Figure 2.18).

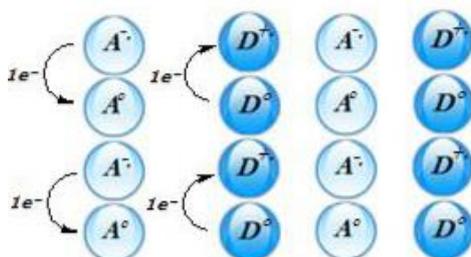


Figure 2.18 : Empilement colonnaire séparé.

2- Dans des sels d'ions radicaux (SIR)

Les anions (X), qui assurent uniquement la neutralité électrique du système, se placent entre les colonnes de donneurs (Figure 2.19).

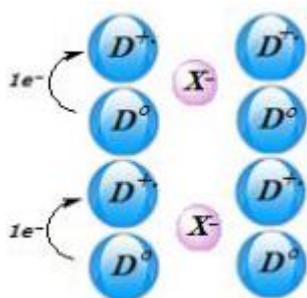


Figure 2.19 : Empilement colonnaire séparé des SIR.

**b. Les molécules constituant le système**

• **Le donneur  $\pi$**

Il devra être de préférence de forme plane, présentant un faible encombrement stérique afin de permettre l'empilement régulier du type séparé recherché.

- **L'accepteur  $\pi$**

Il devra respecter les mêmes critères que le donneur, c'est-à-dire planéité avec un faible encombrement stérique afin de favoriser l'empilement des molécules plan contre-plan, constituant ainsi des chaînes régulières.

- **Le contre-ion**

Dans les sels d'ions radicaux, il peut, en fonction de son volume et de sa géométrie influencer la régularité et même le type d'empilement des donneurs. Cependant, même s'il apparaît que le mode d'empilement des molécules d'un matériau exerce une influence déterminante sur sa conductivité, une structure colonnaire de type séparé n'est pas suffisante pour conférer à un système un caractère conducteur.

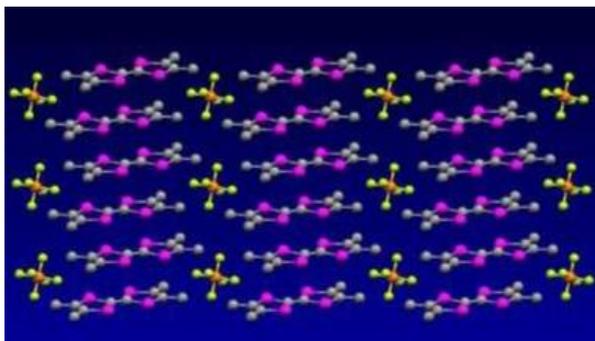
- c. Dimensionnalité**

La dimensionnalité joue un rôle majeur sur les propriétés électriques des matériaux, son augmentation est parmi les préoccupations essentielles des recherches actuelles sur les métaux organiques.

Toute structure monodimensionnelle est le siège d'une instabilité prévue théoriquement lorsqu'on abaisse la température. Le cristal subit alors une distorsion du réseau appelée distorsion de " Peierls " [161]. Pour éviter cette distorsion structurale, il est donc nécessaire d'avoir des matériaux bi- ou tridimensionnels

, qui possèdent en plus les contacts intrachaines déjà existants (dans le complexe monodimensionnel) des interactions inter-chaines aussi fortes que possible afin de garantir la stabilité du réseau cristallin et celle de l'état métallique jusqu'aux plus basses températures.

L'application d'une haute pression sur le cristal, permis l'augmentation de la dimensionnalité des matériaux, l'exemple typique de l'effet de la pression sur le comportement électrique d'un SIR est le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (**Figure 2.20**). En effet, ce sel qui présente une transition métal-isolant à pression ambiante, devient supraconducteur par application d'une pression de 12 kbar [162].



**Figure 2.20 :** Structure en colonne et recouvrement orbitalaire du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ .

### 2.3.3.2 Facteurs électroniques

#### a. Dans les complexes de transfert de charge

La conductivité électrique de toute substance est due à des mouvements plus ou moins ordonnés des électrons libres qui résultent du transfert de charge entre le donneur et l'accepteur. On distingue trois cas, selon la valeur du taux de transfert de charge ( $\rho$ ) :

- Taux de transfert de charge nul ( $\rho = 0$ ) : Complexe moléculaire isolant ( $D^0A^0$ ).



- Taux de transfert de charge totale ( $\rho = 1$ ) : Le complexe est du type ionique ( $D^+A^-$ ) conduisant à des matériaux semi-conducteurs ou même isolants.



- Taux de transfert de charge partiel ( $0 < \rho < 1$ ) : Le complexe se trouve à l'état de valence mixte ( $D^{\delta+}A^{\delta-}$ ) et conduit à des matériaux conducteurs.



#### b. Dans les sels d'ions radicaux (SIR)

On observe dans la plupart des cas un état de valence mixte des matériaux conducteurs.

#### c. Choix du système donneur-accepteur

Wheland et ses collaborateurs [163] ont constaté que pour éviter l'oxydation totale ou nulle du donneur- $\pi$  d'un CTC et favoriser un transfert de charge partiel, il faudrait que les deux molécules constituant ce complexe aient des pouvoirs donneurs et accepteurs modérés. Par conséquent, ils ont proposé que la différence entre le premier potentiel d'oxydation du donneur [ $E_{1/2}^1(D)$ ], et le premier potentiel de réduction de l'accepteur [ $E_{1/2}^1(A)$ ], ne doit pas s'écarter d'une valeur voisine ou inférieure à 0,25 volt.

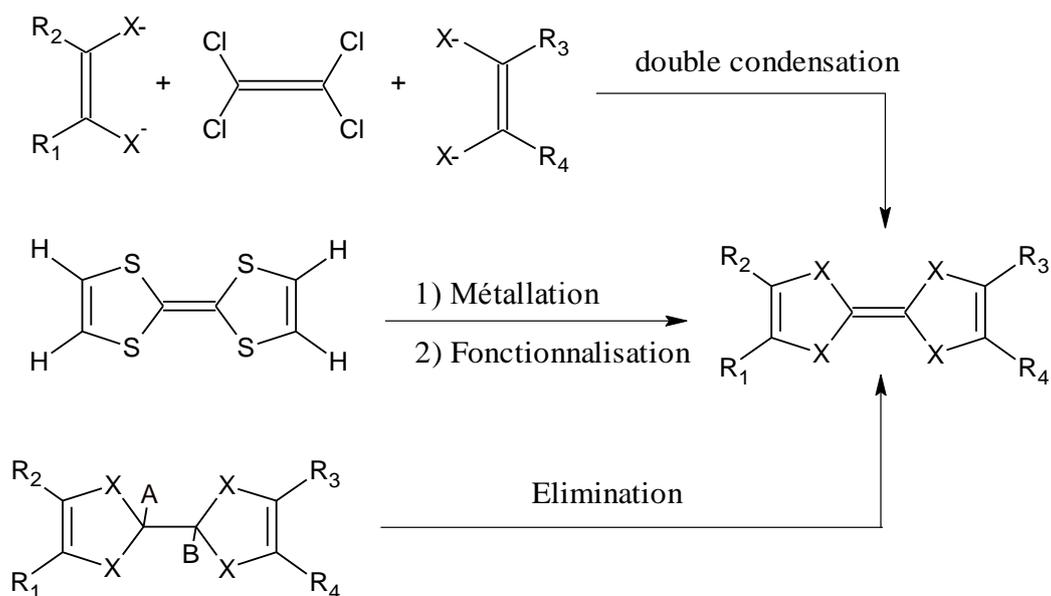
$$\begin{aligned} & E_{1/2}^1(A) - E_{1/2}^1(D) < 0,25 \text{ V} \\ \text{Avec} & 0,1 \text{ V} < E_{1/2}^1(D) < 0,4 \text{ V} \\ & -0,02 \text{ V} < E_{1/2}^1(A) < 0,35 \text{ V} \end{aligned}$$

## 2.4 Les tétrathiafulvalènes (TTFs) analogues aux (TTTAFs)

### 2.4.1 Présentation du motif (structure et propriétés)

Le tétrathiafulvalène ou TTF est une molécule constituée de deux hétérocycles 1,3-dithiols. Son intérêt principal réside dans sa capacité à céder un ou deux électrons, il peut être oxydé de manière parfaitement réversible et séquentielle successivement en cation-radical  $TTF^{\cdot+}$  puis dication  $TTF^{2+}$  dans une fenêtre de potentiels relativement accessibles ( $E_1^{1/2} =$





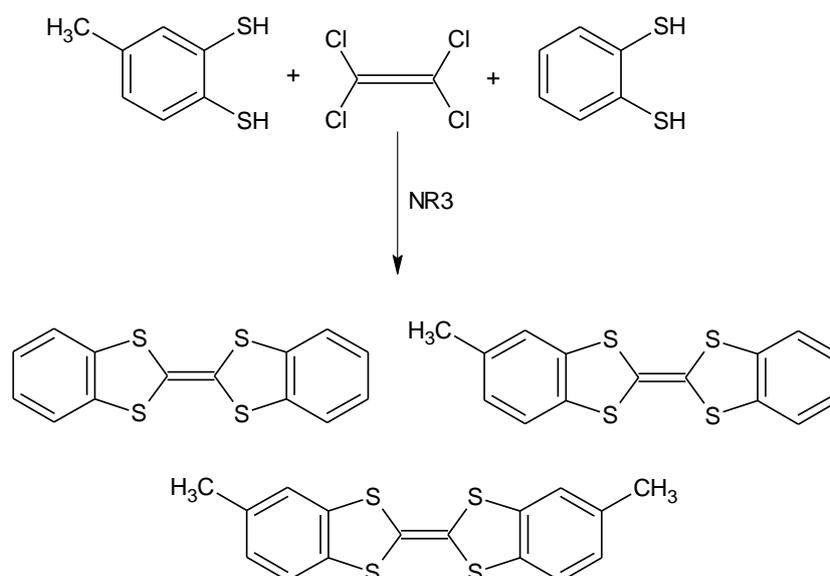
**Schéma 2.1** : Différentes stratégies d'accès aux tétrathiafulvalènes.

On note essentiellement trois possibilités :

- \* la condensation d'éthylènedithiolates sur le tétrachloroéthylène [équation (1)]
- \* la substitution du squelette tétrahétérofulvalène via une méallation [équation (2)].
- \* la formation d'une double liaison tétrahétérosubstituée par suite d'une réaction d'élimination [équation (3)].

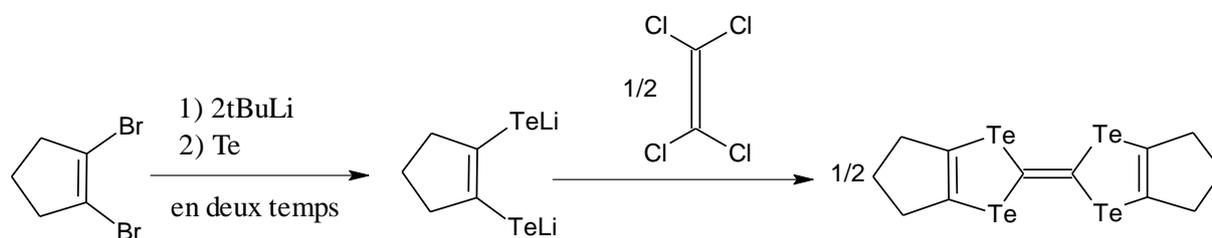
#### 2.4.2.1 Condensation d'éthylène dithiolates sur le tétrachloroéthylène

Cette stratégie (**Schéma 2.2**), qui à l'origine a été utilisée pour la synthèse de benzo-tétrathia-fulvalènes disymétriquement substitués, a vite montré ses limites [167].



**Schéma 2.2** : Condensation d'éthylène dithiolates sur le tétrachloroéthylène.

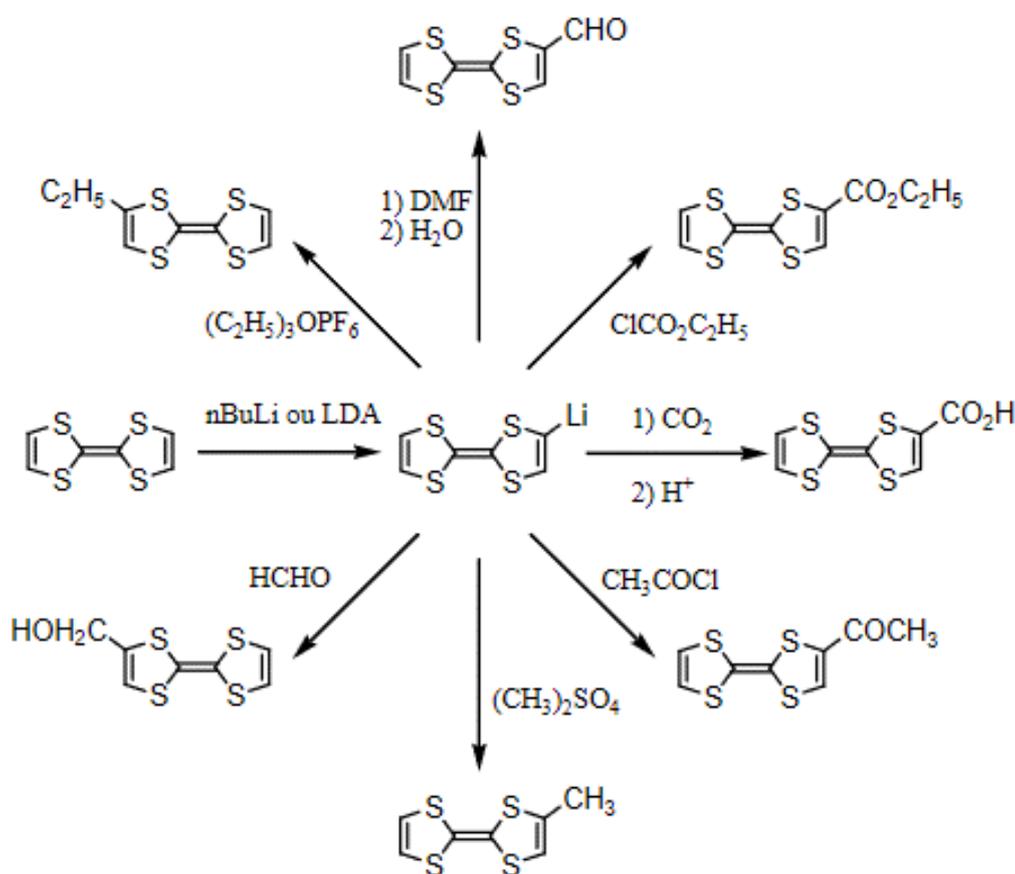
En effet, il a été noté que la synthèse du benzométhylbenzotétrathiafulvalène, par cette méthode, conduisait à un mélange contenant 15% de ce composé. Cette méthode a toutefois été utilisée avec succès dans la synthèse des dérivés tellurés comme le tétratellurafulvalène, l'hexaméthylènetétratellurafulvalène et le dibenzotétratellurafulvalène [168] (**Schéma 2.3**).



**Schéma 2.3** : Synthèse de dibenzotétratellurafulvalène.

#### 2.4.2.2 Métallation et substitution des tétrahétérofulvalènes

Cette méthode proposée par D. C. GREEN [169] passe par la préparation préalable du squelette TXF suivi de sa métallation à basse température. L'hétérocycle métallé est ensuite substitué comme le montre le (**Schéma 2.4**).



**Schéma 2.4** : Métallation et substitution des tétrahétérofulvalènes.

Des conditions opératoires strictes doivent être respectées. L'espèce monolithiée n'est stable qu'à une température avoisinant les  $-70^{\circ}\text{C}$ . Un excès de base et une élévation de la température permettent l'accès à des espèces plurilithiées et de là, à la substitution du TTF par des groupements hétéroalkylés -XR (X = S, Se et Te) [170].

### 2.4.2.3 Condensation de deux sels de dithiolium

Cette possibilité est illustrée par le (Schéma 2.5) ci-après

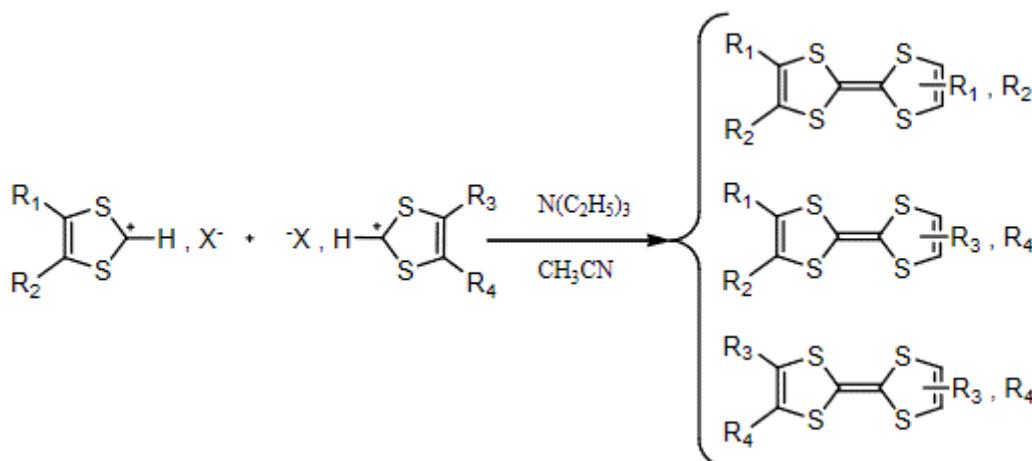


Schéma 2.5 : Condensation de deux sels de dithiolium.

Plusieurs produits ont pu être ainsi synthétisés. Citons le diméthyltétrathiafulvalène (DMTTF) isolé par F. Wudl [171] et le cyclohexyldiméthyltétrathiafulvalène (CHDMTTF) [172].

### 2.4.2.4 Condensation de type Wittig

Cette condensation est basée sur l'action de 1,3- dichalcogéno -2- phosphorane sur un sel de 1,3- dithiolium. Elle est illustrée dans le (Schéma 2.6) par l'exemple décrit par Cava et coll [173] qui ont été les premiers à proposer cette méthode de préparation de TTF asymétriques.

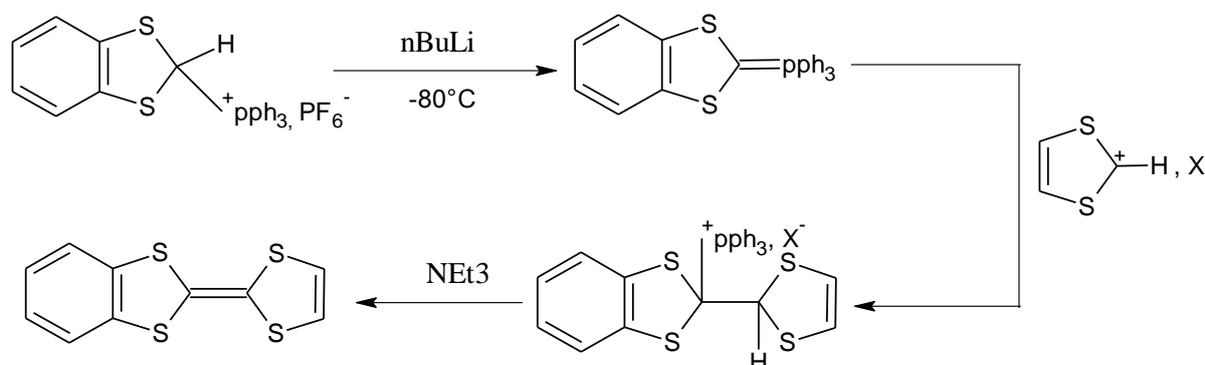
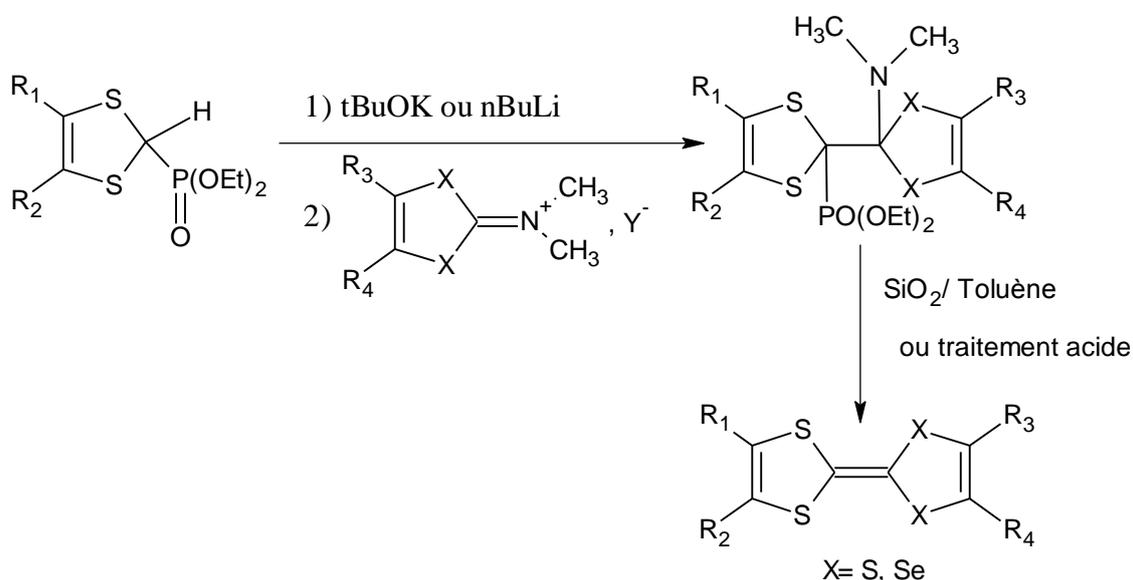


Schéma 2.6 : condensation du sel 1,3- dithiolium.

Cette méthode, très avantageuse par rapport aux précédentes, conduit majoritairement à l'espèce TTF asymétrique visée. Malheureusement des quantités variables des TTF symétriques l'accompagnent, du fait de la dégradation intrinsèque de l'ylure de phosphore d'une part et de l'auto association du sel de dithiolium dans le milieu basique d'autre part [174]. Cet inconvénient du manque de sélectivité de la réaction peut cependant être évité :

- D'une part, en utilisant un sel d'iminium dérivé du sel de dithiolium, ce qui supprime l'auto-condensation de ce dernier.
- D'autre part, en utilisant un 1,3- dichalcogénole -2- phosphonate qui empêche la dégradation intrinsèque observée en milieu basique avec le sel de phosphonium.

Cette réaction du type Wittig-Horner (**Schéma 2.7**) dans la synthèse sélective de TXF asymétrique a été mise, pour la première fois, en évidence par Lerstrup et coll [175].



**Schéma 2.7** : Synthèse de TXF par réaction du type Wittig-Horner.

La réaction du type Wittig a été reprise de façon efficace [176] en condensant l'ylure de phosphore sur un sel de 1,3- dichalcogénole -2- alkylsélénoxonium (ou thioxonium) comme l'illustre l'exemple du (**Schéma 2.8**).

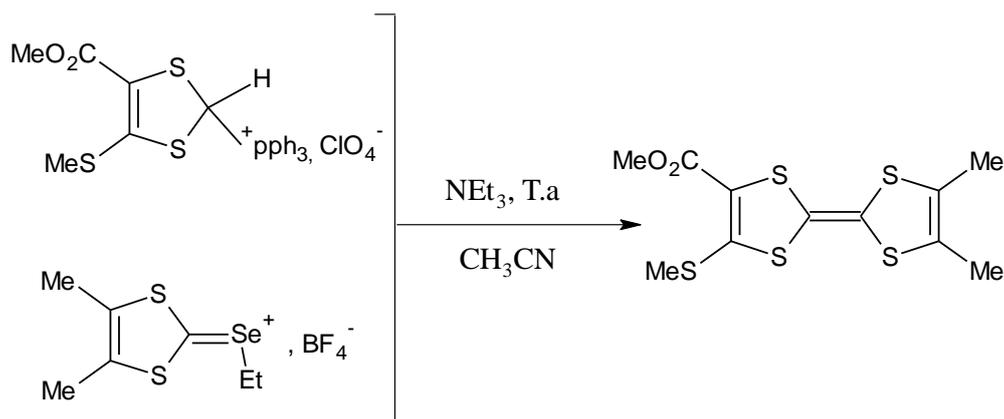


Schéma 2.8 : Condensation de l'ylure de phosphore.

### 2.4.3 Modifications structurales et développements des TTFs

Des développements importants concernant la synthèse et la fonctionnalisation du cœur TTF ont été réalisés afin de trouver de nouveaux donneurs avec leurs partenaires oxydants et d'augmenter la conductivité électrique au sein des dérivées de cette molécule [177]. Parmi les modifications apportées sur ce donneur, on peut citer :

#### a. Substitution des atomes de soufre par des atomes de sélénium ou tellure

L'introduction de chalcogènes à orbitales plus volumineuses, comme le sélénium ou le tellure permet d'accroître la dimensionnalité du matériau (bi ou tridimensionnels) [178], ce qui favorise l'augmentation de la conductivité. Comme par exemple la  $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$  subit une transition métal-isolant à 228K, son analogue sélénié (TMTSF) est supraconducteur ( $T_c=1.3\text{K}$ ) (Figure 2.23)[179].

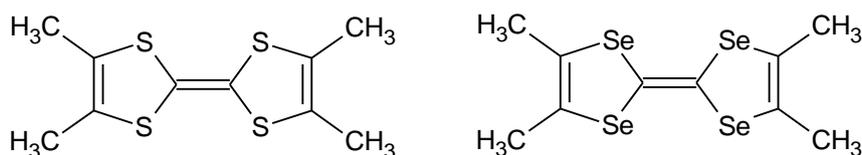


Figure 2.23 : Structures des TMTTF et TMTSF.

#### b. Multiplication des hétéroatomes dans le donneur

Les contacts intermoléculaires intra et intercolonne peuvent être augmentés, en utilisant des donneurs polysoufrés. La molécule BEDT-TTF (Figure 2.24) qui contient 8 atomes de soufre et qui est à l'origine de toute une série de matériaux bidimensionnels conducteurs ou supraconducteurs, est l'exemple le plus significatif [180].

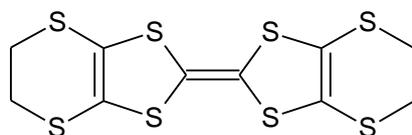
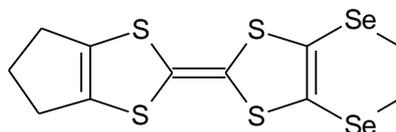


Figure 2.24 : Structure du BEDT-TTF.

### c. Introduction d'une dissymétrie dans le donneur

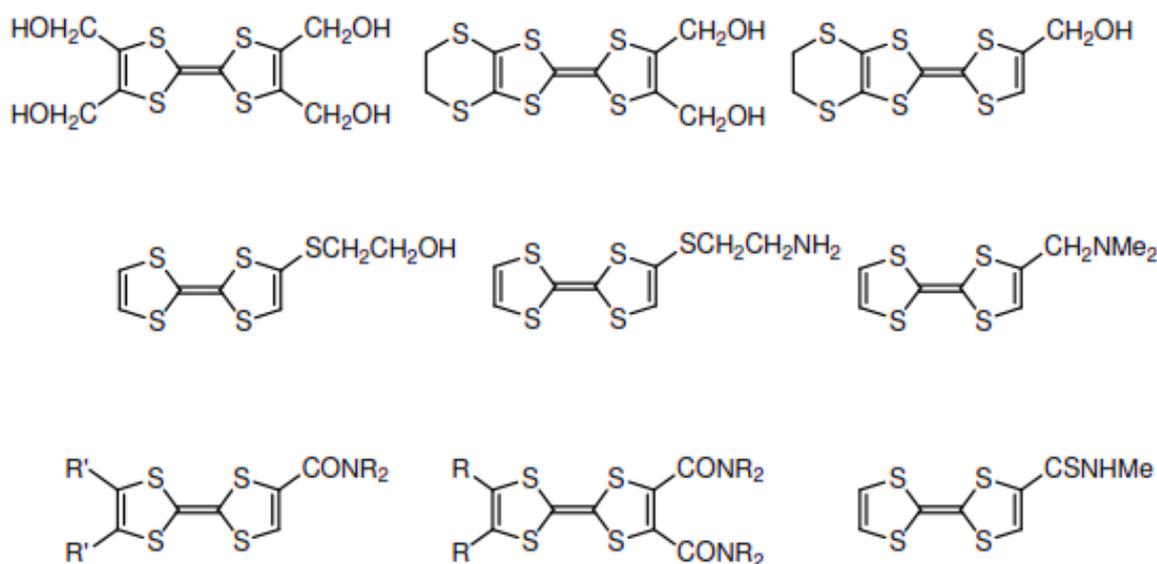
Les dérivés dissymétriquement substitués du TTF ont tendance à former des dimères centrosymétriques au sein du matériau ce qui favorise leur bidimensionnalité. Il résulte de ceci une stabilisation de l'état métallique de ces sels jusqu'aux plus basses températures. Par exemple la molécule TMES-TTF (**Figure 2.25**) [181].



**Figure 2.25** : Structure du TMES-TTF.

### d. Introduction des substituants fonctionnalisés sur le noyau TTF

Cette modification vise plus particulièrement à introduire sur le donneur- $\pi$  des groupes fonctionnels (**Figure 2.26**). Il s'agit essentiellement des dérivés hydroxylés ou aminés et des fonctions amides ou thioamides [182].



**Figure 2.26** : Structures des dérivés TTF fonctionnalisés.

### e. Introduction d'un système $\pi$ -conjugué entre les hétérocycles dithiole du TTF

Cette approche plus récente, consistant à remplacer la double liaison centrale du TTF par des systèmes conjugués plus étendus (**Figure 2.27**), fait actuellement l'objet d'une intense activité.

Parmi les modifications apportées dans cette direction, on trouve l'insertion, entre les deux unités hétérocycliques du TTF, de système vinylogue, de thiénylènevinylogue ou d'espaceurs rigidifiés dérivés du p-quinodiméthane [183].

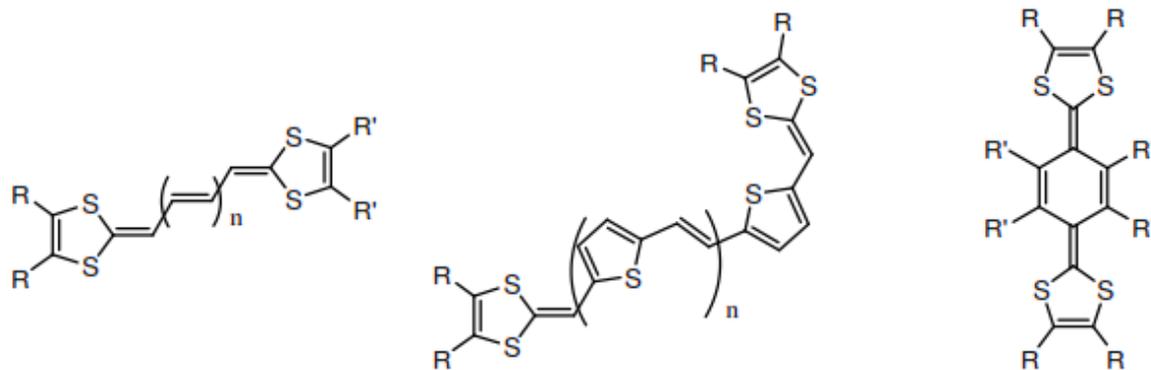


Figure 2.27 : Extension du système  $\pi$  conjugué des TTF.

#### f. Oligomérisation de TTF

Ces systèmes sont basés sur la condensation d'unités TTF et ont conduit à des matériaux bidimensionnels dont quelques-uns sont supraconducteurs.

##### - Les oligo-TTF monolien

Ce sont des donneurs constitués par l'association, via un lien espaceur, de deux ou plusieurs unités TTF (Figure 2.28). Le lien covalent E entre les deux unités TTF peut être un enchaînement saturé, insaturé, une fonction carbonyle, un système aromatique [184].

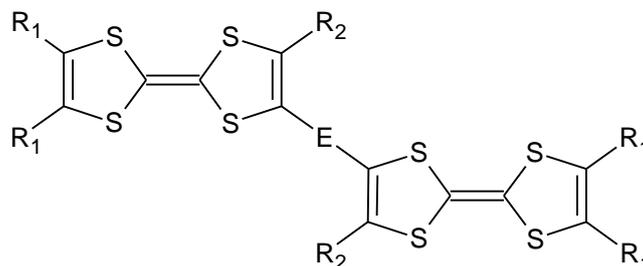


Figure 2.28 : Oligo-TTF monolien.

##### - Les oligo-TTF double lien conjugué

Ce sont des molécules liées les unes aux autres par un double lien espaceur, on les appelle TTF macrocycliques (Figure 2.29). Les seuls types décrits sont, à notre connaissance, les bi-TTF [185] et tri-TTF [186], dans ces molécules le cycle benzénique joue le rôle de pont conjugué entre les unités TTF.

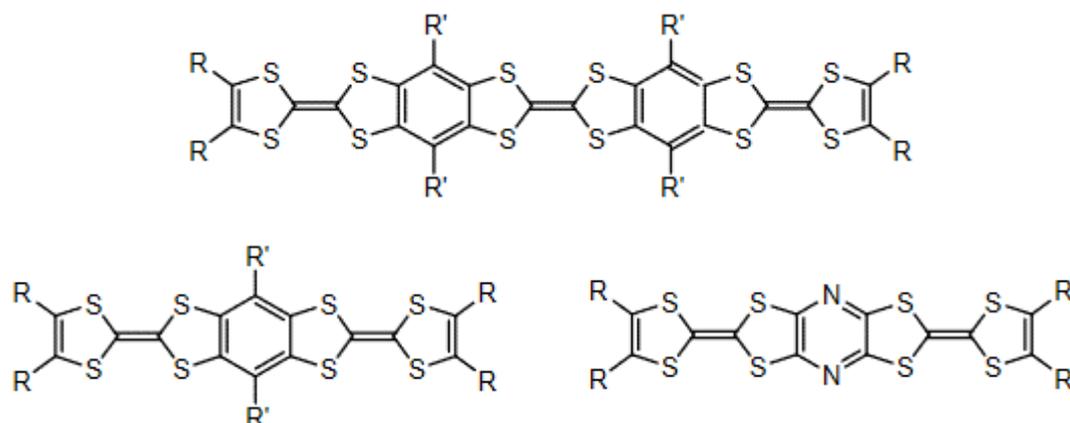


Figure 2.29 : bi-TTF condensé et tri-TTF condensé.

#### 2.4.4 Domaines d'application des TTFs

Le noyau de TTF et ses dérivés grâce à leurs propriétés, notamment leur stabilité et caractère redox réversible ont été appliqués comme étant : des matériaux conducteurs et supraconducteurs [187], des complexes avec le C60 [188], des polymères conducteurs [189], des films et fibres conductrices [190], des matériaux en optique non linéaire [191], des éponges cations [192], des aimants organiques ferromagnétiques [193], des transistors à effet de champ en électronique organique [194], des sondes pour des processus de reconnaissance moléculaire, des cristaux liquides [195], des dendrimères [196], et des commutateurs moléculaires rotaxanes et caténanes [197] (Figure 2.30).

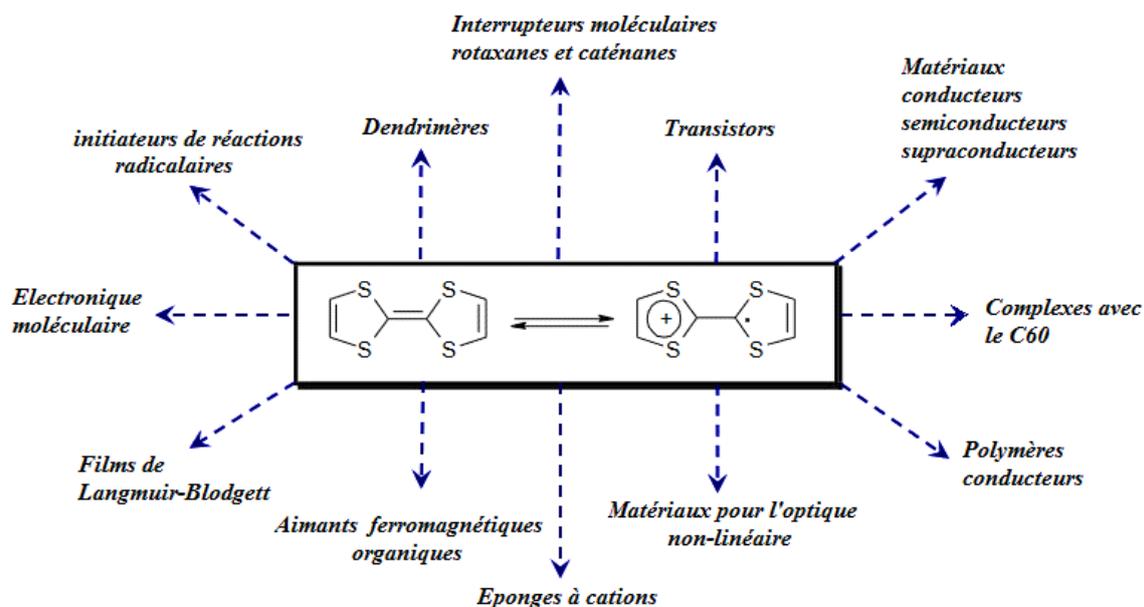


Figure 2.30 : Domaines d'application du TTF.

## 2.5 Les dithiadiazafulvalènes (DTDAFs) analogues aux (TTTAFs)

### 2.5.1 Présentation du motif

Les dithiadiazafulvalènes (DTDAFs) sont des analogues azotés des TTFs dans lesquels un atome de soufre de chaque moitié dithiole a été remplacé par un atome d'azote. Les DTDAFs, contrairement aux TTFs, ont été que très peu étudiés en tant que précurseurs de matériaux organiques.

En effet, leur excellent caractère donneur les rend très sensibles à toute trace d'oxydant et par conséquent beaucoup plus difficiles à manipuler. Afin de contourner cette difficulté, les chercheurs développent depuis quelques années plusieurs méthodes de synthèse et d'électrosynthèse sous atmosphère inerte donnant accès aux DTDAF [198].

Plusieurs sels par transfert de charge ont pu être obtenus sous atmosphère inerte en piégeant *in situ* le donneur ainsi formé avec divers accepteurs organiques ou inorganiques [199].

Les DTDAFs subissent des modifications conformationnelles très importantes entre leur état neutre et leur état dicationique. En effet, il a été montré dans le cas de l'hexaméthyl-DTDAF que les deux cycles thiazoles qui constituent ce donneur se positionnent perpendiculairement l'un par rapport à l'autre à l'état dicationique alors qu'à l'état neutre la molécule est quasiment plane.

Le domaine d'existence du cation radical ( $\Delta E$ ) situé entre le premier et le second potentiel d'oxydation de la molécule se trouve considérablement réduit. Il convient donc d'apporter quelques améliorations au DTDAF afin de renforcer la stabilité des espèces radicalaires responsables des propriétés physiques du matériau telles que la conduction électronique ou le magnétisme [200].

### 2.5.2 Méthode chimique de synthèse des DTDAFs

#### 2.5.2.1 Duplication des sels de thiazolium en milieu basique

La formation des DTDAFs par duplication des sels de thiazolium en présence de base fut mise en évidence pour la première fois en 1964 par Vorsanger [201] suite à des travaux analogues réalisés par Wanzlick [202] sur les sels d'imidazolium. La majorité des études réalisées dans ce domaine n'avaient pas pour but la synthèse du DTDAF proprement dite mais surtout la compréhension des réactions biochimiques telles que la décarboxylation de l'acide pyruvique en acétaldéhyde ou la biosynthèse des  $\alpha$ -cétols (**Schéma 2.9**). Ces réactions sont catalysées en milieu biologique par un sel de thiazolium : le pyrophosphate de thiamine.

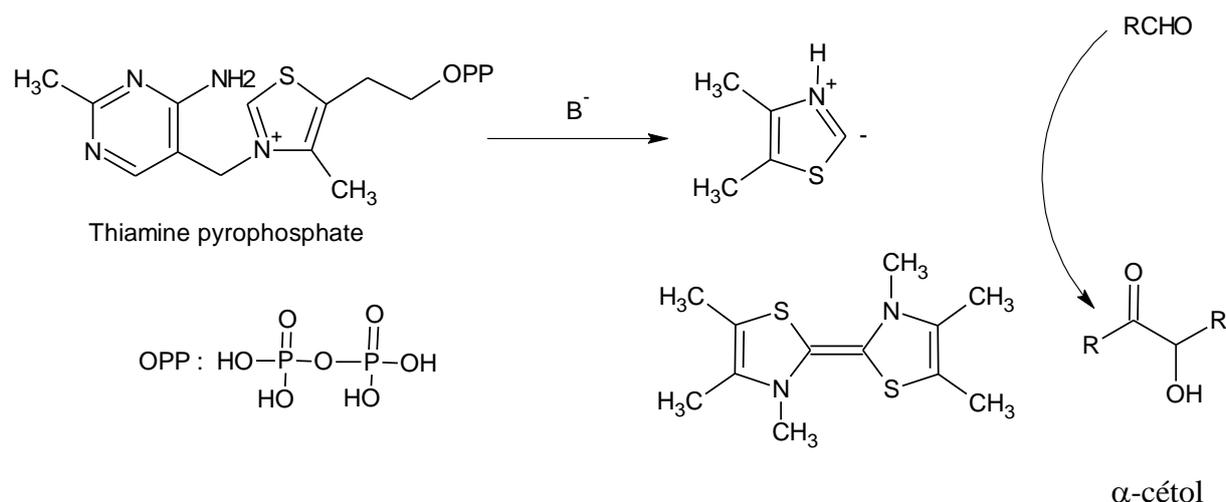


Schéma 2. 9 : Biosynthèse des  $\alpha$ -cétols.

### 2.5.2.2 Duplication des 2-nitrosimino-1,3-thiazolines

Kleiner [203] propose une méthode de synthèse originale donnant accès aux DTDAF. L'addition des dérivés du phosphore trivalent ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P(OEt)}_3$ ,  $\text{P(NMe}_2)_3$ ) aux 2-nitrosimino-benzothiazolines conduit avec de bons rendements (65-77%) aux bis (thiazoline-2-ylidènes) correspondants (Schéma 2.10).

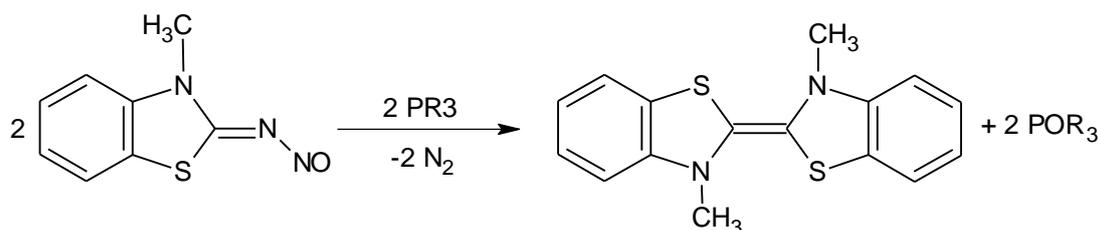


Schéma 2. 10 : Duplication des benzothiazolines.

### 2.5.2.3 Duplication des dérivés de l'étain

Jutszi et coll [204] ont observé la formation de DTDAF par action de chlorure d'acétyle ou de chlorométhylméthyléther sur le benzothiazoletriméthyl étain (Schéma 2.11).

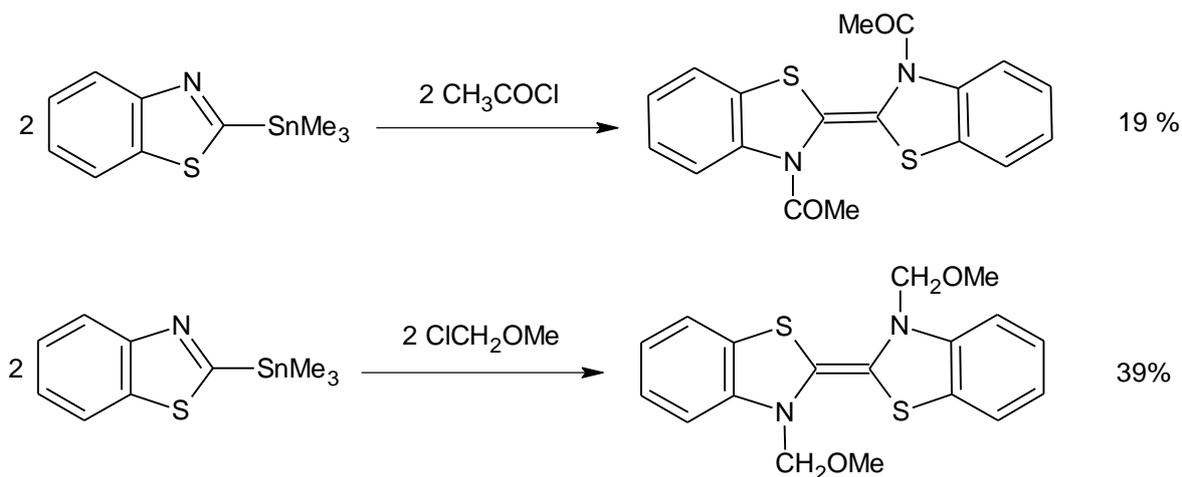


Schéma 2.11 : Duplication de benzothiazoletriméthyl étain.

### 2.5.2.3 Duplication des 1,3-thiazoline-2-sélones

Les travaux de Tormos et coll [205] ont montré qu'il est possible de synthétiser des DTDAF par couplage des 1,3-thiazoline-2-sélones en présence de triéthylphosphite sous atmosphère inerte. Cette méthode permet d'accéder à des DTDAF diversement substitués (Schéma 2.12).

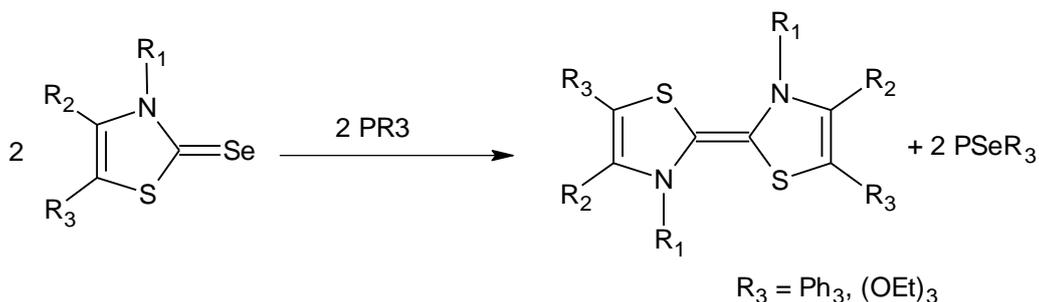


Schéma 2.12 : Duplication des thiazoline-2-sélones.

Suivant cette même voie de synthèse, le couplage intramoléculaire des bis (1,3-thiazoline-2-sélones) en présence de triéthylphosphite a permis de préparer des DTDAF N,N'-phénylène pontés (Schéma 2.13).

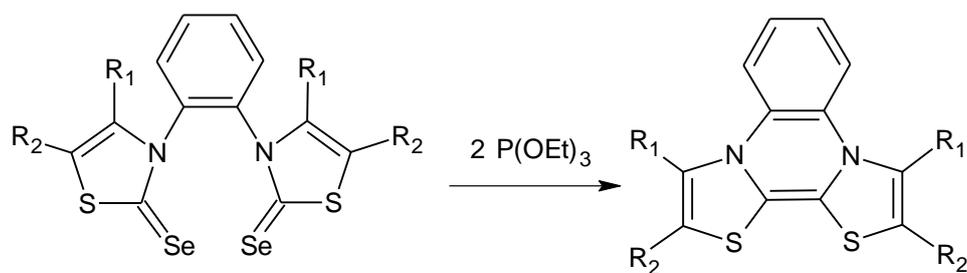


Schéma 2.13 : couplage de bis thiazoline-2-sélones.

### 2.5.2.4 Réduction chimique des dications DTDAF<sup>2+</sup>

Itoh et coll [206] ont préparé des dications DTDAF<sup>2+</sup> par méthylation des bis benzothiazoles. Ces dications ont ensuite été convertis efficacement en DTDAF correspondants par un mélange KOH-O<sub>2</sub> ou KOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Schéma 2.14).

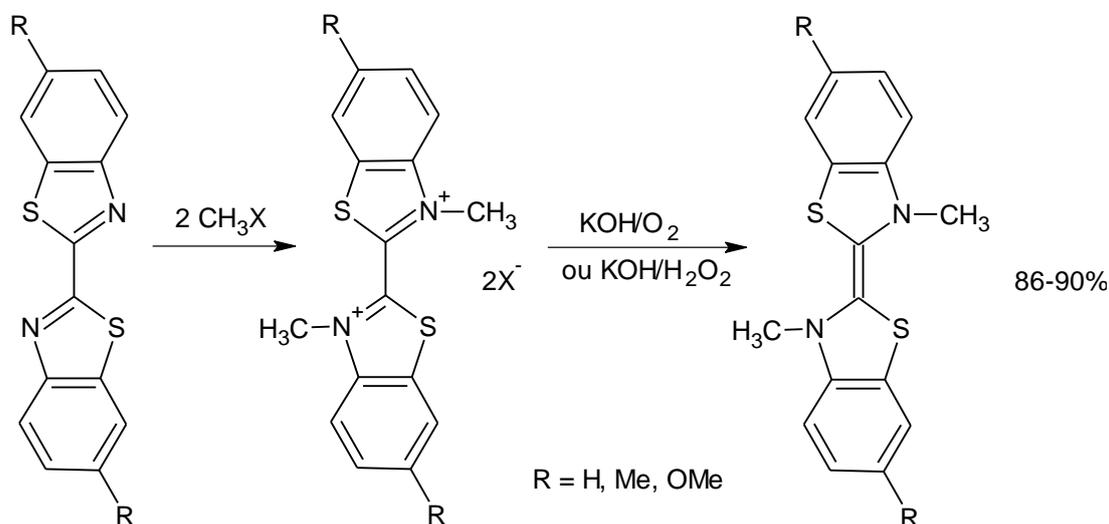


Schéma 2. 14 : Réduction des dications DTDAF<sup>2+</sup>.

### 2.5.3 Méthode électrochimique de synthèse des DTDAFs

Les DTDAFs sont comme les TTFs, des espèces électroactives qu'il est possible de les caractériser par électrochimie [207]. En effet, la voltammétrie cyclique fait apparaître un système redox de deux vagues monoélectroniques réversibles à des potentiels très peu anodiques correspondant à la formation du cation radical puis à celle du dication du DTDAF (Schéma 2.15).

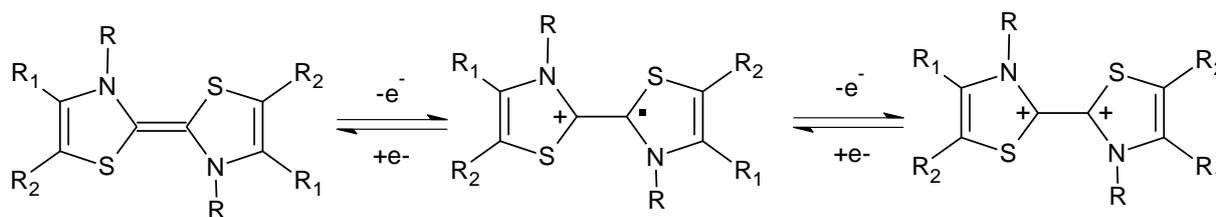


Schéma 2. 15 : électrosynthèse des dications DTDAF.

#### 2.5.3.1 Réduction électrochimique des dications DTDAF<sup>2+</sup>

Les dications DTDAF<sup>2+</sup> sont des espèces stables et isolables. Thummel et coll [208] ont déterminé les potentiels redox de plusieurs DTDAF N,N'-pontés en réduisant électrochimiquement leur dication DTDAF<sup>2+</sup> préparé par alkylation du bis-thiazole (Schéma 2.16).

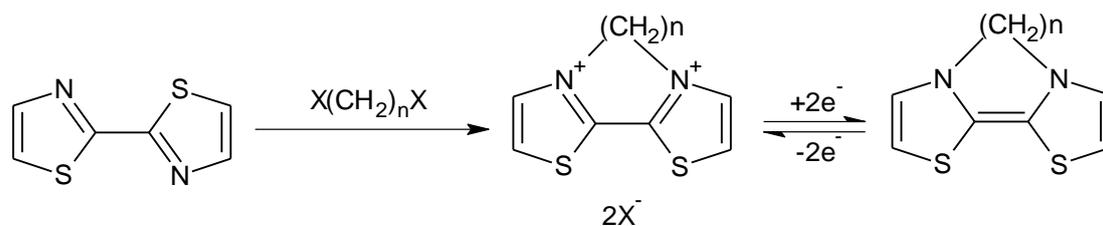


Schéma 2. 16 : Réduction électrochimique des dications DTDAF<sup>2+</sup>.

### 2.5.3.2 Réduction électrochimique des sels de 2-éthylthio-1,3-thiazolium.

L'électrochimie ne donne pas seulement accès aux potentiels redox des DTDAFs mais elle permet également de les synthétiser. Moses et Chambers ont décrit en 1974 une méthode d'électrosynthèse permettant de préparer des TTFs par réduction électrochimique des cations 2-éthylthio-1,3-dithiolium. Des chercheurs ont montré que cette méthode pouvait s'appliquer aux sels de 2-éthylthio-1,3-thiazolium pour générer des DTDAFs [209] (Schéma 2.17).

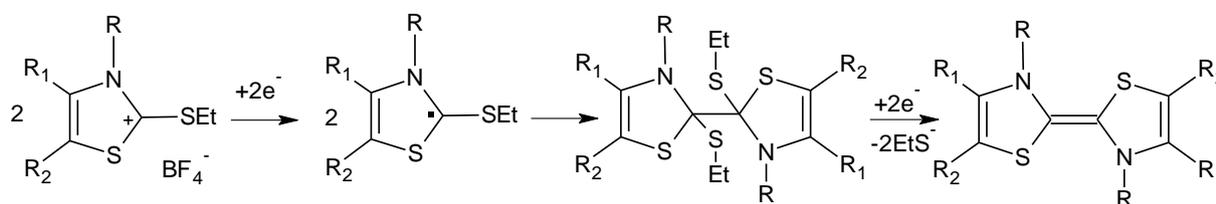


Schéma 2. 17 : Réduction électrochimique des sels de 2-éthylthio-1,3-thiazolium.

### 2.5.4 Stabilité des DTDAFs

L'excellent caractère donneur des DTDAFs rend ces composés très difficiles à manipuler à l'air. En effet, en présence de trace d'oxygène, ils conduisent à plusieurs produits d'oxydation dont la 1,2,5,8-dithiadiazécine-6,7-dione (a), ou les piroamides (b) (Schéma 2.18) [210]. La structure de plusieurs macrocycles 1,2,5,8-dithiadiazécine-6,7-diones a pu être caractérisée par diffraction des rayons X par l'équipe de Itoh et par celle de Murphy. Par ailleurs, il est intéressant de noter que des produits similaires ont été obtenus à partir de la forme dicationique du DTDAF [211].

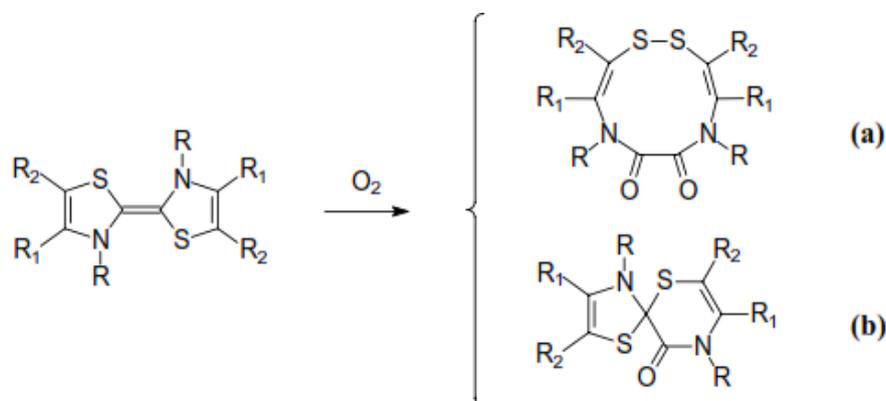
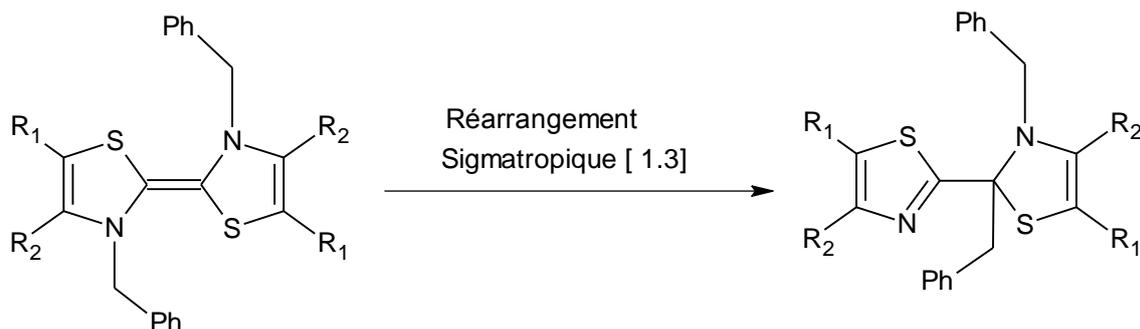


Schéma 2. 18 : Structure de la dithiadiazécine-dione (a) et les piroamides (b).

Seuls les DTDAF substitués par des groupements électroattracteurs ( $R_1, R_2 = \text{CO}_2\text{Et}, \text{CN}$ ) présentent une certaine stabilité à l'air et peuvent même être isolés sous forme microcristalline. Certains benzodithiadiazafulvalènes sont isolables mais leur durée de vie à l'air reste très limitée [212].

Lorsque les azotes sont porteurs d'un groupement benzylique (**Schéma 2.19**), les DTDAF subissent un réarrangement sigmatropique [1,3] aboutissant à la formation d'un composé beaucoup plus stable [213].

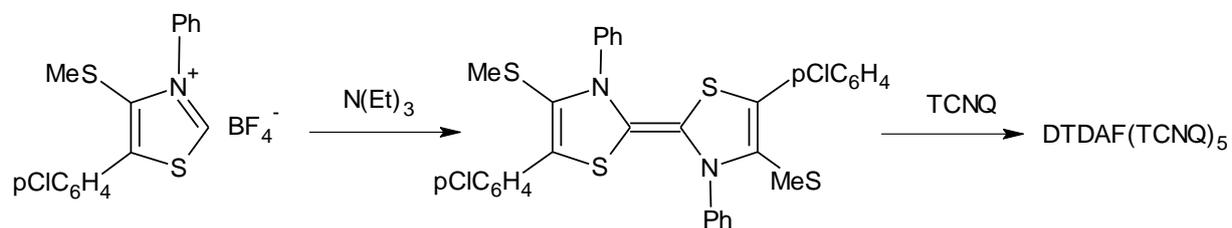


**Schéma 2.19** : Réarrangement sigmatropique des DTDAF.

### 2.5.5 Les matériaux organiques à base de DTDAF

Les premiers complexes par transfert de charge (CTC) incluant le donneur DTDAF font leur apparition en 1976, Seul le benzo-DTDAF présentant une relative stabilité est alors engagé dans la préparation des matériaux [214]. Les accepteurs opposés au DTDAF étaient principalement le TCNQ et ses dérivés substitués [215].

Le premier matériau cristallisé ayant fait l'objet d'une étude structurale est celui obtenu par le Dr. M.Bssaibis [216] Le donneur était généré par duplication en milieu basique du sel de thiazolium correspondant puis piégé *in situ* par une solution de TCNQ (**Schéma 2.20**).



**Schéma 2.20** : Complexation des DTDAF avec le TCNQ.

C'est ainsi que l'hexaméthyl-DTDAF a pu être synthétisé, sous atmosphère inerte, par couplage au triéthylphosphite de la N-méthyl-4,5-diméthyl-1,3-thiazoline-2-sélone. Ce DTDAF a été directement piégé *in situ* par l'accepteur TCNQ [217] (**Schéma 2.21**).

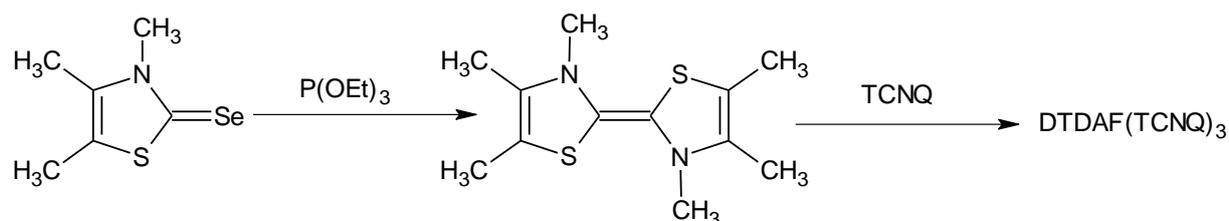


Schéma 2.21 : Couplage de la thiazoline-2-sénone par le triéthylphosphite.

Afin de contraindre le cœur DTDAF à rester plan à l'état oxydé, le Dr. Nathalie Bellec a également préparé des donneurs reliés en N,N' par un pont phénylène [218] (Schéma 2.22).

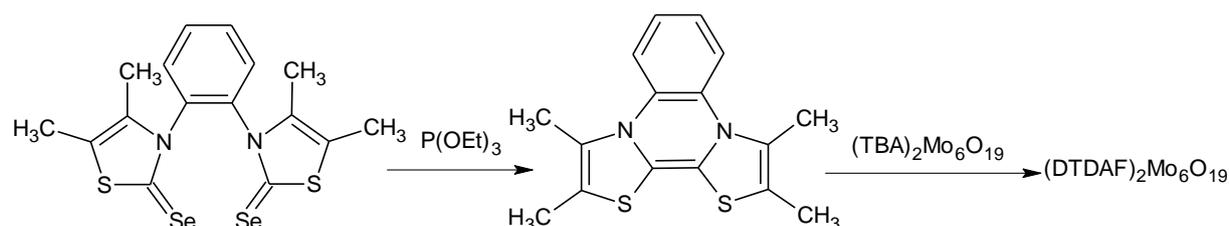


Schéma 2.22 : Complexation *in situ* du DTDAF avec le polyoxométallate.

### 2.5.6 Domaines d'application des DTDAFs

Les DTDAF ont été appliqués dans :

- la préparation des matériaux conducteurs [219].
- les interactions donneur-accepteur dans les complexes C60 avec des donneurs organiques planaires [220].
- l'optique non linéaire [221].
- l'électronique organique comme des transistors à effet de champ [222].

## 2.6 Conclusion

Les généralités présentées dans ce chapitre ont permis d'avoir une vision générale sur :

- L'électrochimie qui est une discipline scientifique s'intéressant aux relations entre la chimie et l'électricité.
- La méthode électrochimique que nous avons utilisée pour la réalisation de l'électrosynthèse des TTTAFs à savoir : La voltammétrie cyclique qui consiste à imposer un potentiel et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant. Les données sont ensuite tracées comme l'intensité (i) en fonction du potentiel (E) ce qui donne un voltamogramme qui comporte un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode.
- La classification des conducteurs organiques en trois grandes classes :

Les polymères conducteurs, les dérivés de fullerène et les matériaux cristallins qui sont subdivisés en complexes de transfert de charge (CTC) et sels d'ions radicaux.

- Les matériaux organiques conducteurs analogues au TTTAFs à savoir les tétrathiafulvalènes TTFs et les dithiadiazafulvalène DTDAFs.

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire les différentes voies de synthèse chimique effectuées pour aboutir aux différents précurseurs utilisés dans l'électrosynthèse des TTAFs.

### 3.2 Procédure générale de la synthèse chimique effectuée

Initialement, nous avons préparé les thioxothiazolidinones (**1a-c**), l'alkylidène-thioxothiazolidinone (**3c**) et les thiazolinethiones (**2a-c**), ainsi que les sels thiazolium (**3a-b**) correspondants.

Le couplage de ces composés conduit à la formation des thiazolydèthiothiazolidinones (**4a-b**) et d'alkylidèthiothiazolidèthiothiazolidinone (**4c**) qui sont ensuite convertis en sels sulfonates de thiazolidéniums (**5a-b**), sels chlorures de thiazolidéniums (**6a-b**), sel sulfonate d'alkylidèthiothiazolidénium (**5c**) et sel chlorure d'alkylidèthiothiazolidénium (**6c**) respectivement.

Les stratégies de synthèse appliquées pour la préparation de ces sels sont regroupées dans les deux schémas 1 et 2.

➤ Concernant le premier schéma (Schéma 3.1) :

- **Les thioxothiazolidinones (1a-b)** ont été synthétisées par cyclo-condensation d'acide chloroacétique avec un sel de dithiocarbamate d'ammonium (DTC) [223]. Les DTC ont été obtenus à partir des amines primaires suivantes : BnNH<sub>2</sub>, PhNH<sub>2</sub>, qui finalement avec CH<sub>3</sub>COOH conduisent à la formation des produits correspondants **1a** (cristaux beiges ; 68%) et **1b** (cristaux jaunes ; 59%) successivement.

- **Les thiazolinethiones 2a** (cristaux beiges ; 83,55%) et **2b** (cristaux beiges ; 61,55%) ont été obtenus par réaction entre la chloroacétone et les mêmes sels dithiocarbamates (DTC) précédents.

- Le traitement des thiazolinethiones obtenues avec de l'iodométhane en présence d'acétone conduit à la formation des sels thiazoliums **3a** (cristaux blancs ; 60,58%) et **3b** (cristaux beiges ; 53,64%).

- **Les mérocyanines 4a** (cristaux jaunes ; 84,21%) et **4b** (cristaux jaunes ; 81,53%) ont été obtenues selon deux méthodes :

➤ La première méthode était un couplage entre un hétérocycle neutre (thioxothiazolidinone **1a-b**) et un hétérocycle cationique (sels de thiazoliums **3a-b**) en

présence de la triéthylamine.

- La deuxième méthode était une réaction in situ entre les composés (**2a-b**) et les composés (**1a-b**) en présence de diméthyle sulfate et la triéthylamine.

Nous avons remarqué, qu'entre les deux méthodes, la seconde est plus simple et plus rapide.

- Ensuite, la réaction des mérocyanines préparées (**4a-b**) avec le méthyle p-toluènesulfonate (MPTS) en présence de l'acétone conduit à la formation des sels sulfonates de thiazolidéniums **5a** (cristaux bruns ; 78,96%) et **5b** (cristaux bruns ; 71,24%).

- La réaction des mêmes mérocyanines préparées (**4a-b**) avec du chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) en présence d'acétonitrile et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) conduit à la formation des sels chlorures de thiazolidéniums **6a** (cristaux beiges ; 68,20%) et **6b** (cristaux beiges ; 75,92%).

- Concernant le second schéma (Schéma 3.2) :

- **La thioxothiazolidinone 1c** (liquide huileux brun ; 62%) a été obtenue à partir de l'amine primaire  $\text{PrNH}_2$  par la méthode précédemment citée.

- **L'alkylidènthioxothiazolidinone 3c** (cristaux orange ; 59%) a été obtenue par la réaction du composé **1c** (ayant un méthylène actif en position 5) avec de l'acétone en présence d'hydroxyde d'ammonium utilisé comme catalyseur et un chauffage au reflux pendant 20h, selon la condensation de Knoevenagel [224].

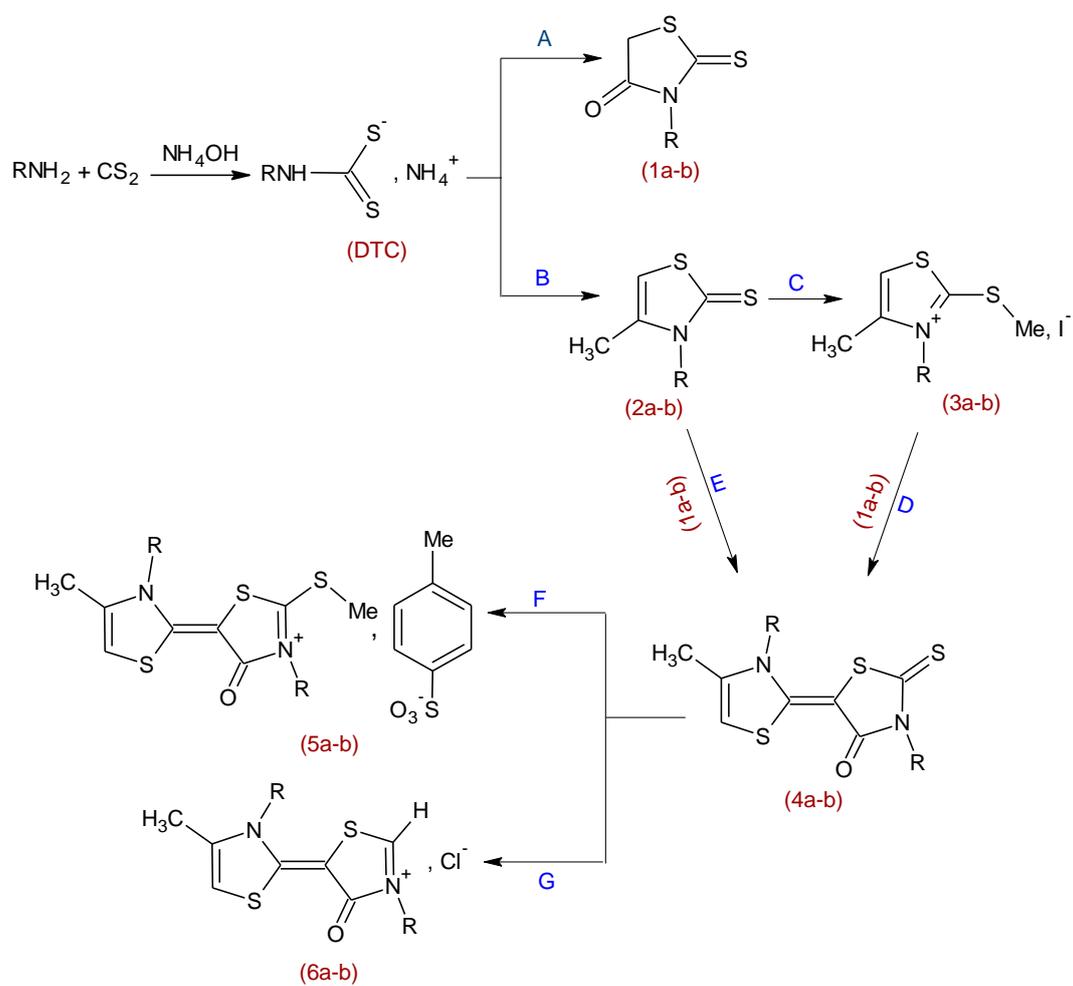
- **La thiazolinethione 2c** (cristaux beiges ; 76,52%) a été obtenue par la même méthode citée précédemment.

- **La mérocarbocyanine 4c** (cristaux violets ; 87,32%) a été obtenue par une réaction in situ entre les composés **3c** et **2c** en présence du diméthyle sulfate et de la triéthylamine.

- **Le sel sulfonate d'alkylidènthiazolidénium 5c** (Cristaux bruns ; 84,53%) a été obtenu par réaction du composé **4c** avec du MPTS en présence du DMF et de l'acétone.

- Le traitement du composé **4c** avec un mélange de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) en présence d'acétonitrile, conduit à la formation du **sel chlorure d'alkylidènthiazolidénium 6c** (cristaux beiges ; 85,22%) avec précipitation de  $\text{BaSO}_4$  qui a été éliminé par filtration sur célite. La méthode utilisée pour générer le sel chlorure **6c** a été

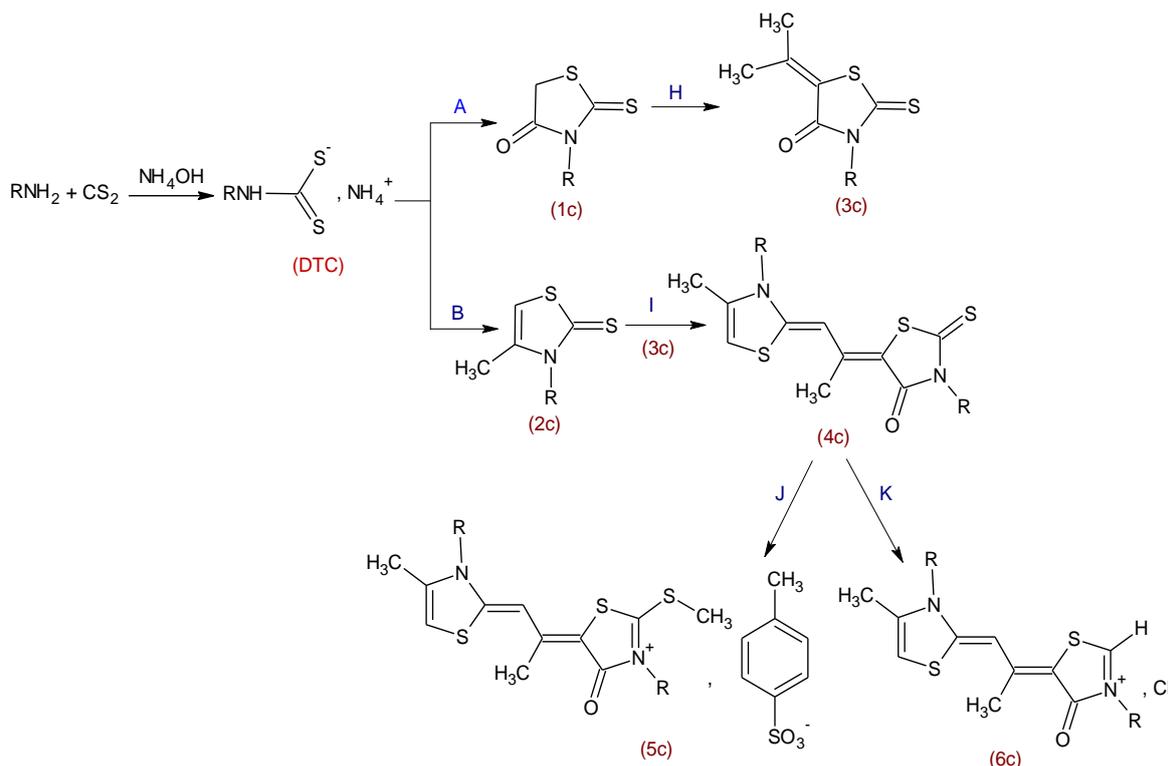
inspirée des travaux de Iorcy [225] et Tagaki [226].



A:  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ; B:  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ ; C:  $\text{CH}_3\text{I}$ ; D:  $\text{Et}_3\text{N}$ ; E:  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ;

F: MPTS; G:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (a, R= Bn ; b, R= Ph).

**Schéma 3.1** : Procédure de synthèse des sels sulfonates de thiazolidéniums (**5a-b**) et des sels chlorures de thiazolidéniums (**6a-b**).



**A:**  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ ; **B:**  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ ; **H:**  $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$ ; **I:**  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ;  
**J:** MPTS, DMF; **K:**  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (c, R= Pr).

**Schéma 3.2 :** Procédure de synthèse du sel sulfonate d'alkylidènthiazolidénium (**5c**) et sel chlorure d'alkylidènthiazolidénium (**6c**).

### 3.3 Partie expérimentale

#### 3.3.1 Techniques d'analyse

Au cours de ce travail, la caractérisation de nos produits a été effectuée au sein du laboratoire de chimie organique à l'Université d'Alicante (Espagne) et au sein du laboratoire de la centrale de la sûreté d'Oran. Les appareils suivants ont été utilisés :

##### a. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés sur le spectromètre Bruker Avance 400 (400 MHz pour  $\text{H}^1$  et 101 MHz pour  $\text{C}^{13}$ ), en utilisant  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  comme solvant deutérié. Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en échelle  $\delta$ , en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz).

Les abréviations suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux :

**S** singulet, **d** doublet, **t** triplet, **q** quadruplet, **m** multiplet, **dd** doublet de doublet.

**b. Spectrométrie de masse (SM)**

Les spectres de masse ont été enregistrés sur le spectromètre de masse GCMS\QP à 70 ev.

**c. Spectrométrie infra-rouge (IR)**

La spectroscopie infrarouge (IR) a été enregistrée à l'aide de pastilles de KBr, dans un spectrophotomètre à transformée de Fourier JASCO FT/IR entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**d. Points de fusion**

Les points de fusion ont été déterminés sur un appareil à point de fusion avec microscope (CY802F).

**e. Chromatographie**

Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium.

**3.3.2 Synthèse des thioxothiazolidinones (Rhodanines 1a-c)**

Sous agitation magnétique à 0°C, dans un ballon à fond rond de 250 ml, 0,1 mole d'amine primaire ( $\text{RNH}_2$ ), 0,18 mole (20 ml) d'hydroxyde d'ammonium concentré ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), ont été mélangées pendant 15 minutes. Ensuite, 0,1 mole (7 ml) de disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ) ont été ajoutée goutte à goutte au mélange. Après 2 heures d'agitation, le sel de dithiocarbamate (DTC) formé a été filtré puis lavé plusieurs fois à l'éther diéthylique ou récupéré à l'aide d'une ampoule à décanter s'il s'agit d'un liquide. Le DTC préparé a été dissous dans 150 ml d'eau puis, 0,11 mole (10,6 g) d'acide chloroacétique ont été ajoutés en deux portions, sous agitation magnétique pendant 2 h à 0 °C. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé dans un bain-marie entre 60 et 70 °C pendant 3h. Après refroidissement à température ambiante, le précipité a été séparé par décantation pour donner des thioxothiazolidinones (**1a-b**) sous forme de cristaux et du thioxothiazolidinone (**1c**) sous forme liquide.

**NB :**

- Pour le composé **1a** l'amine primaire utilisée étant la Benzylamine.
- Pour le composé **1b** l'amine primaire utilisée étant l'aniline.
- Pour le composé **1c** l'amine primaire utilisée étant la Propylamine.

### 3.3.2.1 Synthèse de la thioxothiazolidinone (1a)

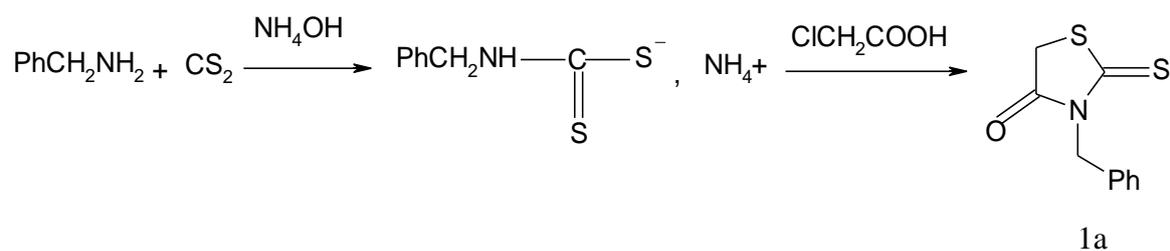


Schéma 3.3 : Synthèse de la thioxothiazolidinone (1a).

#### 1a: 3-benzyl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one

**Aspect:** Cristaux beiges

**Rdt :** 68%

**Tf :** 74°C

**Rf :** 0.80 (EtOAc/MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 3086.9 (C-H arom), 2963.6 (C-H aliph), 1698.9 (C=O), 1582.8, 1452.2 (C=C arom), 1164.5 (C=S).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.52 – 7.41 (m, 1H), 7.38 – 7.26 (m, 2H), 5.20 (s, 1H), 3.97 (s, 1H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  201.08 (–C=S), 173.87 (–C=O), 134.69 (C, Ar), 129.06 (CH, Ar), 128.91 (CH, Ar), 128.58 (CH, Ar), 128.41 (CH, Ar), 128.21 (CH, Ar), 127.56 (CH, Ar), 47.61 (H<sub>2</sub>C–N), 35.42 (–S–CH<sub>2</sub>).

**Spectre de masse, m/z:** 223.1.

### 3.3.2.2 Synthèse de la thioxothiazolidinone (1b)

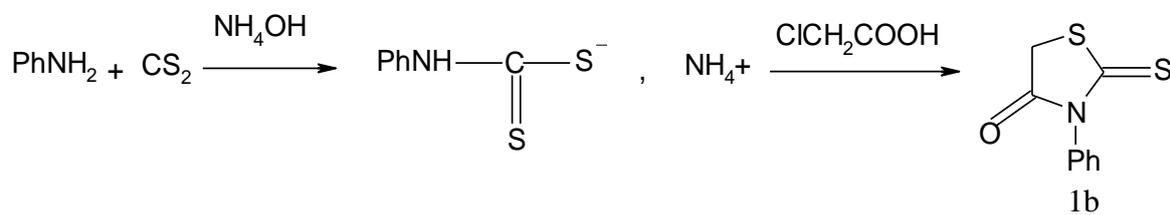


Schéma 3.4 : Synthèse de la thioxothiazolidinone (1b).

#### 1b: 3-phényl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one

**Aspect:** Cristaux jaunes clairs

**Rdt :** 59 %

**Tf :** 115 °C

**Rf :** 0,35 (EtOAc/MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu\text{cm}^{-1}$ ):** 3086.9 (C-H arom), 2964,3 (C-H aliph), 1731.5 (C=O), 1582.5-1452.4 (C=C arom), 1165.7 (C=S).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  8.11 (s, 1H), 7.77 – 7.52 (m, 1H), 7.51 – 7.34 (m, 4H), 7.34 – 7.11 (m, 3H), 4.85 (s, 1H), 4.20 (s, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  201.26 (–C=S), 173.52 (–C=O), 137.12 (C, Ar), 130.18 (CH, Ar), 129.79 (CH, Ar), 129.65 (CH, Ar), 129.57 (CH, Ar), 128.36 (CH, Ar), 127.68 (CH, Ar), 36.45(–S–CH<sub>2</sub>).

**Spectre de masse, m/z:** 209.0.

### 3.3.2.3 Synthèse de la thioxothiazolidinone (1c)

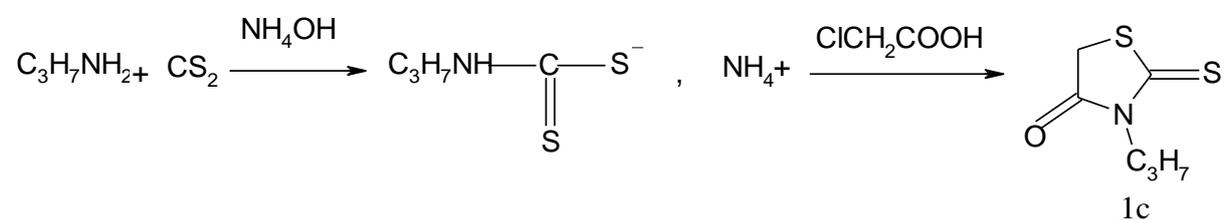


Schéma 3.5 : Synthèse de la thioxothiazolidinone (1c).

#### **1c: 3-propyl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one**

**Aspect :** Liquide huileux marron

**Rdt :** 59%

**R<sub>f</sub> :** 0,78 (EtOAc/MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu\text{ cm}^{-1}$ ):** 2966,5 (C-H aliph), 1736,1 (C=O), 1187,7 (C=S), 1088,4 (C-N).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  4.37 (s, 1H), 3.79 (d, 1H), 1.58 (m, 1H), 0.86 (t, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  198.32 (–C=S), 169.81(–C=O), 46.27 (N–CH<sub>2</sub>), 36.75(–S–C–), 21.54 (H<sub>2</sub>C–C–), 11.28 (CH<sub>3</sub>).

**Spectre de masse, m/z:** 215.1.

### 3.3.3 Synthèse de l'alkylidènthioxothiazolidinone (3c)

Un mélange eau / acétone a été ajouté au composé (1c) sous agitation puis chauffé à 50°C. Après refroidissement à température ambiante, le mélange est laissé au repos pendant 48 heures pour obtenir l'alkylidènthioxothiazolidinone (alkylidènerhodanine 3c) sous forme de cristaux orange.

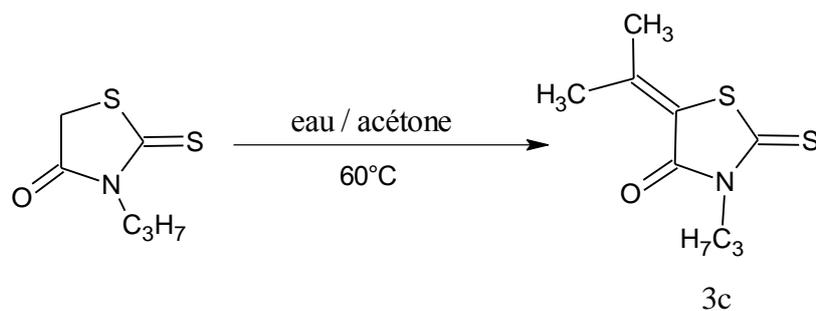


Schéma 3.6 : Préparation de l'alkylidènerhodanine (3c).

**3c:** 5-(Propan-2-ylidene)-3-propyl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one

Aspect : Cristaux orange

Rdt : 59%

Tf : 33°C

R<sub>f</sub> : 0.81 (EtOAc/MeOH 6:4).

IR (KBr,  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ ): 3084,32 (C-H aliph), 1783,15 (C=O), 1635,93(C=C), 1157,40 (C=S).

RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  4.01 (d, 1H), 2.45 (s, 1H), 2.02 (s, 1H), 1.75 – 1.65 (m, 1H), 0.95 (t, 1H).

RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ 192.99 (–C=S), 165.37(–C=O), 149.76 (–C=C–S–), 120.99 (=C–S–), 45.84 (N–CH<sub>2</sub>), 21.70 (H<sub>2</sub>C–C–), 20.35 (H<sub>3</sub>C–C=C), 11.26 (CH<sub>3</sub>).

Spectre de masse, m/z: 215.1.

### 3.3.4 Synthèse des thiazolinethiones (2a-c)

Dans un ballon à fond rond de 250 ml, 0,18 mole d'hydroxyde d'ammonium concentré ont été mélangée avec 0,1 mole d'une amine primaire (RNH<sub>2</sub>) sous agitation magnétique à 0°C. Au bout de 15 minutes, 0,1 mole de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) a été ajoutée goutte à goutte au mélange et l'agitation a été maintenue pendant 2 heures. Le sel de dithiocarbamate DTC formé est filtré puis lavé plusieurs fois à l'éther diéthylique ou récupéré à l'aide d'une ampoule à décanter s'il s'agit d'un liquide. Le DTC préparé a été dissous dans 200 ml d'eau. 0,15 mole de chloroacétone a été ajoutée en deux fois. Le pH doit être acide (2 à 3). Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé dans un bain-marie à 60-70°C pendant 2 h. Le précipité a été séparé par filtration et recristallisé dans l'éthanol.

### 3.3.4.1 Synthèse de la thiazolinethione (2a)

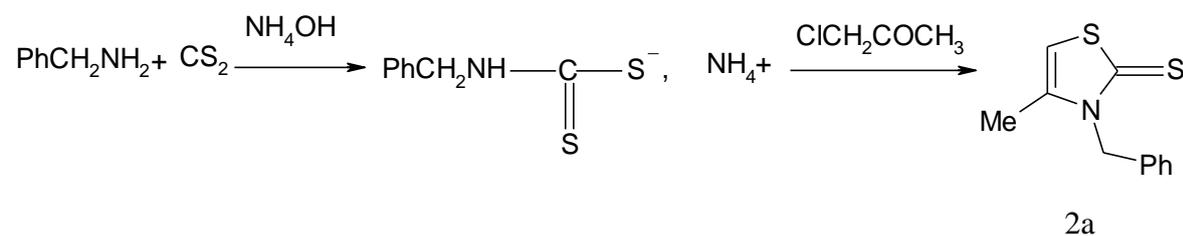


Schéma 3.7 : Synthèse de la thiazolinethione (2a).

#### 2a: 3-Benzyl-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione

*Aspect* : Cristaux beiges

*Rdt* : 83.55%

*Tf* : 91°C

*Rf* : 0.76 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /MeOH 6:4)

**IR (KBr,  $\nu\text{cm}^{-1}$ ):** 3075,1 (C-H arom), 2956,6 (C-H aliph), 1635,0 (C=C aliph), 1488,6-1404,6 (C=C arom), 1166,4 (C=S).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.39 – 7.26 (m, 2H), 7.24 – 7.16 (m, 1H), 6.28 (d, 1H), 5.53 (s, 1H), 2.15 (d, 1H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  189.26 (–C=S), 140.13 (N–C=C), 134.84 (C, Ar), 128.91 (CH, Ar), 127.85 (CH, Ar), 126.64 (CH, Ar), 106.17 (S–HC=C), 50.11 (H<sub>2</sub>C–N), 15.60 (CH<sub>3</sub>).

**Spectre de masse, m/z:** 221.1.

### 3.3.4.2 Synthèse de la thiazolinethione (2b)

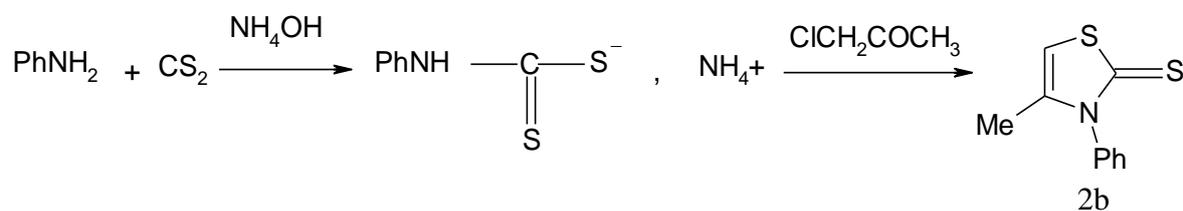


Schéma 3.8 : Synthèse de la thiazolinethione (2b).

#### 2b: 4-Methyl-3-phenyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione

*Aspect*: Cristaux beiges

*Rdt* : 61.55%

*Tf* : 124°C

*Rf* : 0.82 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu\text{cm}^{-1}$ ):** 3097,5 (C-H arom), 2957,2 (C-H aliph), 1635,1 (C=C aliph), 1486,4 (C=C arom), 1225,6 (C=S).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  7.65 – 7.48 (m, 1H), 7.29 – 7.19 (m, 1H), 6.36 (q, 1H), 1.96 (d, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  190.17 (-C=S), 140.19 (N-C=C), 137.79 (C, Ar), 129.97 (CH, Ar), 129.70 (CH, Ar), 128.16 (CH, Ar), 106.42 (S-HC=C), 16.19 ( $\text{CH}_3$ ).

**Spectre de masse, m/z:** 206.1.

### 3.3.4.3 Synthèse de la thiazolinethione (2c)

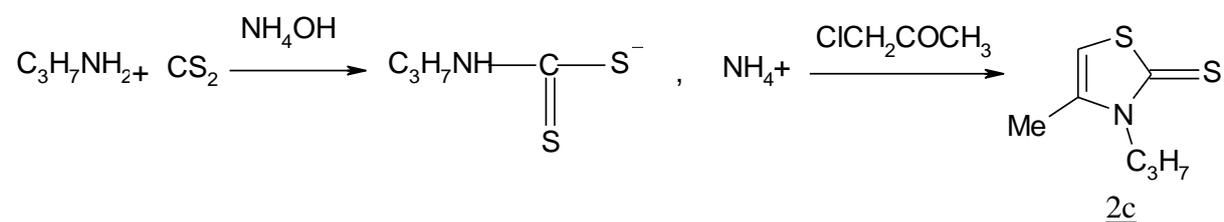


Schéma 3.9 : Synthèse de la thiazolinethione (2c).

#### 2c: 4-Methyl-3-propyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione

**Aspect :** Cristaux beige

**Rdt :** 76,52%

**Tf :** 83°C

**R<sub>f</sub> :** 0,65 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu\text{cm}^{-1}$ ):** 3093,9 (C-H arom), 2944,9 (C-H aliph), 1634,5 (C=C aliph), 1226,8 (C=S).

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  6.26 (d, 1H), 4.16 – 4.06 (m, 1H), 2.29 (d, 1H), 1.86 – 1.71 (m, 1H), 0.99 (t, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  187.85 (-C=S), 139.59 (N-C=C), 106.31 (S-HC=C), 48.77 ( $\text{H}_2\text{C-N}$ ), 20.98 ( $\text{CH}_2$ ), 15.43 ( $\text{CH}_3$ ), 11.21 ( $\text{CH}_3$ ).

**Spectre de masse, m/z:** 173,1.

### 3.3.5 Synthèse des sels de thiazoliums (3a-b)

Dans un ballon contenant 100 ml d'acétone, 5 mmoles de thiazolinethione ont été mélangées avec 15 mmoles d'iodure de méthyle (MeI). Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures. Le sel obtenu est filtré puis lavé à l'acétone.

### 3.3.5.1 Synthèse du sel thiazolium (3a)

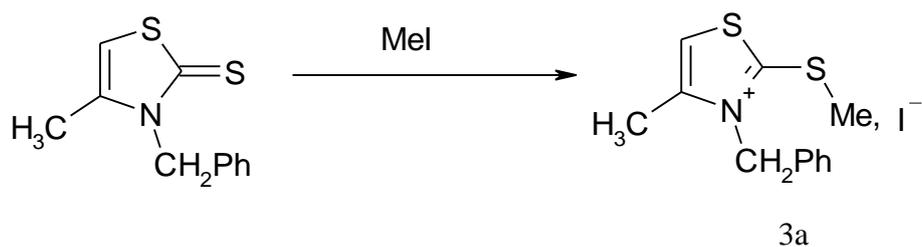


Schéma 3.10 : Synthèse du sel thiazolium (3a).

#### 3a: 3-Benzyl-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-3-ium iodide

*Aspect* : Cristaux blancs

*Rdt*: 60.58%

*Tf*: 139°C

*R<sub>f</sub>*: 0.71 (H<sub>2</sub>O).

*IR (KBr,  $\nu_{cm^{-1}}$ )*: 3026,7(C-H arom), 2949,1(C-H aliph), 1634,8(C=C aliph), 1491,2-1405,8 (C=C arom), 1077 (C-S).

*RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO)*:  $\delta$  7.93 (s, 1H), 7.45 – 7.33 (m, 9H), 7.27 – 7.09 (m, 5H), 5.61 (s, 5H), 2.99 (s, 7H), 2.53 – 2.50 (m, 4H), 2.45 (d, 7H).

*RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO)*:  $\delta$  177.16 (–C=S), 146.61 (N–C=C), 132.61 (C, Ar), 129.63 (CH, Ar), 129.00 (CH, Ar), 127.13 (CH, Ar), 118.24 (S–HC=C), 53.49 (H<sub>2</sub>C–N), 18.54 (–S–CH<sub>3</sub>), 14.36 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.5.2 Préparation du sel thiazolium (3b)

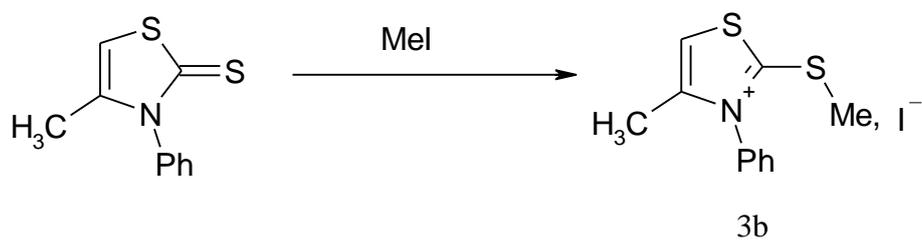


Schéma 3.11 : Préparation du sel thiazolium (3b).

#### 3b: 4-Methyl-2-(methylsulfanyl)-3-phenyl-1,3-thiazol-3-ium iodide

*Aspect* : Cristaux beige

*Rdt* : 53.64 %

*Tf*: 132°C

$R_f$ : 0.78. (H<sub>2</sub>O).

**IR (KBr,  $\nu_{cm^{-1}}$ ):** 3095,6(C-H arom), 2944,8 (C-H aliph), 1634,0 (C=C aliph), 1484,1 (C=C arom), 1077 (C-S).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO):**  $\delta$  7.99 (d, 1H), 7.82 – 7.63 (m, 5H), 3.74 (s, 1H), 2.91 (s, 3H), 2.16 (d, 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO):**  $\delta$  179.02 (–C=S), 146.36 (N–C=C), 135.19 (C, Ar), 132.43 (CH, Ar), 131.28 (CH, Ar), 127.35 (CH, Ar), 117.73 (S–HC=C), 18.30 (–S–CH<sub>3</sub>), 14.60 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.6 Synthèse des mérocyanines (4a-b) et de la mérocarbocyanine (4c)

La synthèse a été effectuée selon deux méthodes:

- 1<sup>ère</sup> méthode

Dans un ballon contenant 20 ml d'acétone et sous agitation magnétique, on ajoute 10 mmol de sel de thiazolium (**3a-b**) avec 10 mmol de rhodanine (**1a-b**) ou d'arylidènerhodanine (**3c**) et 2 ml de triéthylamine (Et<sub>3</sub>N). Après 24 heures d'agitation à température ambiante ou 1h au reflux, le précipité est séparé par filtration et recristallisé dans un mélange EtOH/DMF.

- 2<sup>ème</sup> méthode

Dans un ballon contenant 20 ml d'acétonitrile et sous agitation magnétique, on ajoute 10 mmoles de thiazolinethione (**2a-c**) avec 15 mmoles de sulfate de diméthyle. Après 1h au reflux, 10 mmoles de rhodanine (**1a-b**) ou d'arylidènerhodanine (**3c**) et 2 ml de triéthylamine sont rajoutés. On remarque la formation immédiate d'un solide. La réaction est laissée 2h au reflux jusqu'à libération de CH<sub>3</sub>SH. Le solide résultant est filtré et recristallisé dans un mélange (EtOH/DMF).

Le composé **4a** est obtenu à partir de **3a** et **1a**, le composé **4b** est obtenu à partir de **3b** et **1b**, le composé **4c** est obtenu à partir de **2c** et **3c**.

### 3.3.6.1 Synthèse de la mérocyanine (4a)

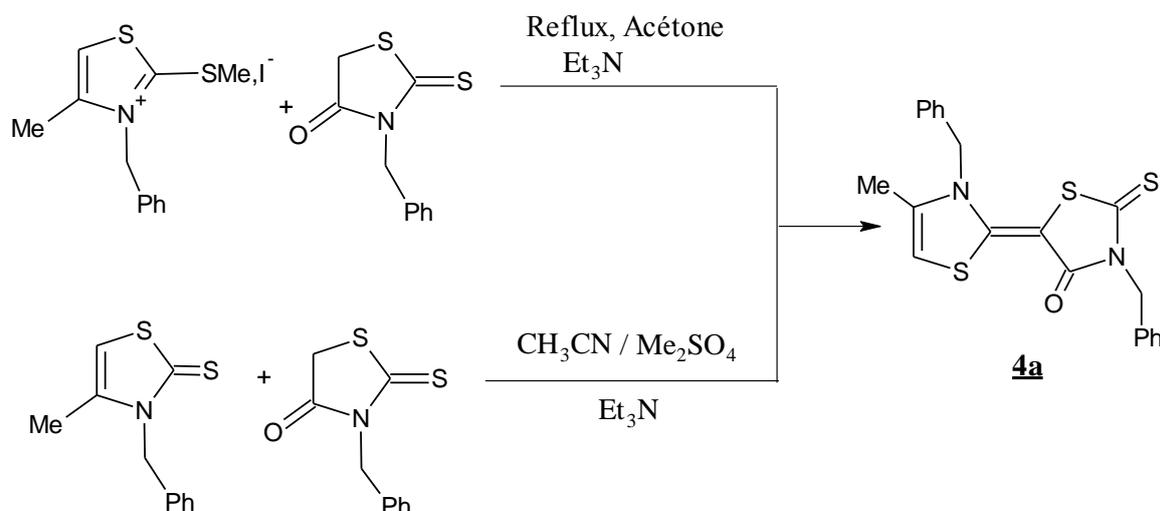


Schéma 3.12 : Synthèse de la mérocyanine (4a).

**4a:** (5E)-3-benzyl-5-(3-benzyl-4-methyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidene)-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one

**Aspect:** Cristaux jaune

**Rdt :** 84,21%

**Tf :** 191°C

**R<sub>f</sub> :** 0,30 (EtOAc/MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ ):** 3078,2 (C-H arom), 2958,4 (C-H aliph), 1891,6 (C=O), 1624,3 (C=Caliph), 1597,2-1429,6 (C=C arom), 1192,7 (C=S).

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  7.59 – 7.50 (m, 1H), 7.42 – 7.33 (m, 1H), 7.32 – 7.18 (m, 1H), 7.02 (d, 1H), 6.39 (d, 1H), 5.33 (d, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  186.80 (–C=S), 165.16 (–C=O), 156.94 (–S–C=C), 137.72 (C, Ar), 135.77 (C, Ar), 133.91 (CH, Ar), 129.49 (CH, Ar), 129.03 (CH, Ar), 128.51 (CH, Ar), 128.34 (CH, Ar), 127.63 (CH, Ar), 125.25 (N–C=C), 105.29 (S–HC=C), 82.40 (–C=C–S–), 50.62 (N–CH<sub>2</sub>–C=C), 47.74 (N–CH<sub>2</sub>–C=C), 14.10 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.6.2 Synthèse de la mérocyanine (4b)

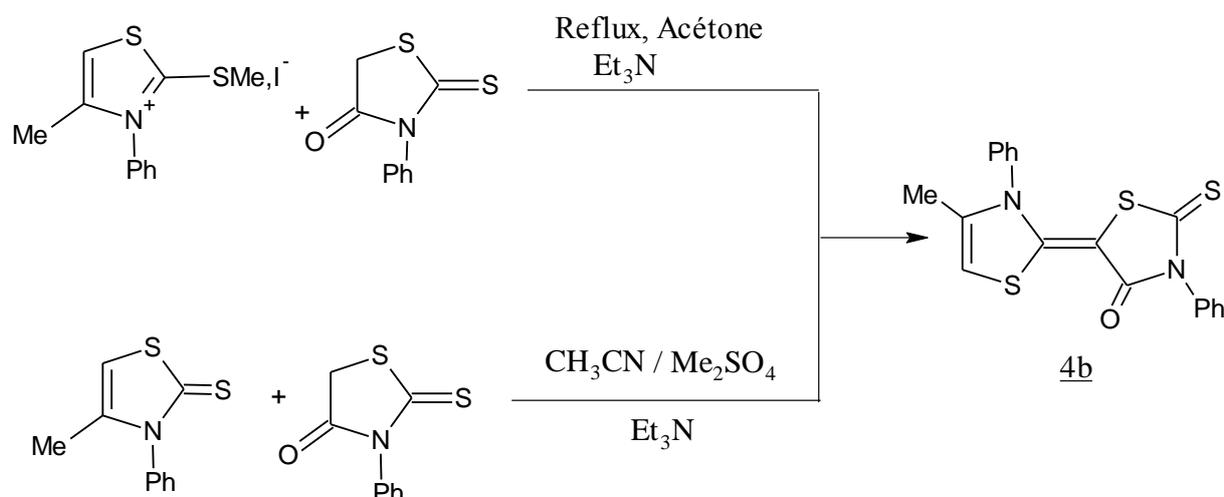


Schéma 3.13 : Synthèse de la mérocyanine (4b).

**4b** : (5E)-5-(4-méthyl-3-phényl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidène)-3-phényl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one

**Aspect**: Cristaux jaune

**Rdt** : 81,53%

**Tf** : 235°C

**R<sub>f</sub>** : 0,27 (EtOAc/MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu_{cm^{-1}}$ )**: 3078,2 (C-H arom), 2959,6 (C-H aliph), 1883,3 (C=O), 1634,3 (C=C aliph), 1591,0-1482,8 (C=C arom), 1228,4 (C=S).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  7.77 – 7.68 (m, 1H), 7.65 (t, 2H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.47 – 7.42 (m, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 6.39 (d, 1H), 1.95 (d, 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  189.07 (–C=S), 165.45 (–C=O), 155.74 (–S–C=C), 137.56 (N–C=C), 136.14 (C, Ar), 135.07(C, Ar), 131.79 (CH, Ar), 130.62 (CH, Ar), 129.28 (CH, Ar), 129.26 (CH, Ar), 129.04 (CH, Ar), 128.43 (CH, Ar), 104.34(–S–C=C), 84.68 (–S–C=C), 14.49 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.6.3 Synthèse de la mérocyanine (4c)

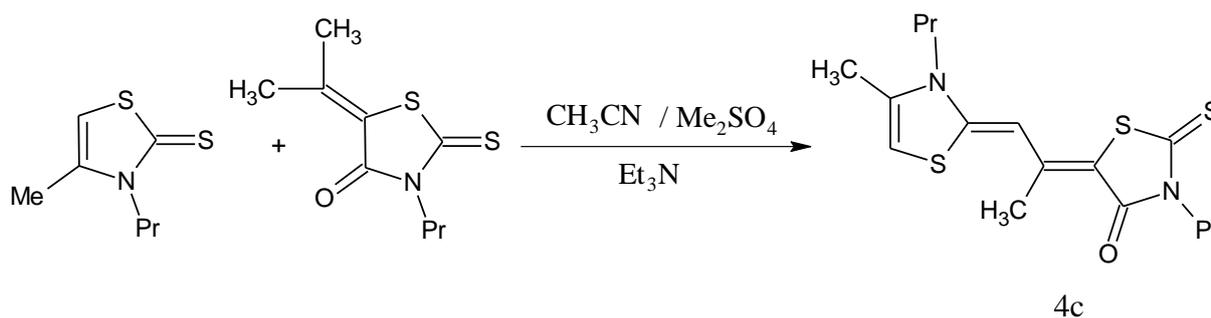


Schéma 3.14 : Synthèse de la mérocarbocyanine (4c).

**4c**: (E)-5-((E)-1-(4-méthyl-3-propylthiazol-2(3H)-ylidène)propan-2-ylidène)-3-propyl-2-thioxothiazolidin-4-one

**Aspect**: Cristaux violet

**Rdt** : 87,32%

**Tf** : 149°C

**R<sub>f</sub>** : 0.64 (EtOAc/MeOH 6:4).

**IR (KBr,  $\nu_{cm^{-1}}$ )**: 2964,32 (C-H aliph), 2876,73 (C-H aliph), 1704,83 (C=O), 1615,61 (C=C aliph), 1150,47 (C=S).

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  8.06 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 6.20 (s, 1H), 5.27 (d, 1H), 4.49 – 3.68 (m, 5H), 3.29 – 1.59 (m, 14H), 1.38 – 0.75 (m, 8H), 0.37– 0.17 (m, 1H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  187.79 (–C=S), 163.45 (–C=O), 160.01 (C=C–C), 146.80 (N–C=C), 138.90 (N–C=C), 102.28 (S–C=), 96.03 (=C–H), 48.39 (N–CH<sub>2</sub>), 45.88 (N–CH<sub>2</sub>), 23.02 (CH<sub>2</sub>), 20.62 (CH<sub>2</sub>), 20.48 (CH<sub>3</sub>), 14.74 (CH<sub>3</sub>), 11.42 (CH<sub>3</sub>), 11.3 (CH<sub>3</sub>).

**Remarque** : Les mérocyanines (4a-b) et la mérocarbocyanine (4c) se sont décomposés lorsque nous les avons injectés dans le spectromètre de masse, et ce, en raison de leur instabilité.

### 3.3.7 Synthèse des sels sulfonates de thiazolidéniums (5a-b) et du sel sulfonate d'alkylidènthiazolidénium (5c)

Un mélange de 5 mmoles de thiazolidènthioxothiazolidinones (4a-b) ou d'alkylidènthiazolidènthioxothiazolidinone 4c, 15 mmoles de méthylparatoluènesulfonate (MPTS) et 5 ml de DMF sont agités à 110-120°C pendant 4 heures. Ensuite, le mélange réactionnel est refroidi à 40°C. après refroidissement, 50 ml d'acétone sont ajoutés. Lorsque la réaction est

terminée, le mélange est laissé jusqu'à atteindre la température ambiante puis réfrigéré pendant une nuit. Le sel correspondant obtenu est filtré et séché sous vide.

### 3.3.7.1 Synthèse du sel sulfonate de thiazolidénium (5a)

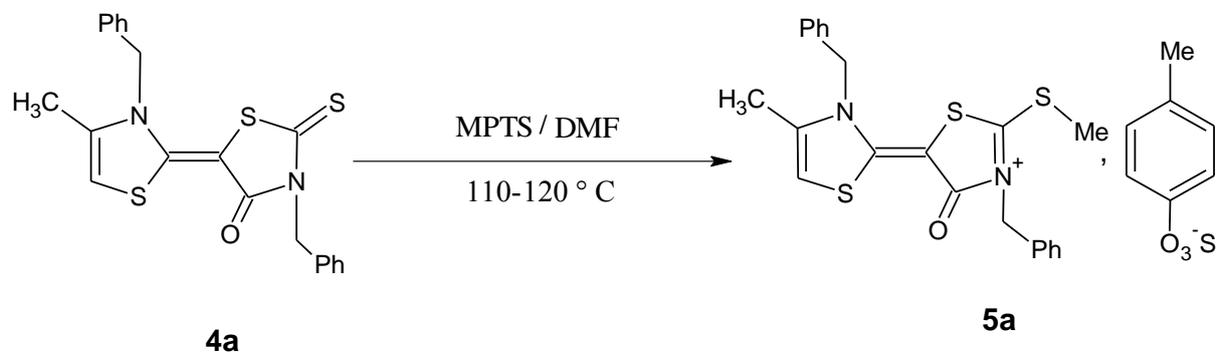


Schéma 3.15 : Synthèse du sel sulfonate de thiazolidénium (5a).

**5a:** (*E*)-3,3'-dibenzyl-4-méthyl-2'-(méthylthio)-4'-oxo-3H,4'H-[2,5'-bithiazolylidène]-3'-ium-4-méthylbenzenesulfonate

*Aspect:* Cristaux marron

*Rdt :* 78.96 %

*Tf :* 239°C.

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 8.12 – 7.96 (m, 2H), 7.75 – 7.69 (m, 2H), 7.64 – 7.60 (m, 1H), 7.51 – 7.42 (m, 1H), 7.38 – 7.33 (m, 2H), 7.29 – 7.26 (m, 3H), 7.24 (m, 1H), 7.20 – 7.18 (m, 2H), 5.98 (d, 1H), 4.49 (d, 2H), 3.52 (d, 2H), 2.73 (s, 3H), 2.61 (d, 3H), 2.14 (d, 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 174.21 (–C=O), 160.14 (C=N), 149.27 (C Ar–S=O), 140.02 (C, Ar), 138.73 (C, Ar), 136.94 (C, Ar), 131.58 (CH, Ar), 131.20 (CH, Ar), 130.98 (CH, Ar), 130.64 (CH, Ar), 129.86 (CH, Ar), 128.52 (CH, Ar), 126.09 (CH, Ar), 117.20 (N–C=C), 108.87 (S–C=C), 105.78 (S–C=C), 52.73 (N–CH<sub>2</sub>–C=C), 49.63 (N–CH<sub>2</sub>–C=C), 22.06 (CH<sub>3</sub>), 15.37 (CH<sub>3</sub>), 14.25 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.7.2 Synthèse du sel sulfonate de thiazolidénium (5b)

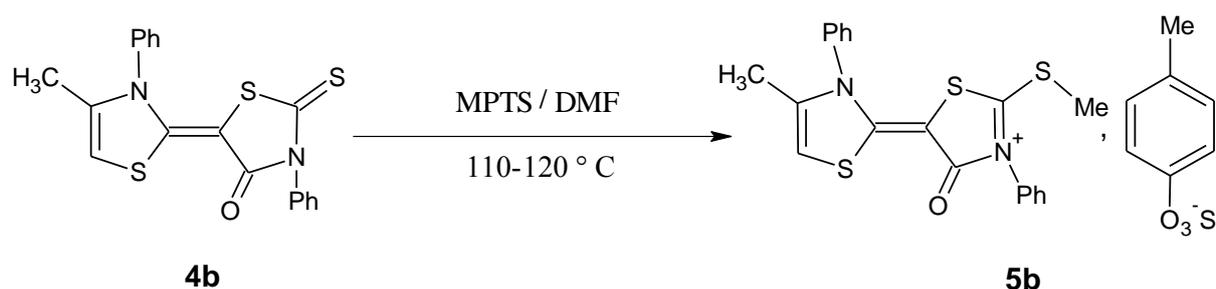


Schéma 3.16 : Synthèse du sel sulfonate de thiazolidénium (5b).

**5b:** *(E)-4-methyl-2'-(methylthio)-4'-oxo-3,3'-diphenyl-3H,4'H-[2,5'-bithiazolylidene]-3'-ium-4-methylbenzenesulfonate*

**Aspect:** Cristaux marron

**Rdt :** 71.24 %

**Tf :** 256°C .

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 10.65 – 10.58 (m, 2H), 8.29 – 8.17 (m, 2H), 7.96 (m, 2H), 7.58 (m, 2H), 7.89 – 7.78 (m, 1H), 7.46 – 7.42 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 1H), 7.26 – 7.22 (m, 2H), 5.64 (d, 1H), 2.68 (s, 3H), 2.54 (d, 3H), 1.98 (d, 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ 175.13 (–C=O), 165.85 (N=C) , 144.15 (C, Ar), 143.57 (C–S=O), 141.96 (C, Ar), 140.09 (C, Ar), 139.65 (N–C=C), 133.24 (CH, Ar), 132.11 (CH, Ar), 131.02 (CH, Ar), 130.64 (CH, Ar), 129.98 (CH, Ar), 109.45 (S–C=C) , 106.13 (S–C=C), 23.13(CH<sub>3</sub>), 19.20 (CH<sub>3</sub>), 17.09 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.7.3 Synthèse du sel sulfonate d'alkylidènthiazolidénium (5c)

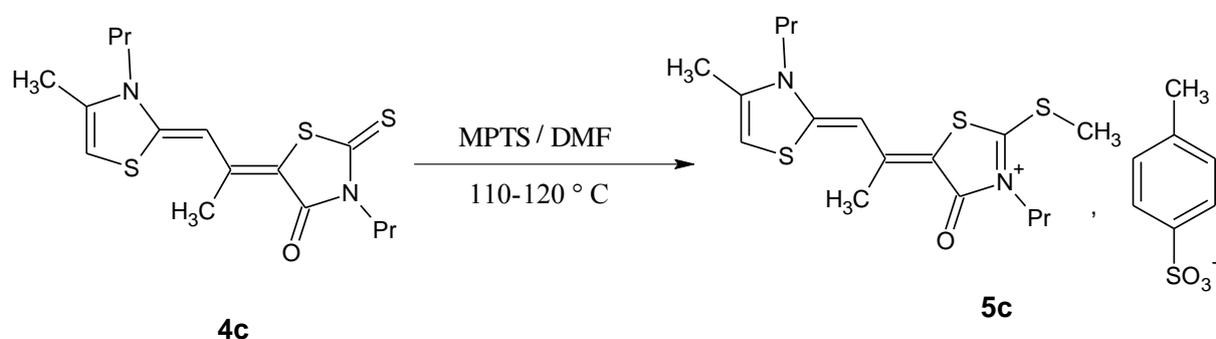


Schéma 3.17 : Synthèse du sel sulfonate d'alkylidènthiazolidénium (5c).

**5c :** (E)-5-((E)-1-(4-methyl-3-propylthiazol-2(3H)-ylidene)propan-2-ylidene)-2-(methylthio)-4-oxo-3-propyl-4,5-dihydrothiazol-3-ium 4-methylbenzenesulfonate

**Aspect:** Cristaux marron

**Rdt :** 84.53 %

**Tf :** 198°C.

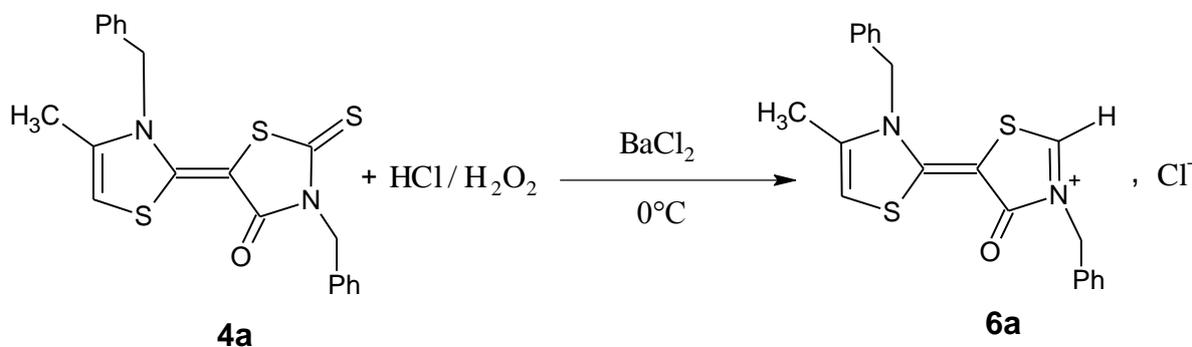
**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO)** δ 8.23 – 8.14 (m, 2H), 7.80 – 7.72 (m, 2H), 6.98 (d, 1H), 6.23 (s, 1H), 4.28 and 3.56 (2 x m, 2 x 2H), 2.71 (s, 3H), 2.58(d, 3H), 2.41 (d, 3H), 2.20 (d, 3H), 1.57 – 1.43 (m, 4H), 1.11 – 0.80 (2 x m, 2 x 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO)** δ 171.02 (–C=O), 168.25 (C=C–C), 142.97 (C–S=O), 140.28 (C, Ar), 138.97 (N–C=C), 130.64 (CH, Ar), 128.94 (CH, Ar), 116.17 (N–C=C), 105.82 (S–C=C), 97.58(–C=C), 50.18 (N–CH<sub>2</sub>), 46.32 (N–CH<sub>2</sub>), 24.09 (CH<sub>2</sub>), 22.76(CH<sub>3</sub>), 21.98 (CH<sub>3</sub>), 21.02(CH<sub>2</sub>), 16.95(CH<sub>3</sub>), 15.46 (CH<sub>3</sub>), 12.41 (CH<sub>3</sub>), 11.29 (CH<sub>3</sub>).

**3.3.8 Synthèse des sels chlorures de thiazolideniums (6a-b) et du sel chlorure d'alkylidènthiazolidenium (6c)**

À 0°C, un mélange de 10 ml d'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN), 2 mmol de mérocyanine (**4a-b**) ou mérocarbocyanine **4c** déjà préparées, 0,5 ml d'acide chlorhydrique (HCl) 12 N, et 0,8 ml de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% sont placés dans un ballon sous agitation. La réaction peut être exothermique. L'agitation est maintenue 40 min ou plus jusqu'à l'apparition d'un mélange homogène, puis 0,5 g de chlorure de baryum BaCl<sub>2</sub> (2 mmol) contenu dans 5 ml d'H<sub>2</sub>O est ajouté. Le mélange est agité pendant 1 à 2 heures jusqu'à ce que BaSO<sub>4</sub> précipite. Le mélange est filtré pour éliminer le BaSO<sub>4</sub> et le sel de thiazolidénium est cristallisé dans du méthanol (MeOH).

**3.3.8.1 Synthèse du sel chlorure de thiazolidenium (6a)**



**Schéma 3.18 :** Synthèse du sel chlorure de thiazolidenium (**6a**).

**6a:** (E)-3,3'-dibenzyl-4-methyl-4'-oxo-3H,4'H-[2,5'-bithiazolylidene]-3'-ium chloride

Aspect: Cristaux beige

Rdt : 68.20%

Tf : 221°C.

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO)** δ 7.68 – 7.63 (m, 1H), 7.54 – 7.46 (m, 1H), 7.43 – 7.37 (m, 1H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.28 (m, 1H), 7.21 – 7.19 (m, 2H), 6.25 (d, 1H), 5.20 (d, 1H), 2.19 (d, 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO)** δ 170.11 (-C=O), 158.64 (-N-C=C), 138.86 (C, Ar), 136.57 (C, Ar), 132.74 (CH, Ar), 128.69 (CH, Ar), 128.43 (CH, Ar), 128.26 (CH, Ar), 128.13 (CH, Ar), 127.78 (CH, Ar), 116.85 (N-C=C), 104.16 (S-C=C), 89.44 (-C=C-S), 51.36 (N-CH<sub>2</sub>-C=C), 48.52 (N-CH<sub>2</sub>-C=C), 14.07 (CH<sub>3</sub>).

**3.3.8.2 Synthèse du sel chlorure de thiazolidenium (6b)**

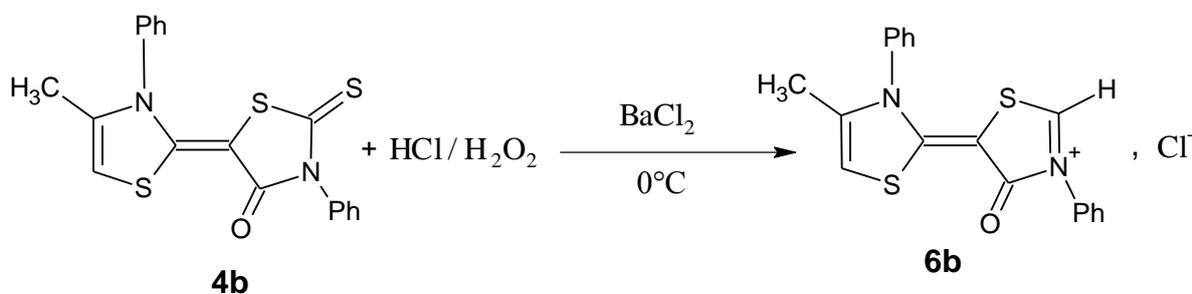


Schéma 3.19 : Synthèse du sel chlorure de thiazolidenium (6b).

**6b:** (E)-4-methyl-4'-oxo-3,3'-diphenyl-3H,4'H-[2,5'-bithiazolylidene]-3'-ium

Aspect: Cristaux beige

Rdt : 75.92 %.

Tf : 240°C.

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO)** δ 10.79 – 10.72 (m, 1H), 8.32 – 8.22 (m, 2H), 7.92 – 7.80 (m, 1H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.40 – 7.35 (m, 1H), 7.28-7.26 (m, 2H), 5.86 – 5.70 (d, 1H), 2.07 (d, 3H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO)** δ 170.36 (-C=O), 162.05 (N-C=C), 143.98 (C, Ar), 141.02 (C, Ar), 138.87 (N-C=C), 132.11 (CH, Ar), 132.11 (CH, Ar), 131.02 (CH, Ar), 130.64 (CH, Ar), 129.98 (CH, Ar), 128.62 (CH, Ar), 108.69 (S-C=C), 105.20 (S-C=C), 18.97 (CH<sub>3</sub>).

### 3.3.8.3 Synthèse du sel chlorure d'alkylidènthiazolidenium (6c)

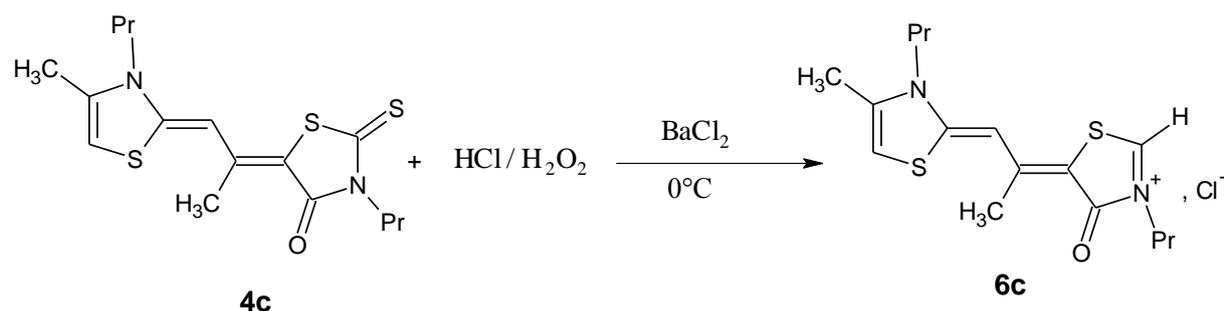


Schéma 3.20 : Synthèse du sel chlorure d'alkylidènthiazolidenium (6c).

**6c:** *(E)-5-((Z)-1-(5-méthyl-1-propyl-1,3-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidène)propan-2-ylidène)-4-oxo-3-propyl-4,5-dihydrothiazol-3-ium chloride*

*Aspect:* Cristaux beige

*Rdt :* 85.22%

*Tf :* 175°C.

**RMN<sup>1</sup>H (400 MHz, DMSO)** δ 7.15 (d, 1H), 6.88 (s, 1H), 4.57 – 4.51 (m, 2H), 3.95 – 4.07 (m, 2H), 2.45 (d, 1H), 2.24 (d, 1H), 1.60 – 1.47 (m, 4H), 1.12 – 0.92 (m, 6H).

**RMN<sup>13</sup>C (101 MHz, DMSO)** δ 170.53 (-C=O), 167.46 (C=C-C), 139.22 (N-C=C), 116.05 (N-C=C), 105.21 (S-C=C), 96.38(-C=C), 50.12 (N-CH<sub>2</sub>), 49.73(N-CH<sub>2</sub>), 23.72 (CH<sub>2</sub>), 21.15 (CH<sub>3</sub>), 20.69 (CH<sub>2</sub>), 15.18 (CH<sub>3</sub>), 12.05 (CH<sub>3</sub>), 10.91 (CH<sub>3</sub>).

## 3.4 Conclusion

D'après les caractéristiques physiques et les données spectroscopiques obtenues à partir de nos différents produits synthétisés, nous pouvons conclure que les résultats sont très satisfaisants et en accord avec les structures proposées.

## **Chapitre 4**

---

### **Electrosynthèse des tétrathiatétraazafulvalènes (TTTAFs)**

---

## **4.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons une étude électrochimique du comportement des sels mérocyanines et mérocarbocyanines précurseurs dans une cellule voltammétrique et montrer leur transformation en TTTAFs par dimérisation.

## **4.2 Etapes électrochimiques de formation des TTTAFs**

En étudiant le comportement des sels sulfonates de thiazolidéniums (**5a-b**), des sels chlorures de thiazolidéniums (**6a-b**), du sel sulfonate d'alkylidenthiazolidénium (**5c**) et du sel chlorure d'alkylidenthiazolidénium (**6c**), dans une cellule voltammétrique sur une électrode de platine ; nous avons remarqué qu'ils se transforment en TTTAFs.

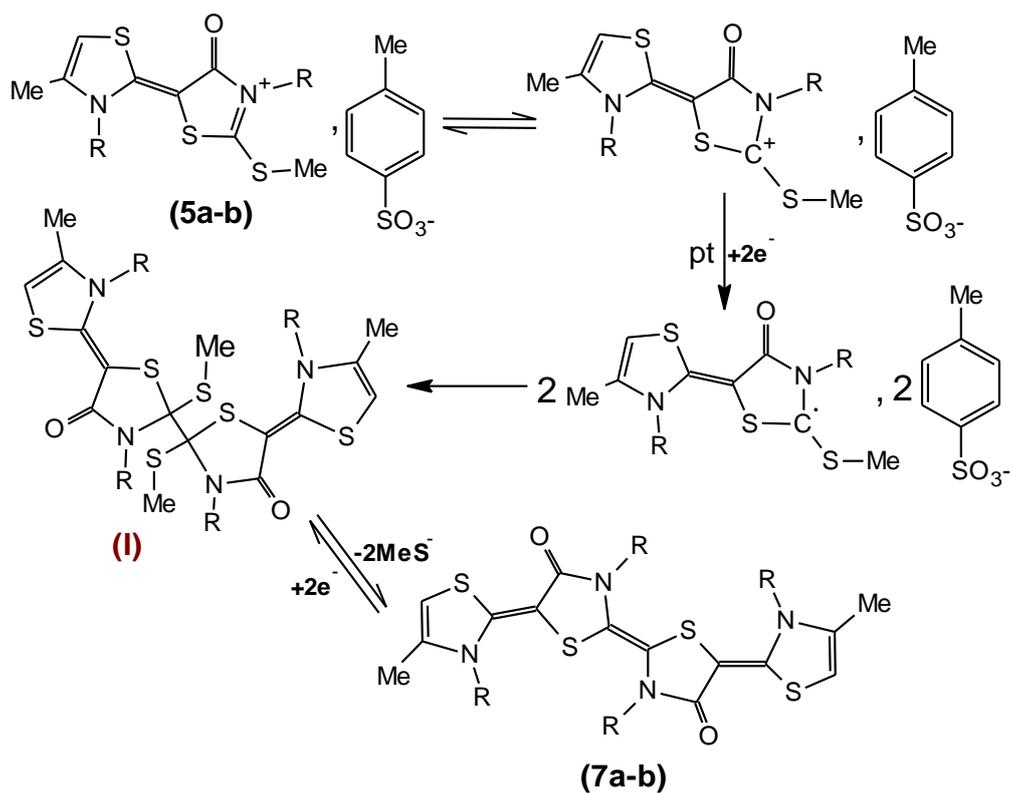
, qui ont pour effet de générer un radical, ce dernier est dimérisé en un intermédiaire (chaque sel donne un intermédiaire : **I, II, III, IV**).

La réduction de chaque dérivé intermédiaire, après élimination de deux groupes MeS<sup>-</sup> ou H<sup>-</sup>, conduit à la formation des TTTAFs (**7a-b, 7'a-b, 8c** et **8'c**) respectivement.

Il est à noter que Du fait de la conjugaison existante dans la structure de ces sels, il y a délocalisation des électrons- $\pi$  la présence d'acide, facilite l'élimination du groupe thiométhyle et par conséquent la formation de TTTAF.

### **4.2.1 Stratégie de transformation des sels sulfonates de thiazolidéniums (5a-b) en TTTAFs (7a-b)**

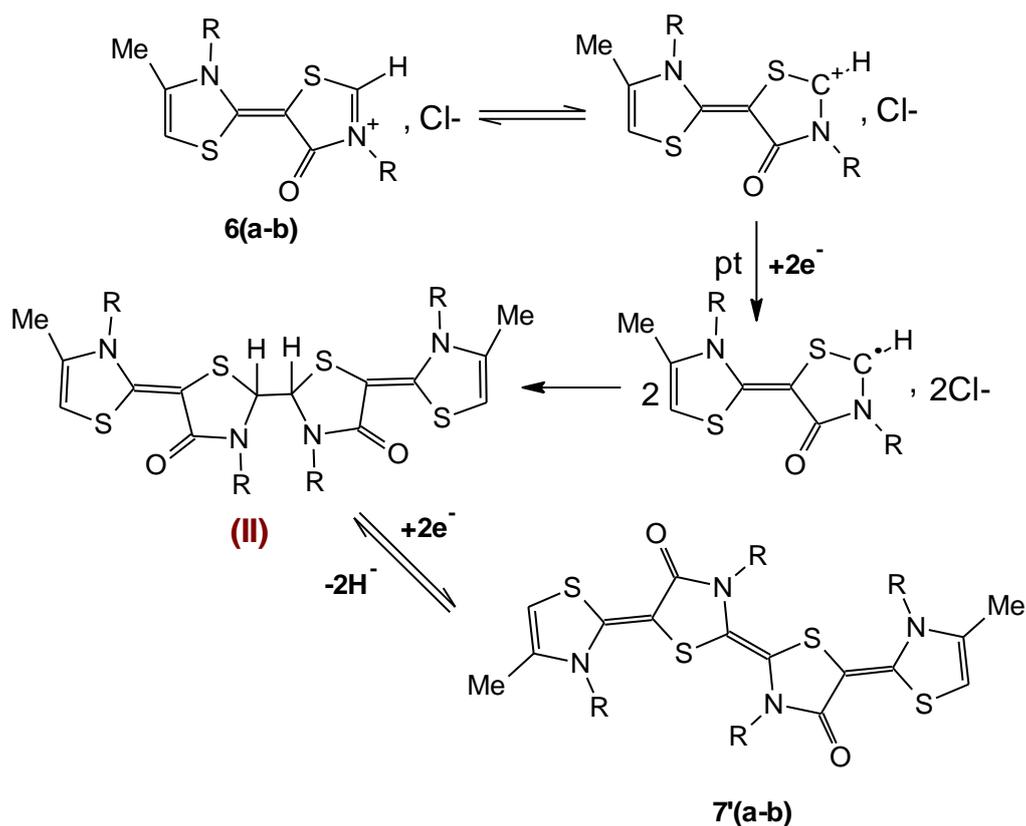
Les TTTAFs **7a** (R= Ph-CH<sub>2</sub>-) et **7b** (R= Ph) ont été obtenus à partir de la réduction électrochimique et de la dimérisation des sels **5a** et **5b** respectivement en passant par l'intermédiaire **I** selon le (**Schéma 4.1**).



**Schéma 4.1** : Stratégie de transformation électrochimique des sels sulfonates de thiazolidéniums (**5a-b**) en TTTAFs (**7a-b**).

#### 4.2.2 Stratégie de transformation des sels chlorures de thiazolidéniums (**6a-b**) en TTTAFs (**7'a-b**)

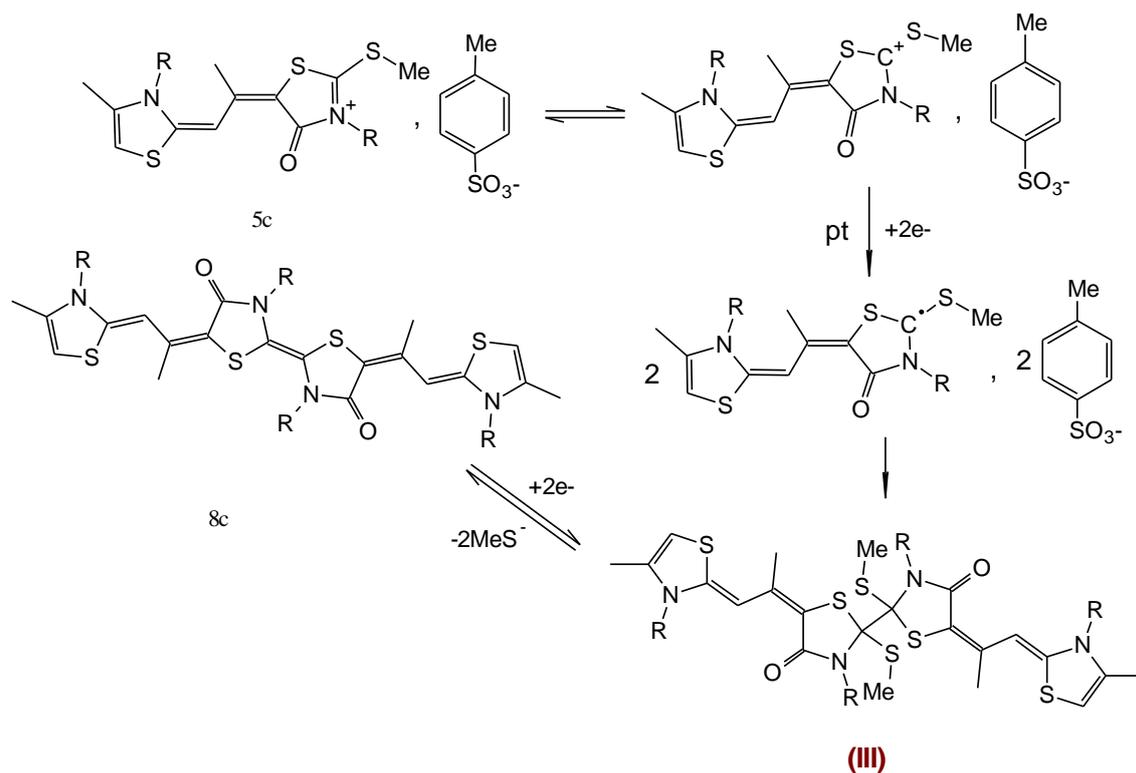
Les TTTAFs **7'a** (R= Ph-CH<sub>2</sub>-) et **7'b** (R= Ph-) ont été obtenus à partir de la réduction électrochimique et de la dimérisation des sels **6a** et **6b** respectivement en passant par l'intermédiaire **II** selon le (Schéma 4.2).



**Schéma 4.2** : Stratégie de transformation électrochimique des sels chlorures de thiazolidéniums (**6a-b**) en TTTAFs (**7'a-b**).

#### 4.2.3 Stratégie de transformation du sel sulfonate d'alkylidènthiazolidénium (**5c**) en TTTAF (**8c**)

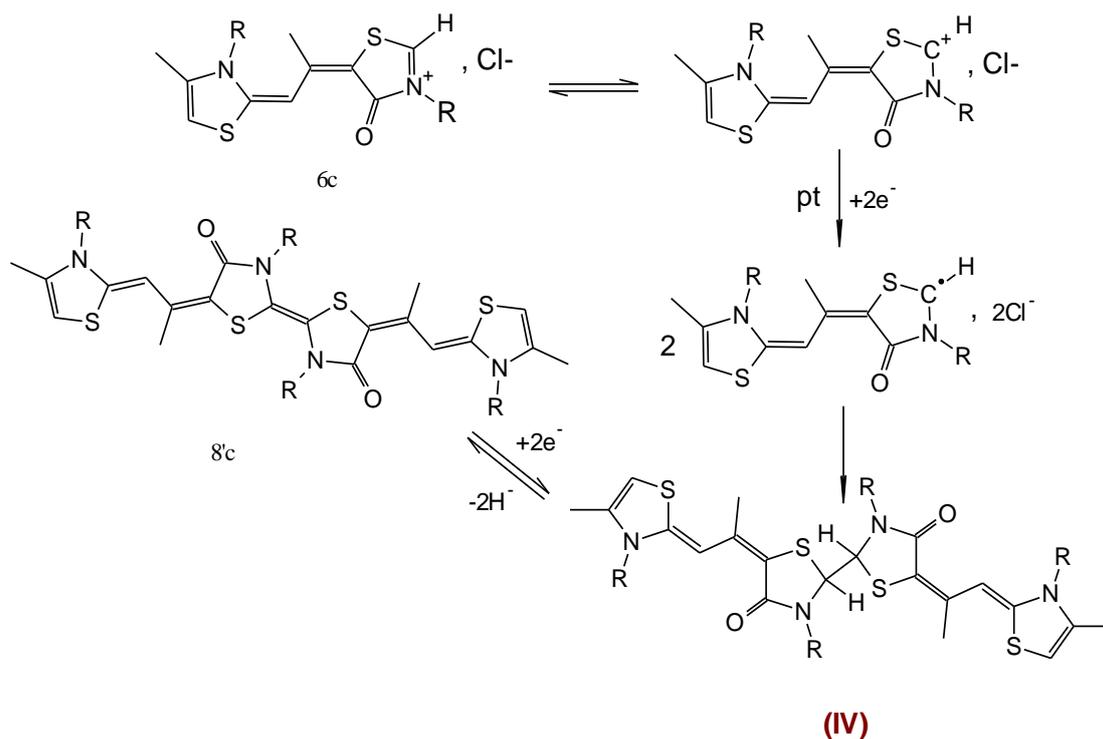
Le TTTAF **8c** (R= Pr-) a été obtenu à partir de la réduction électrochimique et de la dimérisation du sel **5c** en passant par l'intermédiaire **III** selon le (Schéma 4.3).



**Schéma 4.3 :** Stratégie de transformation électrochimique du sel sulfonate d'alkylidèthiazolidénium (**5c**) en TTTAF (**8c**).

#### 4.2.4 Stratégie de transformation du sel chlorure d'alkylidèthiazolidénium (**6c**) en TTTAF (**8'c**)

Le TTTAF **8'c** (R= Pr-) a été obtenu à partir de la réduction électrochimique et de la dimérisation du sel du sel **6c** en passant par l'intermédiaire **IV** selon le (Schéma 4.4).



**Schéma 4.4 :** Stratégie de transformation électrochimique du sel alkyldèneethiazolidénium chlorure (**6c**) en TTTAF (**8c**).

### 4.3 Partie expérimentale

#### 4.3.1 Appareillage et réactifs

- La voltamétrie cyclique a été réalisée avec le potentiostat Voltalab 40 PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. Les analyses sont effectuées dans une cellule de 50 ml avec une électrode de platine ( $A = 1 \text{ mm}^2$ ), une contre-électrode en fil de platine (Pt) et une électrode de référence au chlorure d'argent Ag/AgCl (**Figure 4.1**).
- La solution contenant le produit à analyser (les sels mérocyanines), le solvant ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et l'électrolyte support ( $\text{NBu}_4\text{Br}$  (TBAB)) est introduite dans la cellule de mesure.
- Un barbotage d'azote élimine l'oxygène qui pourrait être gênant.
- Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie.
- La gamme de balayage cyclique choisie était de -2000 mv à +2000 mv et de 0 mv à +2000 mv de droite à gauche avec une vitesse constante de 100mv / s pour tous les voltammogrammes.



Figure 4.1 : Montage expérimental des mesures électrochimiques.

#### 4.3.2 Procédure de la synthèse électrochimique des TTTAFs

- Le sel sulfonate ou chlorure de thiazolidénium ou alkylidènthiazolidénium (0.05 mmol) est introduit dans la cellule d'électrolyse contenant une solution 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{Br}$  dans 50ml de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .
- Le milieu est dégazé par un courant d'azote pendant 5 min et maintenu sous atmosphère inerte.
- 5  $\mu\text{L}$  d'acide perchlorique sont additionnés au milieu, la présence d'acide facilite l'élimination du groupe thiométhyle.
- La réduction des sels est réalisée sur l'électrode de platine.

#### 4.3.3 Etudes et mesures électrochimiques effectuées

##### 4.3.3.1 Etude du voltamogramme du solvant $\text{CH}_3\text{CN}$

Nous avons également étudié le comportement électrochimique du solvant utilisé qui est l'Acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Le voltamogramme de ce dernier est représenté sur la (Figure 4.2). Il a été réalisé sous atmosphère inerte directement dans la cellule.

Après analyse, nous avons constaté qu'il n'y a aucun phénomène électrochimique qui s'est manifesté pour le solvant, et ce, malgré l'apparition de faibles « bosses » dues probablement aux traces d'oxygènes.

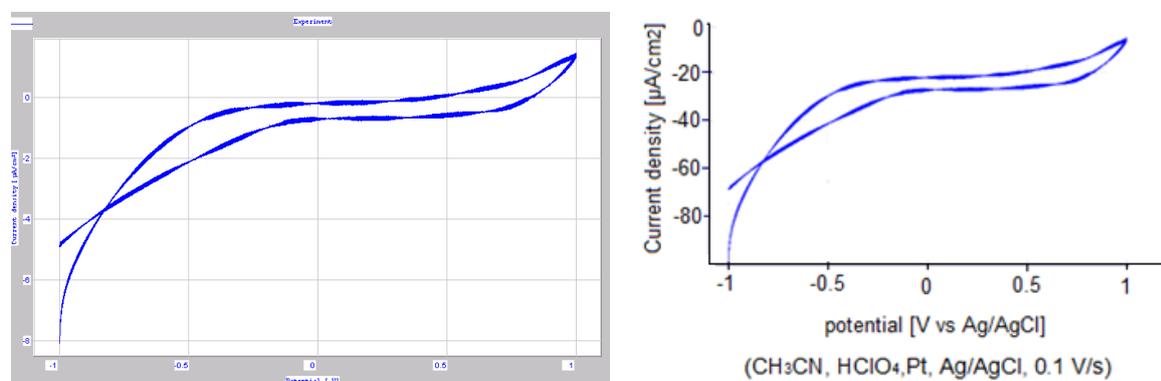


Figure 4.2 : Voltamogramme du solvant CH<sub>3</sub>CN.

#### 4.3.3.2 Etude du voltamogramme de l'électrolyte support NBu<sub>4</sub>Br (TBAB) utilisé

Nous avons également étudié le comportement électrochimique de l'électrolyte support ou sel de fond (TBAB) dans l'acétonitrile. Le voltamogramme de ce composé est représenté sur la (Figure 4.3). Il a été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment.

Après analyse, avons constaté que l'électrolyte support (le sel NBu<sub>4</sub>Br) ne présente aucun phénomène électrochimique.

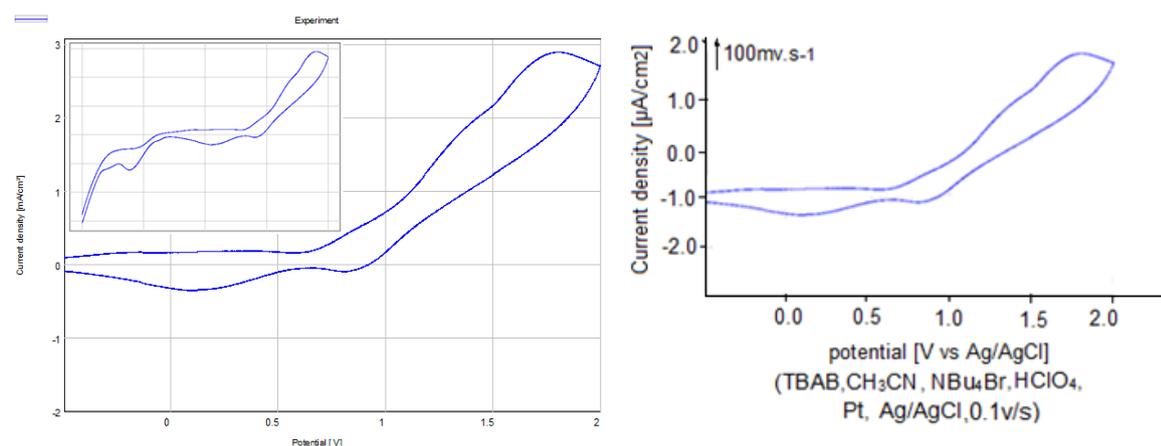


Figure 4.3 : Voltamogramme de l'électrolyte support NBu<sub>4</sub>Br.

### 4.3.3.3 Etude des Voltamogrammes des mérocyanines 4a, 4b

Selon l'allure des voltamogrammes des deux composés **4a** et **4b** (Figure 4.4) deux pics d'oxydation sont observés sur le balayage aller de chaque composé à différents potentiels : (composé **4a** :  $E_{pa1} = 1,15$  ;  $E_{pa2} = 1,65$ ), (composé **4b** :  $E_{pa1} = 1,15$  ;  $E_{pa2} = 1,65$ ). Un seul pic de réduction sur le balayage retour de chaque composé est également observé au potentiel : (composé **4a**:  $E_{pc2} = 0,63$ , composé **4b**:  $E_{pc2} = 0,63$ ).

D'après les pics, on remarque que la première vague d'oxydation est réversible, mais pas la seconde (irréversible), cela indique qu'il y a eu l'oxydation de deux électrons et la réduction d'un seul électron pour chaque composé, on parle donc d'un processus irréversible d'oxydation anodique et par conséquent, il n'y a pas de phénomène de couplage sur ces précurseurs.

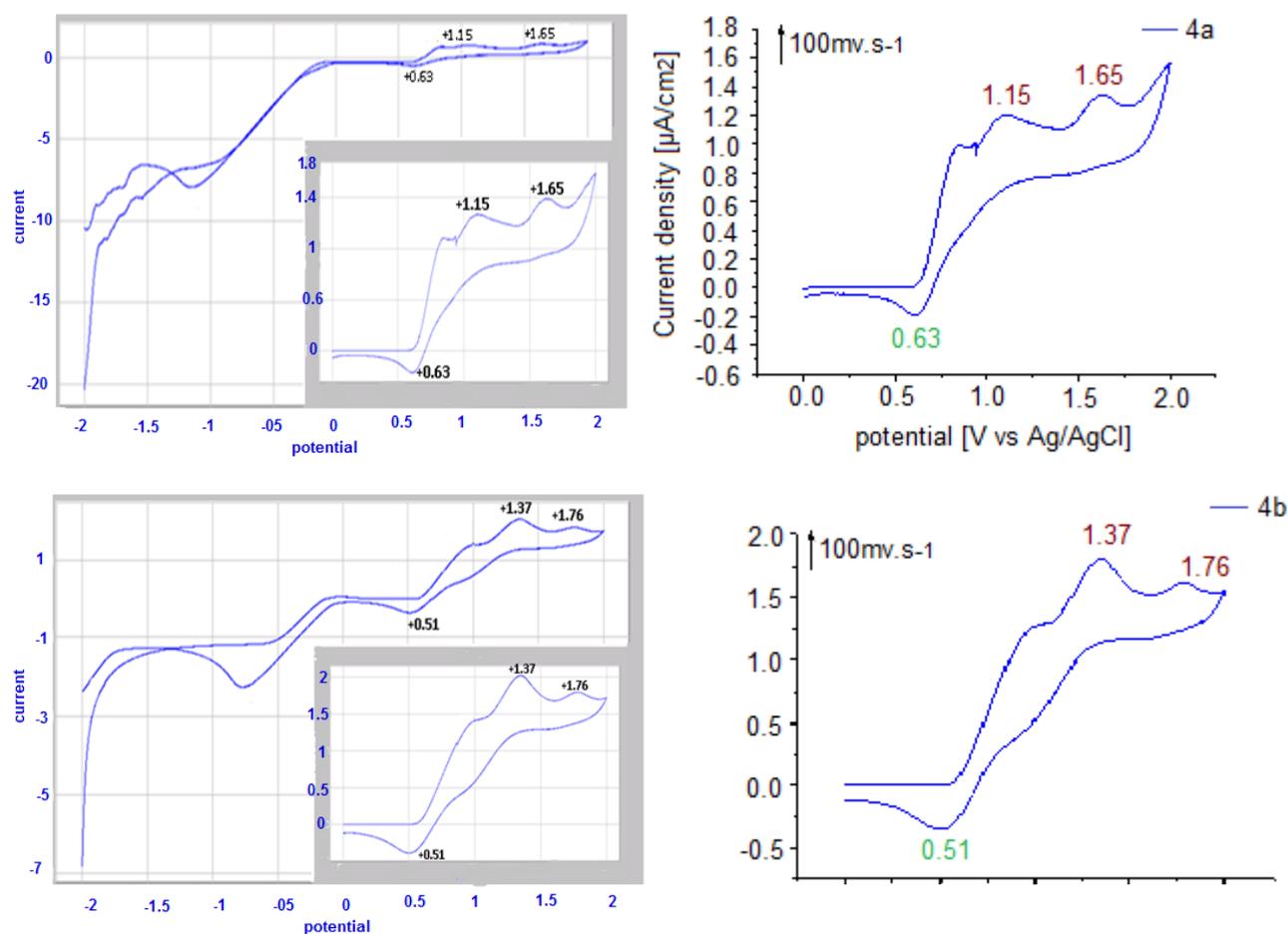


Figure 4.4 : Voltamogrammes des composés **4a** et **4b**.

#### 4.3.3.4 Etude du voltamogramme de la mérocarbocyanine 4c

Selon l'allure du voltamogramme du composé **4c** (Figure 4.5), deux pics d'oxydation sont observés sur le balayage aller à différents potentiels ( $E_{pa1} = 1,15$  ;  $E_{pa2} = 1,6$ ). Un seul pic de réduction sur le balayage retour est également observé au potentiel ( $E_{pc2} = 0,63$ ).

D'après les pics, on remarque que la première vague d'oxydation est réversible, mais pas la seconde (irréversible), cela indique qu'il y a eu l'oxydation de deux électrons et la réduction d'un seul électron, on parle donc d'un processus irréversible d'oxydation anodique et par conséquent, il n'y a pas de phénomène de couplage sur ce précurseur.

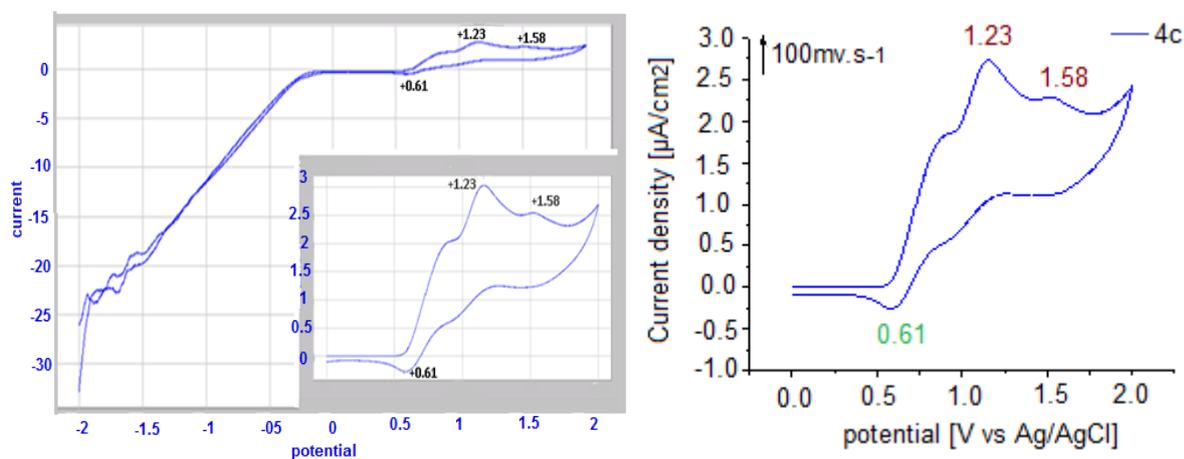


Figure 4.5 : Voltamogramme de la mérocarbocyanine **4c**.

#### 4.3.3.5 Etude des voltamogrammes des sels sulfonates de thiazolidéniums **5a** et **5b** et la formation des TTTAFs **7a** et **7b**

Les deux voltamogrammes présentés dans la (Figure 4.6), indiquent un processus oxydo-réducteur bien défini, qui correspond aux oxydations réversibles des deux sels sulfonate de thiazolidéniums **5a**, **5b**.

Les pics anodiques d'oxydation de chaque composé sont observés à (**5a** :  $E_{pa1} = 1,2$ ;  $E_{pa2} = 1,60$ ), (**5b**:  $E_{pa1} = 0,95$ ;  $E_{pa2} = 1,30$ ). Les pics cathodiques de la réduction de chaque composé sont observés en (**5a** :  $E_{pc1} = 1,73$ ,  $E_{pc2} = 0,42$ ), (**5b** :  $E_{pc1} = 1,01$ ,  $E_{pc2} = 0,40$ ).

D'après les balayages et les pics, on remarque que les deux vagues d'oxydation sont réversibles dans chaque voltamogrammes, cela indique qu'il y a eu un transfert d'électrons : oxydation de deux électrons et réduction de deux électrons pour chaque composé. L'oxydoréduction des deux premiers électrons correspond à la génération du radical qui est dimérisé en l'intermédiaire **I**, et l'oxydoréduction des deux autres électrons correspond à la

transformation de ce dernier en TTTAF.

A l'issue de ces observations, nous pouvons conclure que les sels sulfonate de thiazolidéniums **5a**, **5b** ont été transformés en TTTAFs **7a** et **7b**.

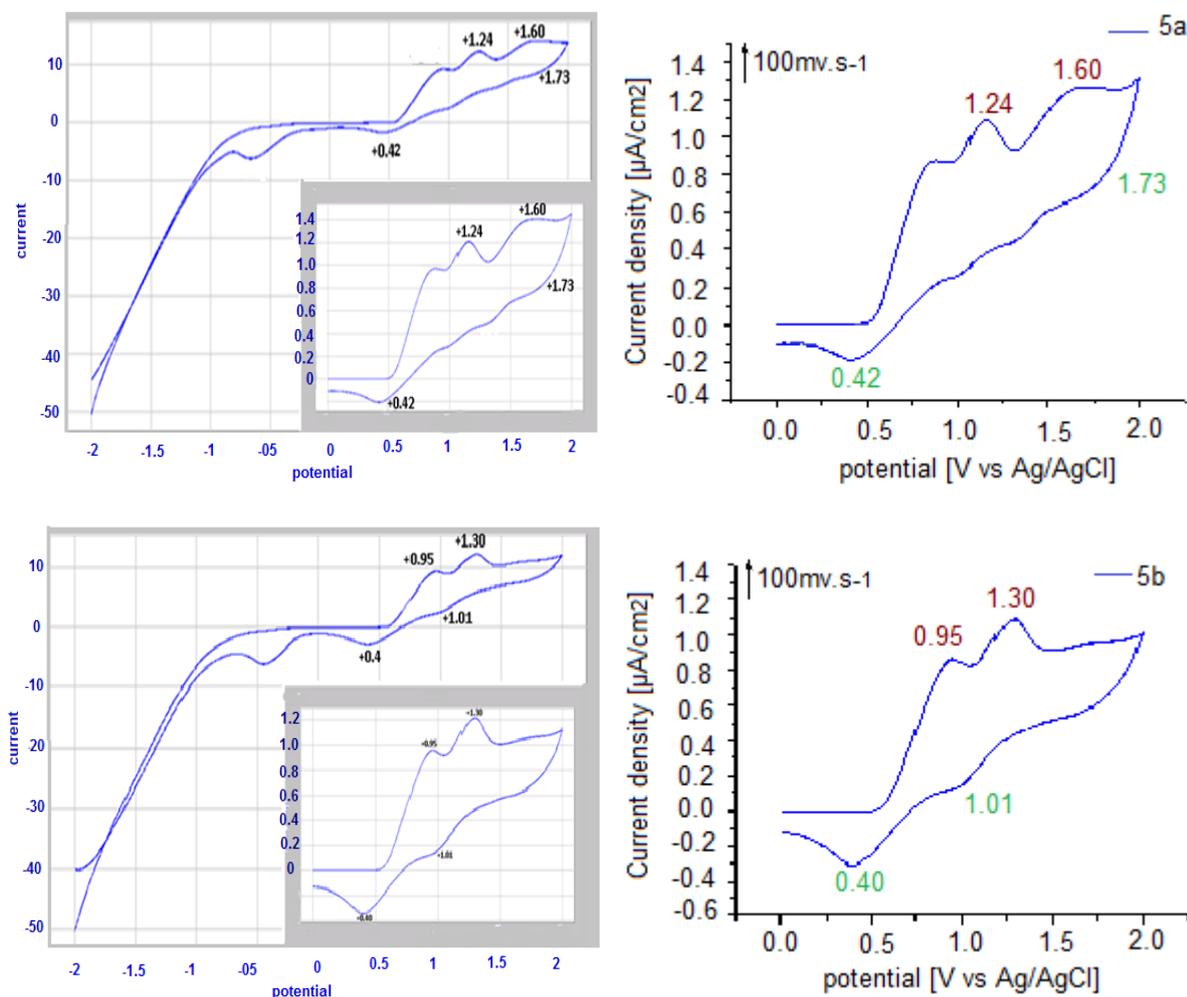


Figure 4.6 : Voltammogrammes des sels sulfonates de thiazolidéniums **5a**, **5b**.

#### 4.3.3.6 Etude des voltammogrammes des sels chlorures de thiazolidéniums **6a** et **6b** et la formation des TTTAFs **7'a** et **7'b**

Les deux voltammogrammes (Figure 4.7) indiquent aussi un processus redox, qui correspond aux oxydations réversibles des deux sels chlorure de thiazolidénium **6a**, **6b**.

Les pics anodiques d'oxydation de chaque composé sont observés en (**6a** :  $E_{pa1} = 0,93$ ;  $E_{pa2} = 1,90$ ), (**6b** :  $E_{pa1} = 0,98$ ;  $E_{pa2} = 1,69$ ). Les pics cathodiques de la réduction de chaque composé sont observés en (**6a** :  $E_{pc1} = 2,30$ ,  $E_{pc2} = 0,35$ ), (**6b** :  $E_{pc1} = 1,06$ ,  $E_{pc2} = 0,30$ ).

D'après les balayages et les pics on voit que les deux vagues d'oxydation sont réversibles dans chaque voltammogrammes, cela indique qu'il y a eu oxydation de deux électrons

et réduction de deux électrons pour chaque composé. L'oxydoréduction des deux premiers électrons correspond à la génération du radical qui est ensuite dimérisé en l'intermédiaire **II**, et l'oxydoréduction des deux autres électrons correspond à la transformation de ce dernier en TTTAF.

A l'issue de ces observations, nous pouvons conclure que les sels chlorure de thiazolidéniums **6a**, **6b** ont été transformés en TTTAFs **7'a**, **7'b**.

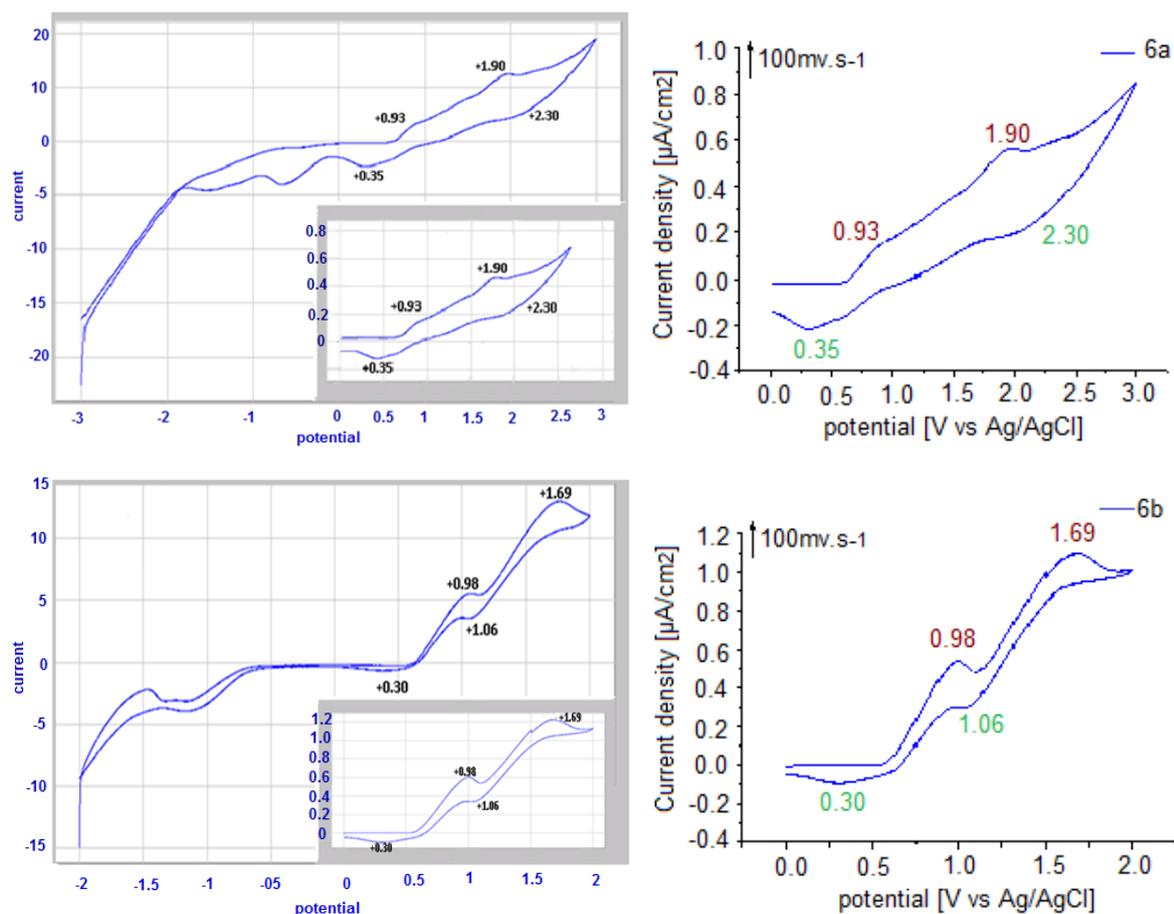


Figure 4.7 : Voltammogrammes des sels chlorures de thiazolidéniums **6a**, **6b**.

#### 4.3.3.7 Etude du voltammogramme du sel sulfonate d'alkylidenthiazolidénium **5c** et la formation du TTTAF **8c**

Le balayage du voltammogramme (Figure 4.8) nous a permis d'observer deux vagues réversibles avec deux pics anodiques et deux réponses cathodiques.

Les deux pics correspondant à l'oxydation du sel sulfonate alkylidenthiazolidénium sont situés en (**5c**:  $E_{pa1} = 0,95$ ;  $E_{pa2} = 1,31$ ), et les deux autres pics correspondant à la réduction du sel sont situés en (**5c**:  $E_{pc1} = 1,56$ ,  $E_{pc2} = 0,39$ ).

Cela indique qu'il y a eu un transfert d'électrons : Oxydation et réduction de deux électrons et donc la transformation du sel **5c** en TTTAF **8c**.

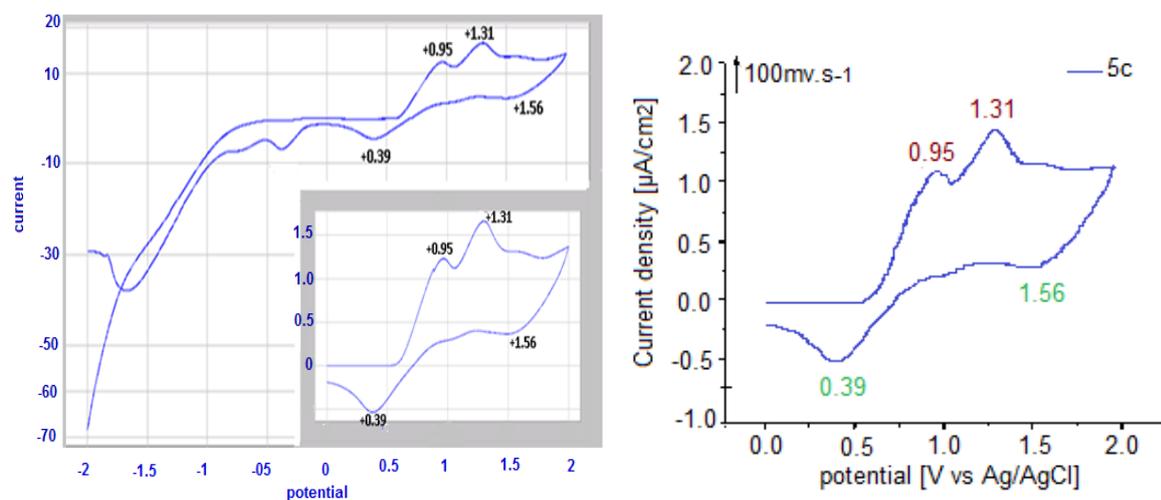


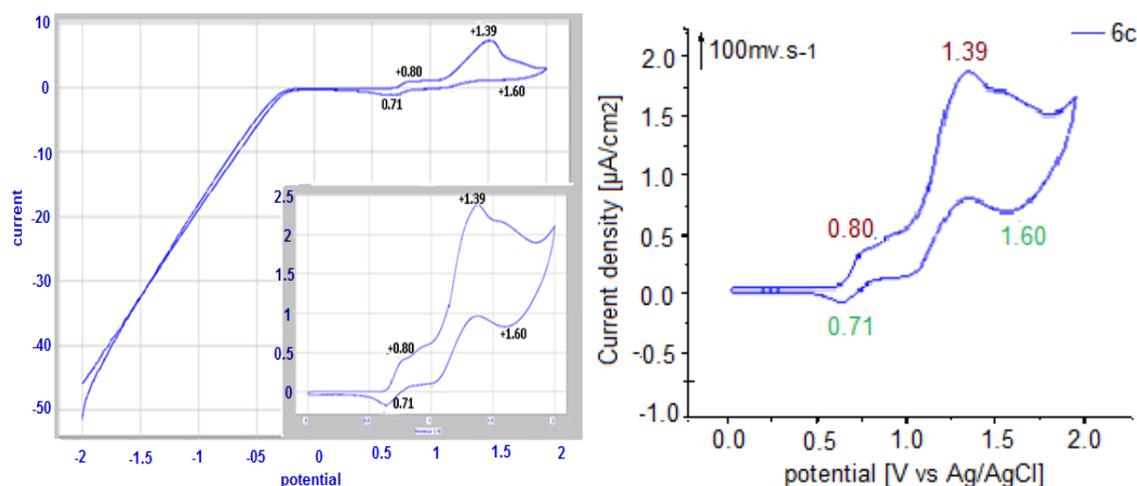
Figure 4.8 : Voltamogramme du sel sulfonate d'alkylidenthiazolidéniums **5c**.

#### 4.3.3.8 Etude du voltamogramme du sel chlorure d'alkylidenthiazolidénium **6c** et la formation du TTTAF **8'c**

Le balayage du voltamogramme (Figure 4.9) nous a permis d'observer deux vagues réversibles avec deux pics anodiques et deux réponses cathodiques.

Les deux pics correspondant à l'oxydation du sel chlorure d'alkylidenthiazolidénium sont situés en (**6c**:  $E_{pa1}$ =0.80;  $E_{pa2}$ = 1.39), et les deux autres pics correspondant à la réduction du sel sont situés en (**6c**:  $E_{pc1}$ = 1.60,  $E_{pc2}$ = 0.71).

Cela indique qu'il y a eu un transfert d'électrons : Oxydation et réduction de deux électrons et donc la transformation du sel **6c** en TTTAF **8'c**.


 Figure 4.9 : Voltammogramme du sel chlorure d'alkylidenthiazolidénium **6c**.

#### 4.3.4 Tableaux récapitulatifs des différents potentiels d'oxydoréduction des sels et leurs précurseurs correspondants

Nous présentons ci-après des tableaux qui résument les différents potentiels d'oxydoréduction de chacun des sels mérocyanines et des sels mérocarbocyanines **5a**, **6a**, **5b**, **6b**, **5c**, **6c** avec leurs précurseurs mérocyanines et mérocarbocyanines **4a**, **4b**, **4c** respectivement, afin de comparer les résultats.

Potentiels du Composé (4a)			Potentiels du Composé (5a)			Potentiels du Composé (6a)		
$Ep_{a1}$	$Ep_{a2}$	$\Delta E_{Pox}$	$Ep_{a1}$	$Ep_{a2}$	$\Delta E_{Pox}$	$Ep_{a1}$	$Ep_{a2}$	$\Delta E_{Pox}$
+1.15	+1.65	+0.50	+1.24	+1.60	+0.36	+0.93	+1.92	+0.99
$Ep_{c1}$	$Ep_{c2}$	$\Delta E_{Red}$	$Ep_{c1}$	$Ep_{c2}$	$\Delta E_{Red}$	$Ep_{c1}$	$Ep_{c2}$	$\Delta E_{Red}$
0	+0.63	+0.63	+0.42	+1.73	+1.31	+0.35	+2.30	+1.95

 Tableau 4.1 : Différents potentiels d'oxydo-réduction des composés **4a**, **5a**, **6a**.

Potentiels du Composé (4b)			Potentiels du Composé (5b)			Potentiels du Composé (6b)		
$Ep_{a1}$	$Ep_{a2}$	$\Delta E_{Pox}$	$Ep_{a1}$	$Ep_{a2}$	$\Delta E_{Pox}$	$Ep_{a1}$	$Ep_{a2}$	$\Delta E_{Pox}$
+1.37	+1.76	+0.39	+0.95	+1.30	+0.35	+0.98	+1.69	+0.71
$Ep_{c1}$	$Ep_{c2}$	$\Delta E_{Red}$	$Ep_{c1}$	$Ep_{c2}$	$\Delta E_{Red}$	$Ep_{c1}$	$Ep_{c2}$	$\Delta E_{Red}$
0	+0.51	+0.51	+0.4	+1.01	+0.61	+0.30	+1.06	+0.76

 Tableau 4.2 : Différents potentiels d'oxydo-réduction des composés **4b**, **5b**, **6b**.

Potentiels du Composé (4c)			Potentiels du Composé (5c)			Potentiels du Composé (6c)		
$E_{pa1}$	$E_{pa2}$	$\Delta E_{Pox}$	$E_{pa1}$	$E_{pa2}$	$\Delta E_{Pox}$	$E_{pa1}$	$E_{pa2}$	$\Delta E_{Pox}$
+1.23	+1.58	+0.35	+0.95	+1.31	+0.36	+0.80	+1.39	+0.59
$E_{pc1}$	$E_{pc2}$	$\Delta E_{Red}$	$E_{pc1}$	$E_{pc2}$	$\Delta E_{Red}$	$E_{pc1}$	$E_{pc2}$	$\Delta E_{Red}$
0	+0.61	+0.61	+0.39	+1.56	+1.17	+0.71	+1.60	+0.89

**Tableau 4.3** : Différents potentiels d'oxydo-réduction des composés **4c**, **5c**, **6c**.

#### 4.3.5 Confirmation de la formation des TTTAFs

La méthode de voltammétrie cyclique nous a permis de suivre le comportement des sels de mérocyanine : (sels sulfonates de thiazolidéniums **5a**, **5b** et sels chlorures de thiazolidéniums **6a**, **6b**) et des sels de mérocarbocyanine : (sel sulfonate d'alkylidèthiazolidénium **5c** et sel chlorure d'alkylidèthiazolidénium **6c**) à différents potentiels. En comparant les voltamogrammes et les différents potentiels des sels avec leurs précurseurs **4a**, **4b**, **4c** pris comme références, on observe que pour les sels on a un système redox de quatre (4) électrons- $\pi$ , dont deux (2) électrons d'oxydation et deux (2) électrons de réduction.

La délocalisation de ces électrons provoque un couplage intramoléculaire des sels ce qui conduit à leur transformation en TTTAFs **7a**, **7b**, **7'a**, **7'b**, **8c**, **8'c**.

Pour les molécules précurseurs, il n'y avait pas de système redox et donc pas de couplage.

**Remarque** : La Confirmation de la présence des TTTAFs a été faite uniquement par une méthode de détection électrochimique *insitu* sous atmosphère inerte et non par les méthodes spectroscopiques usuelles (RMN, MS, UV, etc.) car les TTTAFs sont des espèces très instables et très réactives à l'air et donc leur isolement provoque leur dégradation. Selon la littérature [257], les DTDAFs (analogues des TTTAFs) qui sont également instables à l'air et non isolables, ont été transformés en DTDAF<sup>2+</sup> des dications plus stables et isolables.

Nous pouvons envisager comme perspective, de transformer les TTTAFs à des TTTAF<sup>4+</sup> qui sont des tétracations plus stables et isolables, afin de les caractériser par des méthodes spectroscopiques.

#### 4.4 Relation structure-propriété des TTTAFs

- Les TTTAFs sont des analogues azotés des TTFs (famille des donneurs électroactifs) où les cycles thiols ont été remplacés par des cycles thiazoles (présence d'azote pouvant subir une oxydation ou se lier à un centre métallique) ce qui leur confère un caractère électro-donneur très élevé et donc pourraient-êtr être très réactifs vis-à-vis de composés accepteurs d'électrons et être utilisés dans des réactions d'assemblage pour obtenir de nouveaux complexes de transfert de charge ayant des propriétés supraconductrices.
- Les TTTAFs ont un système  $\pi$ -conjugué, ce qui leur confère un caractère conducteur, et par conséquent, ont des propriétés oxydoréductrices.
- Les TTTAFs ont des propriétés de donneurs d'électrons très élevées, et sont donc très instables et réactifs à l'air, et par conséquent pour les faire réagir avec d'autres molécules telles que les composés accepteurs d'électrons ; il faut utiliser une méthode de détection électrochimique *insitu* dans la cellule, sous atmosphère inerte (milieu dégazé à l'azote).

#### 4.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté la stratégie d'électrosynthèse des TTTAFs à partir des sels de mérocyanines utilisés comme molécules précurseurs.

En appliquant l'électrosynthèse par la méthode de la voltamétrie cyclique à ces sels et en suivant leur comportement *insitu* dans la cellule électrochimique, nous avons pu réaliser le couplage intramoléculaire de ces derniers et par conséquent la formation des TTTAFs.

Nous avons pu confirmer la formation des TTTAFs par le déplacement des vagues d'oxydo-réduction et par la variation des potentiels observés.

À partir de la structure des TTTAFs, qui contient des groupements donneurs d'électrons (azote et soufre) et plusieurs doubles liaisons, on peut les considérer comme des molécules donneuses d'électrons- $\pi$ .

---

## **Conclusion générale & Perspectives**

---

## *Conclusion Générale & Perspectives*

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent le développement d'une stratégie de synthèse par voie électrochimique de nouveaux composés : Les tétrathiatétraazafulvalènes (TTTAFs) comportant plusieurs plateformes hétérocycliques (rhodanines, thiazolinethiones, mérocyanines, mérocarbocyanines ainsi que leurs sels correspondants) utilisés comme molécules précurseurs.

Ces travaux nous ont permis de faire un rappel sur la famille des rhodanines, des thiazolinethiones et des mérocyanines avec leurs sels ainsi que quelques méthodes d'accès à ces composés. Nous avons également présenté des généralités sur l'électrochimie, la conductivité et les différents conducteurs organiques analogues aux TTTAFs.

Dans cette optique, nous avons réalisé avec succès une série de réactions applicables en synthèse organique. Ces dernières ont pour point commun l'utilisation des thiazolinethiones, des rhodanines et des alkylidènerhodanines comme source de produits de départ pour l'élaboration des sels mérocyanines et mérocarbocyanines successivement qui sont utilisées dans l'électrosynthèse des tétrathiatétraazafulvalènes (TTTAFs).

Les rendements des composés préparés sont satisfaisants pour la plupart et ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et spectrométrie de masse (SM).

Après diverses tentatives, en appliquant la voltamétrie cyclique à ces sels et en suivant leur comportement *insitu* dans une cellule électrochimique à trois électrodes, nous avons abouti au couplage intramoléculaire et par conséquent à la formation des TTTAFs. Cette constatation est confirmée par le déplacement des vagues d'oxydo-réduction et la variation des potentiels.

À partir de la structure des TTTAFs, qui contient des groupements donneurs d'électrons (azote et soufre) et plusieurs doubles liaisons, on peut les considérer comme des molécules donneuses d'électrons-  $\pi$ .

Ces résultats préliminaires sont fort encourageants et nous permettent d'envisager des perspectives :

- Soit faire d'autres pharmacomodulations sur le groupement méthylène actif libre des rhodanines avec divers fonctions carbonyles (cétones, aldéhydes,.....etc) pour aboutir à de nouvelles aryldènerhodanines et donc aux mérocarbocyanines.

## *Conclusion Générale & Perspectives*

---

- Soit continuer d'explorer la voltamétrie cyclique sur nos TTTAFs vis-à-vis d'autres structures acceptrice d'électrons- $\pi$  et former par la suite des complexes de transferts de charge.

---

## **Références Bibliographiques**

---

*Références Bibliographiques*

- [1]- Enoki, T., Kiguchi, M. Challenges for single molecule electronic devices with nanographene and organic molecules. *Physica Scripta*, **2018**, 93(5), 053001.
- [2]- Lehn, J. M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **1988**, 27(1), 89-112.
- [3]- Suzuki, T., Yamochi, H., Srdanov, G., Hinkelmann, K., Wudl, F. Bis (ethylenedioxy) tetrathiafulvalene: the first oxygen substituted tetrathiafulvalene. *Journal of the American Chemical Society*, **1989**, 111(8), 3108-3109.
- [4]- Melby, L. R., Harder, R. J., Hertler, W. R., Mahler, W., Benson, R. E., Mochel, W. E. Substituted quinodimethans. II. Anion-radical derivatives and complexes of 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethan. *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, 84(17), 3374-3387.
- [5]- Bloch, A. N., Ferraris, J. P., Cowan, D. O., Poehler, T. O. Microwave conductivities of the organic conductors TTF-TCNQ and ATTF-TCNQ. *Solid State Communications*, **1973**, 13(7), 753-757.
- [6]- Foster, R. Electron donor-acceptor complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, **1980**, 84(17), 2135-2141.
- [7]- Potember, R. S., Poehler, T. O., Rappa, A., Cowan, D. O., Bloch, A. N. A reversible field induced phase transition in semiconducting films of silver and copper TNAP radical-ion salts. *Journal of the American Chemical Society*, **1980**, 102(10), 3659-3660.
- [8]- Jérôme, D., Mazaud, A., Ribault, M., Bechgaard, K. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF) 2PF 6. *Journal de Physique Lettres*, **1980**, 41(4), 95-98.
- [9]- Guérin, D., Carlier, R., Guerro, M., Lorcy, D. Crown-ether annelateddithiadiazafulvalenes. *Tetrahedron*, **2003**, 59(28), 5273-5278.
- [10]- Santana, T. I., Oliveira Barbosa, M., Moraes Gomes, P. A. T., da Cruz, A. C. N., da Silva, T. G., & Leite, A. C. L. Synthesis, anticancer activity and mechanism of action of new thiazole derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, **2018**, 144, 874-886.

- [11]- Zhao, L. X., Yin, M. L., Wang, Q. R., Zou, Y. L., Ren, T., Gao, S., Ye, F. Novel thiazolephenoxy pyridine derivatives protect maize from residual pesticide injury caused by ppo-inhibitor fomesafen. *Biomolecules*, **2019**, 9(10), 514.
- [12]- (a) Manaka, A., Sato, M., Aoki, M., Tanaka, M., Ikeda, T., Toda, Y., Nakaike, S. 2-Acylimino-3H-thiazoline derivatives: A novel template for platelet GPIIb/IIIa receptor antagonists. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, **2001**, 11(8), 1031-1035. (b) Sondhi, S. M., Singh, N., Lahoti, A. M., Bajaj, K., Kumar, A., Lozach, O., Meijer, L. Synthesis of acridinyl-thiazolino derivatives and their evaluation for anti-inflammatory, analgesic and kinase inhibition activities. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2005**, 13(13), 4291-4299. (c) Bae, S., Hahn, H. G., Nam, K. D., Mah, H. Solid-phase synthesis of fungitoxic 2-imino-1, 3-thiazolines. *Journal of combinatorial chemistry*, **2005**, 7(1), 7-9. (d) Ansari, M., Shokrzadeh, M., Karima, S., Rajaei, S., Fallah, M., Ghassemi-Barghi, N., Emami, S. New thiazole-2 (3H)-thiones containing 4-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl) moiety as anticancer agents. *European journal of medicinal chemistry*, **2020**, 185, 111784. (e) Slimane, R. K. *Synthèse et stéréochimie dynamique de nouvelles triades moléculaires atropisomériques hétérocycliques* (Doctoral dissertation, Université d'Oran), **2011**.
- [13]- Kouider, N. H. E. H., Kasmi-Mir, S., Pierrat, P., Magri, P., Madi, F., Kirsch, G. Synthesis and optical properties of novel thermally stable bis-merocyanine dyes. *Journal of Molecular Structure*, **2019**, 1188, 185-195.
- [14]- Khaled, M. T. *Spécialité : Chimie Organique* (Doctoral dissertation, Université de Mostaganem), **2016**.
- [15]- Pepe, G., Pierrot, M. Structure cristalline et moléculaire à  $-150^{\circ}$  C de la diisopropyl-3, 4 méthyl-5  $\Delta$ 4-thiazoline thione-2. Problèmes conformationnels. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **1976**, 32(5), 1321-1325.
- [16]- Katritzky, A. R., Ostercamp, D. L., Yousaf, T. I. The mechanism of the Hantzsch pyridine synthesis: A study by  $^{15}\text{N}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. *Tetrahedron*, **1986**, 42(20), 5729-5738.
- [17]- MKT, S. D. R. A. A. *Mme Souad KASMI née MIR. Synthèse des rhodacyanines analogues au mkt-077* (Doctoral dissertation, Université de Tiaret Co-directeur de Thèse Mr. J. HAMELIN Professeur, Université de Rennes I), **2006**.

- [18]- Saeed, A., Shaheen, U., Hameed, A., Kazmi, F. Synthesis and antimicrobial activity of some novel 2-(substituted fluorobenzoylimino)-3-(substituted fluorophenyl)-4-methyl-1, 3-thiazolines. *Journal of Fluorine Chemistry*, **2010**, 131(3), 333-339.
- [19]- Groebel, W. Über die Synthese von 5-[Aryl (alkyl)-mercapto]-thiazolonen-(2). *Chemische Berichte*, **1960**, 93(4), 896-901.
- [20]- Hartung, J., Schwarz, M. Towards improved alkoxy radical precursors-the synthesis of N-alkoxy-4-(p-chlorophenyl) thiazole-2 (3H)-thiones. *Synlett*, **1997**, 1997(07), 848-850.
- [21]- Ritter, J. J., Sokol, H. The Preparation of Certain Mercaptothiazoles and Thiazyl Disulfides1. *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70(10), 3419-3421.
- [22]- Humphlett, W. J., & Lamon, R. W. 4-Thiazoline-2-thiones. II. Preparation of 4-alkylsulfonylmethyl derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, **1964**, 29(8), 2148-2150.
- [23]- M. Mehdid Mohammed Amine. *Synthèse et caractérisation de la n-(o aminophenyl)thiazoline-2-thione et ses dérivées surées et amides* (Doctoral dissertation, Université de Tlemcen), **2011**.
- [24]- Andreoli, F. *Synthèse et caractérisation d'atropisomères hétérocycliques : préparation d'une librairie et applications à la reconnaissance énantiosélective* (Doctoral dissertation, Aix-Marseille 3), **2006**.
- [25]- Mahapatra, G. N. Synthesis of thiazoline compounds and the use of their mercurated derivatives as fungicides and bactericides. *J. Proc. Inst. Chemists (India)*, **1959**, 31, 113-117.
- [26]- Xia, M., Lu, Y. D. Microwave-Accelerated, Three-Component, One-Step Synthesis of 2-Acyylimino-3-aryl-3 H-thiazolines under Solvent-Free Conditions. *Synthetic communications*, **2006**, 36(12), 1637-1643.
- [27]- Aitken, R. A., Armstrong, D. P., Mesher, S. T. Oxidation of Five-Membered Ring Heterocycles Containing N and S. In *Progress in Heterocyclic Chemistry*, **1990**, 2, 1-21.
- [28]- Jenny, C., Heimgartner, H. Synthese von 4, 4-disubstituierten 1, 3-Thiazol-5 (4H)-thionen. *Helvetica chimica acta*, **1986**, 69(2), 374-388.
- [29]- Olivier, C., Toplak, R., Guerro, M., Carlier, R., Lorcy, D. Novel route to crown ether annelated dithiadiazafulvalenes. *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8(2), 235-242.

- [30]- Roussel, C., Andreoli, F., Roman, M., Hristova, M., Vanthuyne, N. New route to 3-alkylthiazolo [3, 2-a] benzimidazole derivatives. *Molecules*, **2005**, *10*(2), 327-333.
- [31]- Vicini, P., Geronikaki, A., Anastasia, K., Incerti, M., Zani, F. Synthesis and antimicrobial activity of novel 2-thiazolylimino-5-arylidene-4-thiazolidinones. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2006**, *14*(11), 3859-3864.
- [32]- Katritzky, A. R., Tarr, R. D., Heilmann, S. M., Rasmussen, J. K., Krepski, L. R. Synthesis and characterization of poly ([3H]-thiazole-2-thione) s. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1987**, *25*(12), 3205-3214.
- [33]- Hîrtopeanu, A., Suteu, C., Uncuta, C., Mihai, G., Roussel, C. Bis [oxo/thioxothiazoliny] Aromatic Compounds-Synthesis and Conformational Assignment. *European Journal of Organic Chemistry*, **2000**, *2000*(6), 1081-1090.
- [34]- Roussel, C., Hart, N., Bonnet, B., Suteu, C., Hirtpeanu, A., Kravtsov, V. C., Vanthuyne, N. Contribution of chiral HPLC in tandem with polarimetric detection in the determination of absolute configuration by chemical interconversion method: Example in 1-(thi)oxothiazoliny-3-(thi)oxothiazoliny toluene atropisomer series. *Chirality: The Pharmacological, Biological, and Chemical Consequences of Molecular Asymmetry*, **2002**, *14*(8), 665-673.
- [35]- Časar, Z., Guerin, D., Toplak Časar, R., Lorcy, D. Synthesis and redox properties of azino-chalcogenoazafulvalenes: an entry to electroactive azino macrocyclic compounds. *Acta Chimica Slovenica*, **2010**, *57*(1).
- [36]- Kasmi-Mir, S., Zradni, F. Z., Kouider, N. H., Rahmouni, M., Kirsch, G. Synthesis of Thiazolinethione-5-Carbaldehydes by Vilsmeier-Haackformylation and transformation into Imines Chromophores. *International Journal of ChemTech Research*, **2018**, *11*(03), 183-191.
- [37]- Mabkhot, Y. N., Algarni, H., Alsayari, A., Bin Muhsinah, A., Kheder, N. A., Almarhoon, Z. M., Al-Aizari, F. A. Synthesis, X-ray analysis, biological evaluation and molecular docking study of new thiazoline derivatives. *Molecules*, **2019**, *24*(9), 1654.
- [38]- Belot, V. *Accès à une bibliothèque ciblée de n-aryl-thiazoline-2-thiones pour l'établissement d'une nouvelle échelle de taille de substituants usuels* (Doctoral dissertation, Aix-Marseille), **2017**.
- [39]- Bounemala, S., Lahlou, C. *Étude bibliographique sur les dérivés de thiazoles* (Doctoral dissertation, University of Jijel), **2020**.

- [40]- Rovis, T. Development of chiral bicyclic triazolium salt organic catalysts: the importance of the N-aryl substituent. *Chemistry letters*, **2008**, 37(1), 2-7.
- [41]- Yano, Y., Tamura, Y., Hoshino, Y., Tagaki, W. Mechanism of Base Catalyzed Oxidation of 2-(1-Hydroxyalkyl) thiazolium Ion with 3-Methylflavin. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1980**, 53(8), 2340-2343.
- [42]- Takamizawa, A., Hirai, K., Ishiba, T. Studies on Pyrimidine Derivatives and Related Compounds. LXXII. Syntheses and Reactions of Thiamine Sulfur Analogues and Related Derivatives. (1). *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **1971**, 19(11), 2222-2228.
- [43]- Hassan, A. Y. Some reactions of 2-cyanomethyl-1, 3-benzothiazole with expected biological activity. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2009**, 184(11), 2856-2869.
- [44]- Hassan, A. A., Mohamed, N. K., Aly, A. A., Tawfeek, H. N., Bräse, S., Nieger, M. Synthesis and structure confirmation of 2, 4-disubstituted thiazole and 2, 3, 4-trisubstituted thiazole as thiazolium bromide salts. *Monatshheft für Chemie-Chemical Monthly*, **2020**, 151(7), 1143-1152.
- [45]- Ali, S. H., Sayed, A. R. Review of the synthesis and biological activity of thiazoles. *Synthetic Communications*, **2021**, 51(5), 670-700.
- [46]- Castells, J., Domingo, L., López-Calahorra, F., Martí, J. New evidence supporting bis(thiazolin-2-ylidene)s as the actual catalytic species in the benzoin condensation. *Tetrahedron letters*, **1993**, 34(3), 517-520.
- [47]- Jolly, P. I., Fleary-Roberts, N., O'Sullivan, S., Doni, E., Zhou, S., Murphy, J. A. Reactions of triflate esters and triflamides with an organic neutral super-electron-donor. *Organic & biomolecular chemistry*, **2012**, 10(30), 5807-5810.
- [48]- Yamashita, K., Tokuda, H., Tsuda, K. Syntheses of new thiazolium salt polymers and their catalytic activities. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1989**, 27(4), 1333-1339.
- [49]- Sun, J., Shen, G. L., Huang, Y., Yan, C. G. Formation of diverse polycyclic spirooxindoles via three-component reaction of isoquinolinium salts, isatins and malononitrile. *Scientific reports*, **2017**, 7(1), 1-10.
- [50]- (a) Liu, J., Wu, Y., Piao, H., Zhao, X., Zhang, W., Wang, Y., Liu, M. A Comprehensive Review on the Biological and Pharmacological Activities of Rhodanine Based Compounds for

Research and Development of Drugs. *Mini reviews in medicinal chemistry*, **2018**, 18(11), 948-961. (b) Mousavi, S. M., Zarei, M., Hashemi, S. A., Babapoor, A., Amani, A. M. A conceptual review of rhodanine: current applications of antiviral drugs, anticancer and antimicrobial activities. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, **2019**, 47(1), 1132-1148.

[51]- Lesyk, R. B., Zimenkovsky, B. S. 4-Thiazolidones: centenarian history, current status and perspectives for modern organic and medicinal chemistry. *Current Organic Chemistry*, **2004**, 8(16), 1547-1577.

[52]- Safer, A. *Synthèse sous activation micro-ondes de dérivés 5-arylidène rhodanines, catalysée par l'acide borique et boronique* (Doctoral dissertation, Université d'Oran), **2012**.

[53]- Halimehjani, A. Z., Hosseinkhany, S. One-pot three-component route for the synthesis of rhodanine derivatives in water. *Synthesis*, **2015**, 47(20), 3147-3152.

[54]- Kamila, S., Ankati, H., Harry, E., Biehl, E. R. A facile synthesis of novel 3-(aryl/alkyl-2-ylmethyl)-2-thioxothiazolidin-4-ones using microwave heating. *Tetrahedron Letters*, **2012**, 53(17), 2195-2198.

[55]- Ravi, S., Chiruvella, K. K., Rajesh, K., Prabhu, V., Raghavan, S. C. 5-Isopropylidene-3-ethyl rhodanine induce growth inhibition followed by apoptosis in leukemia cells. *European journal of medicinal chemistry*, **2010**, 45(7), 2748-2752.

[56]- Murugan, R., Anbazhagan, S., Narayanan, S. S. Synthesis and in vivo antidiabetic activity of novel dispiropyrrolidines through [3+ 2] cycloaddition reactions with thiazolidinedione and rhodanine derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, **2009**, 44(8), 3272-3279.

[57]- El Ajlaoui, R., Ouafa, A., Mojahidi, S., El Ammari, L., Saadi, M., El Mostapha, R. Unexpected Synthesis of Novel 3-Allyl-5-(arylidene)-2-thioxo-thiazolidin-4-ones in Reactions of 3-Allylrhodanine with 2-Arylidene-4-methyl-5-oxopyrazolidinium Ylides. *Synthetic Communications*, **2015**, 45(17), 2035-2042.

[58]- Sing, W. T., Lee, C. L., Yeo, S. L., Lim, S. P., Sim, M. M. Arylalkylidene rhodanine with bulky and hydrophobic functional group as selective HCV NS3 protease inhibitor. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, **2001**, 11(2), 91-94.

[59]- N'ta Ambeu, C., Déliko Dago, C., Karime Coulibaly, W., Békro, Y. A., A Mamyrbékova-Békro, J., Pierre Bazureau, J. Microwave Assisted Prospective Synthesis of New 5-Arylidene

Rhodanine Derivatives Bearing a 3-[4-(3-Aminopropyl) piperazin-1-yl] propyl Side Chain. *Current microwave chemistry*, **2016**, 3(2), 145-156.

[60]- Ramkumar, K., Yarovenko, V. N., Nikitina, A. S., Zavarzin, I. V., Krayushkin, M. M., Kovalenko, L. V., Neamati, N. Design, synthesis and structure-activity studies of rhodanine derivatives as HIV-1 integrase inhibitors. *Molecules*, **2010**, 15(6), 3958-3992.

[61]- (a) Boureghda, C., Boulcina, R., Dorcet, V., Berree, F., Carboni, B., Debache, A. Facile synthesis of 5-arylidene rhodanine derivatives using Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> as an eco-friendly catalyst. Access to 2-mercapto-3-aryl-acrylic acids and a benzoxaborole derivative. *Tetrahedron Letters*, **2021**, 62, 152690. (b) Subhedar, D. D., Shaikh, M. H., Nawale, L., Yeware, A., Sarkar, D., Khan, F. A. K., Shingate, B. B. Novel tetrazoloquinoline–rhodanineconjugates: highly efficient synthesis and biological evaluation. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, **2016**, 26(9), 2278-2283. (c) Azizi, N., Hasani, M., Khajeh, M., Edrisi, M. A straightforward and sustainable one-pot, four-component synthesis of rhodanine derivatives. *TetrahedronLetters*, **2015**, 56(10), 1189-1192.

[62]- Molnar, M., Brahmabhatt, H., Rastija, V., Pavić, V., Komar, M., Karnaš, M., Babić, J. Environmentally friendly approach to Knoevenagel condensation of rhodanine in choline chloride: Urea deep eutectic solvent and QSAR studies on their antioxidant activity. *Molecules*, **2018**, 23(8), 1897.

[63]- Salem, M., Elewa, M., Said, M. Review Article on Rhodanine Ring. *Records of Pharmaceutical and Biomedical Sciences*, **2021**, 5, 83-89.

[64]- Bourahla, K., Derdour, A., Rahmouni, M., Carreaux, F., Bazureau, J. P. A practical access to novel 2-amino-5-arylidene-1, 3-thiazol-4 (5H)-ones via sulfur/nitrogen displacement under solvent-free microwave irradiation. *Tetrahedron letters*, **2007**, 48(33), 5785-5789.

[65]- Radi, M., Botta, L., Casaluce, G., Bernardini, M., Botta, M. Practical one-pot two-step protocol for the microwave-assisted synthesis of highly functionalized rhodanine derivatives. *Journal of combinatorial chemistry*, **2010**, 12(1), 200-205.

[66]- Gabillet, S., Lecerclé, D., Loreau, O., Carboni, M., Dézard, S., Gomis, J. M., Taran, F. Phosphine-catalyzed construction of sulfur heterocycles. *Organic letters*, **2007**, 9 (20), 3925-3927.

- [67]- Alizadeh, A., Rostamnia, S., Zohreh, N., Hosseinpour, R. A simple and effective approach to the synthesis of rhodanine derivatives via three-component reactions in water. *Tetrahedron Letters*, **2009**, 50(14), 1533-1535.
- [68]- Marković, R., Pergal, M. M., Baranac, M., Stanisavljev, D., Stojanovićb, M. An expedient solvent-free synthesis of (Z)-2-alkylidene-4-oxothiazolidine derivatives under microwave irradiation. *Arkivoc*, **2006**, 2, 83-90.
- [69]- El-Gaby, M. S., Ali, G. A. E. H., El-Maghraby, A. A., Abd El-Rahman, M. T., Helal, M. H. Synthesis, characterization and in vitro antimicrobial activity of novel 2-thioxo-4-thiazolidinones and 4, 4'-bis (2-thioxo-4-thiazolidinone-3-yl) diphenylsulfones. *European Journal of medicinal chemistry*, **2009**, 44(10), 4148-4152.
- [70]- Arafa, W. A., Shaker, R. M., Rabeh, S. A. Prospective Study Directed to the Synthesis of Symmetrical Linked Bis-rhodanine Derivatives with Their Antimicrobial Activity. *Heterocycles*, **2016**, 92(7), 1224-1243.
- [71]- Amin, R. Q., Ahmad, H. O. Synthesis, computational study, and antibacterial activity of rhodanine and thiazolidine-2, 4-dione scaffolds. *Zanco Journal of Pure and Applied Sciences*, **2020**, 32(3), 139-156.
- [72]- Maddila, S., Gorle, S., Jonnalagadda, S. B. Drug screening of rhodanine derivatives for antibacterial activity. *Expert opinion on drug discovery*, **2020**, 15(2), 203-229.
- [73]- Putra, O. D., Umeda, D., Nugraha, Y. P., Furuishi, T., Nagase, H., Fukuzawa, K., Yonemochi, E. Solubility improvement of epalrestat by layered structure formation via cocrystallization. *CrystEngComm*, **2017**, 19(19), 2614-2622.
- [74]- Janat, B. J. P. M. B. *Synthèse d'analogues de la pentamidine porteurs de plateformes hétérocycliques (rhodanine, benzimidazole, pyrazole et imidazole) et leurs évaluations biologiques* (Doctoral dissertation, Rennes 1), **2015**.
- [75]- Abou-Dobara, M. I., Omar, N. F., Diab, M. A., El-Sonbati, A. Z., Morgan, S. M., El-Mogazy, M. A. Allyl rhodanine azo dye derivatives: Potential antimicrobials target d-alanyl carrier protein ligase and nucleoside diphosphate kinase. *Journal of cellular biochemistry*, **2019**, 120(2), 1667-1678.

- [76]- Subhedar, D. D., Shaikh, M. H., Shingate, B. B., Nawale, L., Sarkar, D., Khedkar, V. M., Sangshetti, J. N. Quinolidene-rhodanine conjugates : facile synthesis and biological evaluation. *European journal of medicinal chemistry*, **2017**, *125*, 385-399.
- [77]- Ahn, J., Oh, S., Lee, H., Lee, S., Song, C. E., Lee, H. K., Lee, J. C. Simple and versatile non-fullerene acceptor based on benzothiadiazole and rhodanine for organic solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, **2019**, *11*(33), 30098-30107.
- [78]- Lee, C. H., Chiang, C. L., Liu, S. J. Electrospun nanofibrous rhodanine/polymethylmethacrylate membranes for the removal of heavy metal ions. *Separation and Purification Technology*, **2013**, *118*, 737-743.
- [79]- Liu, Z. H., Zhou, F. Q., Jiang, F. M., Huang, R. H., Yang, L., Zhou, L. Z. Determination of trace gold by flame atomic absorption spectrometry after separation and preconcentration with load nanometer titanium dioxide. *Guang pu xue yu Guang pu fen xi= Guang pu*, **2008**, *28*(2), 456-459.
- [80]- El-Sherbiny, M. F., Salam, N. E. Potentiometric and thermodynamic studies of 5-phenyl azorhodanine derivatives and their metal complexes. *ERJ. Engineering Research Journal*, **2007**, *30*(2), 259-266.
- [81]- Hu, Q., Chen, X., Yang, X., Huang, Z., Chen, J., Yang, G. Solid phase extraction and spectrophotometric determination of Au (III) with 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo) thiorhodanine. *Analytical sciences*, **2006**, *22*(4), 627-630.
- [82]- Dhiman, T. K., Singh, S. Enhanced Catalytic and Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant Rhodamine-B by LaMnO<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized by Non-Aqueous Sol-Gel Route. *physica status solidi (a)*, **2019**, *216*(11), 1900012.
- [83]- (a) Döner, A., Yüce, A. O., Kardaş, G. Inhibition effect of rhodanine-N-acetic acid on copper corrosion in acidic media. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2013**, *52*(29), 9709-9718. (b) Solmaz, R., Kardaş, G., Erbil, M. The Rhodanine inhibition effect on the corrosion of a mild steel in acid along the exposure time. *Protection of Metals*, **2007**, *43*(5), 476-482. (c) Salcı, A., Solmaz, R. Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies. *Progress in Organic Coatings*, **2018**, *125*, 516-524.

- [84]- Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., Kiasat, A. R., Yahyavi, H. Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5 (p-dimethylaminobenzylidene) rhodanine complex on silica-PEG as a new adsorbent. *Microchimica Acta*, **2010**, 170(1), 135-140.
- [85]- Frath, D. *Nouveaux complexes borates fluorescents: synthèses, propriétés et applications* (Doctoral dissertation, Université de Strasbourg), **2013**.
- [86]- Pudhom, K., Kasai, K., Terauchi, H., Inoue, H., Kaiser, M., Brun, R., Takasu, K. Synthesis of three classes of rhodacyanine dyes and evaluation of their in vitro and in vivo antimalarial activity. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2006**, 14(24), 8550-8563.
- [87]- Lasing, T., Phumee, A., Siriyasatien, P., Chitchak, K., Vanalabhpattana, P., Mak, K. K., Khotavivattana, T. Synthesis and antileishmanial activity of fluorinated rhodacyanine analogues: The 'fluorine-walk' analysis. *Bioorganic & medicinal chemistry*, **2020**, 28 (1), 115187.
- [88]- Park, S. Y., Oh, S. W. Synthesis of merocyanines analogues based on the pyrazolin-5-one system. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2003**, 24(5), 569-572.
- [89]- Shirinian, V. Z., Shimkin, A. A. Merocyanines: synthesis and application. *Heterocyclic Polymethine Dyes*, **2008**, 14, 75-105).
- [90]- Shimkin, A. A., Shirinian, V. Z., Mailyan, A. K., Krayushkin, M. M. Synthesis of spiropyran and merocyanine dyes based on 1-benzothieno [3, 2-b] pyrrole. *Russian Chemical Bulletin*, **2009**, 58(2), 380-386.
- [91]- Moghimi, S., Heravi, M. M., Oskooie, H. A., Beheshtiha, Y. S. A novel un-catalyzed and solvent-free method for the synthesis of 2-thioxothiazolidin-4-ones. *Scientia Iranica*, **2014**, 21(3), 748-751.
- [92]- Habib, N. S., Rida, S. M., Badawey, E. A. M., Fahmy, H. T. Y., Ghozlan, H. A. Synthesis and antimicrobial activity of rhodanine derivatives. *European journal of medicinal chemistry*, **1997**, 32(9), 759-762.
- [93]- Chen, L., Nie, H., Zhang, G., Gong, F., Yang, Y., Gong, C., Xiao, K. Cyanide ion colorimetric chemosensor based on protonated merocyanine in EtOH. *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55(19), 3017-3023.

- [94]- Kay, A. J., Woolhouse, A. D., Gainsford, G. J., Haskell, T. G., Barnes, T. H., McKinnie, I. T., Wyss, C. P. A simple, novel method for the preparation of polymer-tetherable, zwitterionic merocyanine NLO-chromophores. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**, *11*(4), 996-1002.
- [95]- Lepikhova, S. V., Pilyugin, G. T. Investigations in the field of synthetic dyes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **1970**, *4*(1), 71-74.
- [96]- Shimkin, A. A., Shirinian, V. Z., Nikalin, D. M., Krayushkin, M. M., Pivina, T. S., Troitsky, N. A., Starikova, Z. A. Isomerization of 3H-to 2H-[1] Benzothieno [3, 2-b] pyrroles and Synthesis of the First Merocyanine Dyes Based on Them. *Chemistry Europe*, **2006**, *2006* (9), 2087-2092.
- [97]- Nesterov, V. N., Aitov, I. A., Sharanin, Y. A., Struchkov, Y. T. Synthesis and molecular and crystal structure of 1-allyl-4-[2-cyano-2-(indan-1, 3-dione-2-ylidene) ethylidene]-1, 4-dihydroquinoline. *Russian chemical bulletin*, **1996**, *45*(1), 164-167.
- [98]- Würthner, F., Sens, R., Etzbach, K. H., Seybold, G. Design, Synthesis, and Evaluation of a Dye Library: Glass-Forming and Solid-State Luminescent Merocyanines for Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **1999**, *38*(11), 1649-1652.
- [99]- Andreu, R., Garín, J., Orduna, J., Alcalá, R., Villacampa, B. Novel NLO-phores with proaromatic donor and acceptor groups. *Organic letters*, **2003**, *5*(17), 3143-3146.
- [100]- Fitjer, L., Gerke, R., Lüttke, W., Müller, P., Usón, I. Synthesis, crystal structure and light absorption of vinylogous N, N'-dialkylindigos. *Tetrahedron*, **1999**, *55*(50), 14421-14428.
- [101]- Coelho, F. L., da Costa Duarte, R., de Ávila Braga, C., Toldo, J. M., Gonçalves, P. F. B., da Silveira Santos, F., Rodembusch, F. S. Benzothiazole merocyanine dyes as middle pH optical sensors. *Dyes and Pigments*, **2020**, *176*, 108193.
- [102]- Murugan, N. A., Kongsted, J., Rinkevicius, Z., Ågren, H. Demystifying the solvatochromic reversal in Brooker's merocyanine dye. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2011**, *13*(4), 1290-1292.
- [103]- (a) Bletz, M., Pfeifer-Fukumura, U., Kolb, U., Baumann, W. Ground-and first-excited-singlet-state electric dipole moments of some photochromic spirobenzopyrans in their spiropyran and merocyanine form. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2002**, *106*(10), 2232-2236. (b) Rösch, U., Yao, S., Wortmann, R., Würthner, F. Fluorescent H-aggregates of merocyanine dyes. *Angewandte Chemie*, **2006**, *118*(42), 7184-7188. (c) Leng, W., Würthner,

F., Kelley, A. M. Solvent-dependent vibrational frequencies and reorganization energies of two merocyanine chromophores. *The Journal of Physical Chemistry A*, **2005**, *109*(8), 1570-1575.

(d) Poronik, Y. M., Hugues, V., Blanchard-Desce, M., Gryko, D. T. Octupolar merocyanine dyes: a new class of nonlinear optical chromophores. *Chemistry-a European Journal*, **2012**, *18*(30), 9258.

[104]- Morley, J. O., Fitton, A. L. Fundamental studies on the structure and spectroscopic behavior of phenol blue. *The Journal of Physical Chemistry A*, **1999**, *103*(51), 11442-11450.

[105]- Schönefeld, K., Barann, A., Vogel, K., Feller, K. H., Kunze, D., Müller, P., Weber, E. Fluorescence studies of crown ether complexes–solvent effects regarding the inclusion properties of host–guest sensor complexes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **2005**, *85*(9-11), 655-663.

[106]- Cavalli, V., da Silva, D. C., Machado, C., Machado, V. G., Soldi, V. The fluorosolvatochromism of Brooker's merocyanine in pure and in mixed solvents. *Journal of fluorescence*, **2006**, *16*(1), 77-86.

[107]- (a) Parthasarathy, V., Pandey, R., Das, P. K., Castet, F., Blanchard-Desce, M. Linear and Nonlinear Optical Properties of Tricyanopropylidene-Based Merocyanine Dyes: Synergistic Experimental and Theoretical Investigations. *ChemPhysChem*, **2018**, *19*(2), 187-197. (b) Murrey, T. L., Hertel, D., Nowak, J., Bruker, R., Limböck, T., Neudörfl, J., Meerholz, K. Investigation of Hierarchical Structure Formation in Merocyanine Photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2020**, *124*(36), 19457-19466. (c) Ji, R., Fu, S., Zhang, X., Han, X., Liu, S., Wang, X., Liu, Y. Fluorescent holographic fringes with a surface relief structure based on merocyanine aggregation driven by blue-violet laser. *Scientific reports*, **2018**, *8*(1), 1-10. (d) Aimukhanov, A. K., Ibrayev, N. K., Ishchenko, A. A., Kulinich, A. V. Effect of Silver and Gold Nanoparticles on the Spectral and Luminescent Properties of a Merocyanine Dye. *Theoretical and Experimental Chemistry*, **2019**, *54*(6), 369-374. (e) Bhuvaneshwari, R., Nagarajan, V., Chandiramouli, R. First-principles investigation on switching properties of spiropyran and merocyanine grafted graphyne nanotube device. *Chemical Physics Letters*, **2018**, *691*, 37-43.

[108]- Meyer, T., Ogermann, D., Pankrath, A., Kleinermanns, K., Müller, T. J. Phenothiazinyl rhodanylidene merocyanines for dye-sensitized solar cells. *The Journal of organic chemistry*, **2012**, *77*(8), 3704-3715.

- [109]- Bürckstümmer, H., Kronenberg, N. M., Gsänger, M., Stolte, M., Meerholz, K., Würthner, F. Tailored merocyanine dyes for solution-processed BHJ solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20(2), 240-243.
- [110]- Nordhaus, M. A., Krongauz, V. V., Hai, T. T. Synthesis of solvatochromic merocyanine dyes and their immobilization to polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **2017**, 134(5).
- [111]- (a) Abhinit, M., Ghodke, M., Pratima, N. A. Exploring potential of 4-thiazolidinone: a brief review. *Int J Pharm Pharm Sci*, **2009**, 1(1), 47-64. (b) Tillotson, J. P., Bogdanov, G., Jucov, E. V., Khrustalev, V. N., Rigin, S., Hales, J. M., Timofeeva, T. V. Synthesis, structure, linear and nonlinear properties of tricyanofuran-terminated merocyanine dyes. *Journal of Molecular Structure*, **2019**, 1189, 146-154.
- [112]- (a) Wu, J. Y., Lam, Y. W., Falk, C. X., Cohen, L. B., Fang, J., Loew, L., Tsau, Y. Voltage-sensitive dyes for monitoring multineuronal activity in the intact central nervous system. *The Histochemical journal*, **1998**, 30(3), 169-187. (b) Kulbacka, J., Pola, A., Mosiadz, D., Choromanska, A., Nowak, P., Kotulska, M., Saczko, J. Cyanines as efficient photosensitizers in photodynamic reaction: photophysical properties and in vitro photodynamic activity. *Biochemistry (Moscow)*, **2011**, 76(4), 473-479. (c) Shindy, H. A., El-Maghraby, M. A., Eissa, F. M. Synthesis, photosensitization and antimicrobial activity of certain oxadiazine cyanine dyes. *Dyes and pigments*, **2006**, 70(2), 110-116.
- [113]- Banerjee, M., Pal, U., Subudhhi, A., Chakrabarti, A., Basu, S. Interaction of Merocyanine 540 with serum albumins: photophysical and binding studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2012**, 108, 23-33.
- [114]- Kasmi-Mir, S., Djafri, A., Hamelin, J., Paquin, L., Bazureau, J. P., Rahmouni, M. Synthesis of New Rhodacyanines Analogous to MKT-077 under Microwave Irradiation. *Synthetic Communications*, **2007**, 37(22), 4017-4034.
- [115]- Nsubuga, A., Mandl, G. A., Capobianco, J. A. Investigating the reactive oxygen species production of Rose Bengal and Merocyanine 540-loaded radioluminescent nanoparticles. *Nanoscale Advances*, **2021**, 3(5), 1375-1381.
- [116]- Yamamoto, N., Ohnishi, T., Hatakeyama, M., Tsubomura, H. Photoelectric properties of molecular layers of a fatty acid mixed with cyanine dyes. *Thin Solid Films*, **1980**, 68(1), 191-198.

[117]- Akamatu, H., Inokuchi, H., Matsunaga, Y. Electrical conductivity of the perylene–bromine complex. *Nature*, **1954**, 173(4395), 168-169.

[118]- (a) Li, J., Li, M., Cen, Z., Wang, G., Fu, X. Synthesis and electrochromic properties of new 1, 2-vinylbipyridinium salts with TCNQ anionic radical. *Scientia Sinica Chimica*, **2015**, 45(6), 629-639. (b) Vegter, J. G., Hibma, T., Kommandeur, J. New phase transitions in simple M-TCNQ-salts. *Chemical Physics Letters*, **1969**, 3(6), 427-429. (c) Wei, Y., Ren, X., Ma, H., Sun, X., Zhang, Y., Kuang, X., Wei, Q. In situ Formed Co (TCNQ) 2 Metal-Organic Framework Array as a High-Efficiency Catalyst for Oxygen Evolution Reactions. *Chemistry–A European Journal*, **2018**, 24(9), 2075-2079.

[119]- (a) Martín, N. Tetrathiafulvalene: the advent of organic metals. *Chemical Communications*, **2013**, 49(63), 7025-7027. (b) Hasegawa, M., Takano, J. I., Enozawa, H., Kuwatani, Y., Iyoda, M. Aggregation of star-shaped tris (tetrathiafulvalenylethynyl) benzene in solution and in the solid state. *Tetrahedron letters*, **2004**, 45(21), 4109-4112.

[120]- Midoune, A. *Etude physico-chimique des conducteurs moléculaires à base d'accepteur de TCNQ* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra), **2015**.

[121]- (a) Nishijo, J., Uchida, M., Enomoto, M., Akita, M. A chromium (III) bis-acetylide complex containing a trans-diethyl-ethylenedithio-substituted tetrathiafulvalene (TTF) derivative: synthesis, crystal structures, and magnetic properties. *Transition Metal Chemistry*, **2021**, 46(5), 373-380. (b) Jana, A., Ishida, M., Park, J. S., Bähring, S., Jeppesen, J. O., Sessler, J. L. Tetrathiafulvalene-(TTF-) derived oligopyrrolic macrocycles. *Chemical reviews*, **2017**, 117(4), 2641-2710. (c) Canevet, D., Salle, M., Zhang, G., Zhang, D., Zhu, D. Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives: key building-blocks for switchable processes. *Chemical communications*, **2009**, (17), 2245-2269.

[122]- Bitar, Z. *Electrocatalyse de la réduction sélective du dioxyde de carbone sur électrodes à diffusion de gaz* (Doctoral dissertation, Grenoble), **2014**.

[123]- Zhao, Y., Ding, Y., Li, Y., Peng, L., Byon, H. R., Goodenough, J. B., Yu, G. A chemistry and material perspective on lithium redox flow batteries towards high-density electrical energy storage. *Chemical Society Reviews*, **2015**, 44(22), 7968-7996.

[124]- Yan, Z., Hitt, J. L., Turner, J. A., Mallouk, T. E. Renewable electricity storage using electrolysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2020**, 117(23), 12558-12563.

- [125]- Kissinger, P. T., Preddy, C. R., Shoup, R. E., Heineman, W. R. Fundamental concepts of analytical electrochemistry. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 193 (9), 11-50.
- [126]- Frankel, G. S. Fundamentals of corrosion kinetics. *Active protective coatings*, **2016**, 233, 17-32.
- [127]- Ribeiro, J. S., Freitas, M. B., Freitas, J. C. Recycling of graphite and metals from spent Li-ion batteries aiming the production of graphene/CoO-based electrochemical sensors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2021**, 9(1), 104689.
- [128]- Martin, L. *Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium: caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage* (Doctoral dissertation, Pau), **2013**.
- [129]- Audebert, P., Miomandre, F., Clavier, G., Vernières, M. C., Badré, S., Méallet-Renault, R. Synthesis and properties of new tetrazines substituted by heteroatoms: towards the world's smallest organic fluorophores. *Chemistry—A European Journal*, **2005**, 11(19), 5667-5673.
- [130]- Le Gorrec, B., Montella, C., Diard, J. P. *Equilibres chimiques et électrochimiques en solution aqueuse*. Hermann, **2007**.
- [131]- Udriou, S. N. *Développement de piles à combustible de type SOFC en technologie planaire couches épaisses. Application à l'étude de dispositifs en configuration mono-chambre* (Doctoral dissertation, Saint-Etienne, EMSE), **2009**.
- [132]- (a) Zoski, C. G. (Ed.). *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, **2006**. (b) Watanabe, T., Fiorani, A., Valenti, G., Paolucci, F., Einaga, Y. Co-reactant-on-demand ECL: electrogenerated chemiluminescence by the in situ production of S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> at boron-doped diamond electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, 138(48), 15636-15641.
- [133]- Ali, L. *Préparation de l'électrode de fer sous forme de couche mince. Etude de l'oxydation et de la réduction du fer dans différents milieux* (Doctoral dissertation, thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, ANNABA), **2011**.
- [134]- Skoog, D. A., West, D. M. *Chimie analytique*. De Boeck Supérieur, **2015**.
- [135]- Tremillon, B., Durand, G. Électrochimie. Fonctionnement des cellules d'électrolyse. *Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés*, **2001**, 1(J1608), J1608-1.

- [136]- Ali Omar, A. Y. *Élaboration et modélisation de la cinétique d'électropolymerisation de polymères conducteurs sous champ magnétique* (Doctoral dissertation, Reims), **2016**.
- [137]- Bard, A. J., Faulkner, L. R. Fundamentals and applications. *Electrochemical methods*, **2001**,2(482), 580-632.
- [138]- Rahmi, M. I. *Etude et modelisation d'électrodes à membrane polymère indicatrices d'ions. Application a la détection des tensioactifs ioniques* (Doctoral dissertation, Paris 6), **2000**.
- [139]- Deluzarche, M., Zimmerlin, É. Réalisation d'un potentiostat tracé de courbes intensité-potentiel. *L'Actualité chimique*, **2002**, (4), 24-27.
- [140]- Dib, A., Kasmi, S., Mazouzi, W. *Diffusion unidirectionnelle transitoire dans un milieu semi-infini soumis à un échelon de concentration. Application expérimentale au système Ferri/Ferro sur électrode à disque tournant* (Doctoral dissertation, Université de bejaia), **2015**.
- [141]- Christophe, C. *Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies "Silicium et Polymères" pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée* (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III), **2010**.
- [142]- Sumimoto, T., Kudo, K., Nagashima, T., Kuniyoshi, S., Tanaka, K. Formation of TTF-TCNQ charge-transfer complex in co-evaporated films. *Synthetic Metals*, **1995**, 70(1-3), 1251-1252.
- [143]- Fotsing, I. *Étude par voltammétrie cyclique des conditions d'électrodéposition de phosphore de zinc pour des applications photovoltaïques* (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique de Montréal), **2015**.
- [144]- Delcourt-Lancon, A. *Electrochemical analysis supported by macro and microelectrode array* (Doctoral dissertation, Durham University), **2011**.
- [145]- Pulicani, J. P. *Etude du comportement électrochimique de composés polyfonctionnels et de dérivés comportant un groupement xanthate* (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X), **2013**.
- [146]- Matsuda, H., Ayabe, Y. Theoretical analysis of polarographic waves. II. Reduction of complex metal ions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1956**, 29(1), 134-140.

[147]- Payerne, R. *Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I), **2004**.

[148]- (a) Sadki, H., Bennani, M. N., & Bouachrine, M. Les polymères conjugués : Matériaux de futur. Propriétés et applications. *Revue Interdisciplinaire*, **2016**, 1(1). (b) Labes, M. M., Love, P., Nichols, L. F. Polysulfur nitride-a metallic, superconducting polymer. *Chemical Reviews*, **1979**, 79(1), 1-15. (c) Nalwa, H. S. Electrically conducting organometallic polymers. *Applied Organometallic Chemistry*, **1990**, 4(2), 91-102.

[149]- (a) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. C 60: buckminsterfullerene. *Nature*, **1985**, 318(6042), 162-163. (b) Curl, R. F., Kroto, H. W., Smalley, R. E. Nobel Prize in chemistry for 1996. *South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie*, **1997**, 50, 102-5.

[150]- Buzzi, M., Nicoletti, D., Fechner, M., Tancogne-Dejean, N., Sentef, M. A., Georges, A., Cavalleri, A. Photomolecular high-temperature superconductivity. *Physical Review X*, **2020**, 10(3), 031028.

[151]- Salmerón-Valverde, A., Bernès, S. Caractérisation structurale et étude spectroscopique du transfert de charge pour deux phases polymorphes du complexe (TTF) 3 (TNF) 2, avec TTF= tétrathiofulvalène et TNF= 2, 4, 7-trinitro-9-fluorénone. *Comptes Rendus Chimie*, **2005**, 8(6-7), 1017-1023.

[152]- (a) Ivanov, I., Vidaković-Koch, T., Sundmacher, K. Direct hybrid glucose–oxygen enzymatic fuel cell based on tetrathiafulvalene–tetracyanoquinodimethane charge transfer complex as anodic mediator. *Journal of Power Sources*, **2011**, 196(22), 9260-9269. (b) Jeon, Y. J., Bharadwaj, P. K., Choi, S., Lee, J. W., Kim, K. Supramolecular amphiphiles: spontaneous formation of vesicles triggered by formation of a charge-transfer complex in a host. *Angewandte Chemie*, **2002**, 114(23), 4654-4656.

[153]- Abbaz, T. *Synthèse et étude de nouvelles molécules donneuses à grande extension spatiale*. (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar-Annaba), **2009**.

[154]- Meriem, B. *Élaboration De Nouvelles Molécules Dérivées De Tétrathiafulvalène, Précurseurs De Matériaux Moléculaires A Propriétés Physiques Variées*. (Doctoral dissertation, Université Arabi Tbesi Tibessa), **2018**.

- [155]- Shirotani, I., Kajiwara, T., Inokuchi, H., Akimoto, S. I. Electrical Conduction of TCNQ Ion Radical Salts under High Pressure. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1969**, 42(2), 366-369.
- [156]- Brun, G., Liautard, B., Peytavin, S., Maurin, M., Toreilles, E., Fabre, J. M., Galigné, J. L. Sels du radical cationique TMTTF (Tétraméthyltétrathiofulvalène). Structures et propriétés. *Le Journal de Physique Colloques*, **1977**, 38(C7), C7-266.
- [157]- Noura, B. *Nouveaux ligands pyridines dérivés de tétrathiofulvalène*. (Doctoral dissertation, Université De Mentouri-Constantine), **2017**.
- [158]- Ikrelaf, N. *Etude du Transport Electronique dans les Polymères Conducteurs et les Matériaux Organiques* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella), **2010**.
- [159]- Kamar, V. E., Valtere, S. P., Neiland, O. Y. IR determination of the degree of charge transfer on the  $\pi$ - $\pi$  complexes of 7, 7', 8, 8'-tetracyanoquino-dimethane. *Theoretical and Experimental Chemistry*, **1978**, 14(3), 288-291.
- [160]- (a) Bechgaard, K., Andersen, J. R. Molecular Properties of the Molecules used in Conducting Organic Solids. In *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*, **1980**, 247-263. Springer, Dordrecht. (b) Kaboub, L., Fradj, S., Gouasmia, A. Synthesis and properties of novel unsymmetrical donor molecules containing p-acetoxy-or p-hydroxyphenyl units. *Molecules*, **2006**, 11(10), 776-785.
- [161]- Peierls, R. E. *Quantum theory of solids*. Clarendon Press , **1996**.
- [162]- Kwak, J. F., Schirber, J. E., Greene, R. L., Engler, E. M. Magnetic Quantum Oscillations in Tetramethyltetraselenafulvalenium Hexafluorophosphate [(TMTSF) 2 P F 6]. *Physical Review Letters*, **1981**, 46(19), 1296.
- [163]- Wheland, R. C. Correlation of electrical conductivity in charge-transfer complexes with redox potentials, steric factors, and heavy atom effects. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(13), 3926-3930.
- [164]- Riobé, F. *Tétrathiofulvalènes: ligands multifonctionnels et nouveaux systèmes donneur-accepteur* (Doctoral dissertation, Université d'Angers), **2009**.
- [165]- Adeel, S., Abdelhamid, M. E., Nafady, A., Li, Q., Martin, L. L., Bond, A. M. Voltammetric studies on the inter-relationship between the redox chemistry of TTF, TTF<sup>+</sup>, TTF<sup>2+</sup> and HTTF<sup>+</sup> in acidic media. *RSC Advances*, **2015**, 5(24), 18384-18390.

- [166]- Krief, A. Syntheses of tetraheterofulvalenes and of vinylene triheterocarboxylates-strategy and practice. *Tetrahedron*, **1986**, 42(5), 1204-1252.
- [167]- Lindsay, C. M., Smith, K., Brown, C. A., Betterton-Cruz, K. Facile synthesis of unsymmetrical benzotetrathiafulvalenes via cleavage of the corresponding hexathioorthoxalates. *Tetrahedron letters*, **1984**, 25(9), 995-998.
- [168]- (a) Mizuno, M., Cava, M. P. Organic metals. A study of the Hurlley-Smiles tetrathiafulvalene synthesis. *The Journal of Organic Chemistry*, **1978**, 43(3), 416-418. (b) Carroll, P. J., Lakshminathan, M. V., Cave, M. P., Wudl, F., Aharon-Shalom, E., & Cox, S. D. The crystal and molecular structure of bi (1, 2, 4, 5, 6-pentahydro-1, 3-dithio-2-ylidene)(hexamethylenetetrafulvalene): the shortest observed intermolecular Te-Te contact. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1982**, (22), 1316-1318.
- [169]- Green, D. C. Synthetic method for the preparation of monosubstituted tetrathiafulvalenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, (6), 161-162.
- [170]- (a) Green, D. C. General method for the preparation of substituted tetrathiafulvalenes and directing effects of substituents. *The Journal of Organic Chemistry*, **1979**, 44(9), 1476-1479. (b) Aharon-Shalom, E., Becker, J. Y., Bernstein, J., Bittner, S., Shaik, S. A New Electron Donor: synthesis of 2, 3, 6, 7-tetra (ethyltellurio) tetrathiafulvalene. *Tetrahedron letters*, **1985**, 26(23), 2783-2786. (c) Hsu, S. Y., Chiang, L. Y. An efficient synthesis of alkyl and aryl chalcogenated derivatives of tetrathiafulvalene. *The Journal of Organic Chemistry*, **1987**, 52(15), 3444-3446.
- [171]- Wudl, F., Kruger, A. A., Kaplan, M. L., Hutton, R. S. Unsymmetrical dimethyltetrathiafulvalene. *The Journal of Organic Chemistry*, **1977**, 42(4), 768-770.
- [172]- Fabre, J. M., Gouasmia, A. K., Giral, L., Chasseau, D., Granier, T., Coulon, C., Vaca, P. Electrical properties and structural data of radical-cation salts and charge-transfer complexes in TTF and TSF families. *Synthetic metals*, **1990**, 35(1-2), 57-64.
- [173]- Gimbert, Y., Moradpour, A., Bittner, S. Versatile reactivity of 2-lithio-1, 3-dithioles: Formation of symmetrical and unsymmetrical tetrathiafulvalenes. *Tetrahedron letters*, **1990**, 31(7), 1007-1010.

- [174]- Fabre, J. M., Giral, L., Gouasmia, A., Cristau, H. J., Ribeill, Y. Synthesis of unsymmetrically substituted tetrathiafulvalenes by the ylid route. Investigations of selectivity. *Bulletin de la Société chimique de France*, **1987**, (5), 823-826.
- [175]- Lerstrup, K., Johannsen, I. T., Jørgensen, M. Chemistry of TTF. Easy synthesis of TTF and selective synthesis of unsymmetrically substituted TTFs. *Synthetic Metals*, **1988**, 27(3-4), 9-13.
- [176]- Laukhina, E., Vidal-Gancedo, J., Laukhin, V., Veciana, J., Chuev, I., Tkacheva, V., Rovira, C. Multistability in a BEDT-TTF based molecular conductor. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, 125(13), 3948-3953.
- [177]- Batail, P., Boubekur, K., Fourmigue, M., Gabriel, J. C. P. Electrocrystallization, an invaluable tool for the construction of ordered, electroactive molecular solids. *Chemistry of materials*, **1998**, 10(10), 3005-3015.
- [178]- Vilela, F., Vobecka, Z., Skabara, P. J. Organic Conductors Containing Selenium and Tellurium. *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, **2009**, 1-30.
- [179]- (a) Rösslhuber, R., Rose, E., Ivek, T., Pustogow, A., Breier, T., Geiger, M., Dressel, M. Structural Salts with and Tetrahedral Electronic Anions Properties of (TMTTF) 2X. *Advances in Organic Conductors and Superconductors*, **2018**, 302. (b) Gerasimenko, Y. A., Prudkoglyad, V. A., Kornilov, A. V., Sanduleanu, S. V., Qualls, J. S., Pudalov, V. M. Role of anion ordering in the coexistence of spin-density-wave and superconductivity in (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. *JETP letters*, **2013**, 97(7), 419-424.
- [180]- Yamamoto, H. M., Hagiwara, M., Kato, R. New phase of (BEDT-TTF) (TCNQ). *Synthetic metals*, **2003**, 133, 449-451.
- [181]- (a) Abbaz, T., Bendjedou, A., Gouasmia, A., Regainia, Z., Villemin, D. Synthesis and electrochemical proprieties of novel unsymmetrical bis-tetrathiafulvalenes and electrical conductivity of their charge transfer complexes with tetracyanoquinodimethane (TCNQ). *International journal of molecular sciences*, **2012**, 13(7), 7872-7885. (b) Gouasmia, A. K., Fabre, J. M., Boudiba, L., Kaboub, L., Carcel, C. Synthesis of new unsymmetrically tetraheterofulvalenes. Study of their radical cation salts. *Synthetic metals*, **2001**, 120(1-3), 809-810.
- [182]- (a) Legros, J. P., Dahan, F., Binet, L., Carcel, C., Fabre, J. M. Synthesis and study of radical cation salts and TCNQ charge transfer complexes of a series of tetrathiafulvalenes (TTF)

substituted by one or two hydroxylated side chain. *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, *10*(12), 2685-2691. (b) Kaneko, R., Chowdhury, T. H., Sugawa, K., Lee, J. J., Otsuki, J., Islam, A. Electro-active nanofibers of a tetrathiafulvalene derivative with amide hydrogen bonds as a dopant-free hole transport material for perovskite solar cells. *Solar Energy*, **2019**, *194*, 248-253.

[183]- (a) Osada, M., Kumagai, T., Sugimoto, M., Nishida, J., Yamashita, Y. Novel TTF vinylogues containing phenyl groups at the vinyl positions. *Synthetic metals*, **2005**, *152*(1-3), 429-432. (b) Bkhach, S. *Monocouches auto-assemblées électroactives : apport de la spectroélectrochimie pour l'étude de réactions couplées au transfert d'électrons* (Doctoral dissertation, Université d'Angers), **2017**. (c) Martín, N., Pérez, I., Sánchez, L., Seoane, C. Highly conjugated  $\pi$ -electron donor and  $\pi$ -electron acceptor dimers with p-quinodimethane structures. *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, *62*(4), 870-877.

[184]- (a) Otsubo, T., Kochi, Y., Bitoh, A., Ogura, F. Syntheses and Properties of Novel Dimeric Tetrathiafulvalenes Linked with an Ethenylene or Ethynylene Spacer. *Chemistry letters*, **1994**, *23*(11), 2047-2050. (b) Sugimoto, T., Yamaga, S., Nakai, M., Nakatsuji, H., Yamauchi, J., Fujita, H., Kanehisa, N. Spin-spin coupling between the two unpaired electrons in bis (tetrathiafulvalenyl) ketone dications. *Advanced Materials*, **1993**, *5*(10), 741-743.

[185]- Iyoda, M., Hasegawa, M., Miyake, Y. Bi-TTF, bis-TTF, and related TTF oligomers. *Chemical reviews*, **2004**, *104*(11), 5085-5114.

[186]- John, D. E., Moore, A. J., Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Leech, M. A., Howard, J. A. New bi (tetrathiafulvalenyl) derivatives and their radical cations: synthetic and X-ray structural studies. *Journal of Materials Chemistry*, **2000**, *10*(6), 1273-1279.

[187]- Shibaeva, R. P., Yagubskii, E. B. Molecular conductors and superconductors based on trihalides of BEDT-TTF and some of its analogues. *Chemical reviews*, **2004**, *104*(11), 5347-5378.

[188]- Martin, N., Sánchez, L., Herranz, M. A., Illescas, B., Guldi, D. M. Electronic communication in tetrathiafulvalene (TTF)/C<sub>60</sub> systems: toward molecular solar energy conversion materials? . *Accounts of chemical research*, **2007**, *40*(10), 1015-1024.

[189]- Inagi, S., Naka, K., Chujo, Y. Functional polymers based on electron-donating TTF and derivatives. *Journal of Materials Chemistry*, **2007**, *17*(39), 4122-4135.

- [190]- Tanaka, K., Ishiguro, F., Kunita, T., Chujo, Y. Transparent conductive films based on polymer composites containing the mixed-valence tetrathiafulvalene nanofibers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, 47(23), 6441-6450.
- [191]- Muhammad, S. Second-order nonlinear optical properties of dithienophenazine and TTF derivatives: a butterfly effect of dimalononitrile substitutions. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **2015**, 59, 14-20.
- [192]- Klajn, R., Olson, M. A., Wesson, P. J., Fang, L., Coskun, A., Trabolsi, A., Grzybowski, B. A. Dynamic hook-and-eye nanoparticle sponges. *Nature chemistry*, **2009**, 1(9), 733-738.
- [193]- Enoki, T., Miyazaki, A. Magnetic TTF-based charge-transfer complexes. *Chemical reviews*, **2004**, 104(11), 5449-5478.
- [194]- Jiang, H., Yang, X., Cui, Z., Liu, Y., Li, H., Hu, W., Kloc, C. Adjusting tetrathiafulvalene (TTF) functionality through molecular design for organic field-effect transistors. *CrystEngComm*, **2014**, 16(27), 5968-5983.
- [195]- Murata, T., Morita, Y., Yakiyama, Y., Fukui, K., Yamochi, H., Saito, G., Nakasuji, K. Hydrogen-bond interaction in organic conductors: redox activation, molecular recognition, structural regulation, and proton transfer in donor-acceptor charge-transfer complexes of TTF-imidazole. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129(35), 10837-10846.
- [196]- Wu, H., Zhao, B., Gao, W. Distance indices calculating for two classes of dendrimer. *Geology, Ecology, and Landscapes*, **2017**, 1(2), 133-142.
- [197]- Schröder, H. V., Schalley, C. A. Tetrathiafulvalene—a redox-switchable building block to control motion in mechanically interlocked molecules. *Beilstein journal of organic chemistry*, **2018**, 14(1), 2163-2185.
- [198]- Kluger, R. Thiamin diphosphate: a mechanistic update on enzymic and nonenzymic catalysis of decarboxylation. *Chemical reviews*, **1987**, 87(5), 863-876.
- [199]- Lorcy, D., Bellec, N. Dithiadiazafulvalenes: promising precursors of molecular materials. *Chemical reviews*, **2004**, 104(11), 5185-5202.
- [200]- Guerin, D., Carlier, R., Lorcy, D. Facile Synthesis of N, N'-Ethylenebisthiazolium Salts: Precursors of Dithiadiazafulvalenes. *The Journal of organic chemistry*, **2000**, 65(19), 6069-6072.

- [201]- Baldwin, J. E., Walker, J. A. Competing [1-3]-and [3, 3]-sigmatropic rearrangements of electron-rich olefins. *Journal of the American Chemical Society*, **1974**, 96(2), 596-597.
- [202]- Wanzlick, H. W., Schikora, E. Ein nucleophiles carben. *Chemische Berichte*, **1961**, 94(9), 2389-2393.
- [203]- Akiba, K. Y., Kawamura, T., Ochiumi, M., Inamoto, N. Chemistry of Nitrosoimines. XV. Reactions of 3-Substituted 2-Nitrosoimino-2, 3-dihydrobenzothiazoles with Lithium Aluminum Hydride and Diazo Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **1976**, 49(7), 1913-1916.
- [204]- Jutzi, P., Gilge, U. Differing reactivities and products in the reaction of some N-methylimidazol-2-yl, oxazol-2-yl-and thiazol-2-ylsilanes and-stannanes with acid chlorides. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **1983**, 20(4), 1011-1014.
- [205]- Tormos, G. V., Bakker, M. G., Wang, P., Lakshmikantham, M. V., Cava, M. P., Metzger, R. M. Dithiadiazafulvalenes-New Strong Electron Donors. Synthesis, Isolation, Properties, and EPR Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **1995**, 117(33), 8528-8535.
- [206]- Itoh, T., Nagata, K., Okada, M., Yamaguchi, K., Ohsawa, A. The reaction of 3, 3'-dimethyl-2, 2'-bithiazolinium salts with superoxide. *Tetrahedron letters*, **1992**, 33(46), 6983-6986.
- [207]- Guérin, D. *Modulation des propriétés rédox du donneur  $\pi$  dithiadiazafulvalène appliquée à la formation de matériaux moléculaires* (Doctoral dissertation, Rennes 1), **2001**.
- [208]- Gouille, V., Chirayil, S., Thummel, R. P. Synthesis and properties of bridged 2, 2'-bithiazolium salts. *Tetrahedron letters*, **1990**, 31(11), 1539-1542.
- [209]- (a) Moses, P. R., Chambers, J. Q. Tetrathiomethoxytetrathiofulvalene. Electrochemical synthesis and characterization. *Journal of the American Chemical Society*, **1974**, 96(3), 945-946. (b) Bellec, N., Lorcy, D., Robert, A., Carlier, R., Tallec, A. Cathodic synthesis of powerful electron  $\pi$ -donors including dithiadiazafulvalenes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**, 462(2), 137-142.
- [210]- Koizumi, T., Bashir, N., Kennedy, A. R., Murphy, J. A. (Diazadithiafulvalenes as electron donor reagents. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, **1999**, (24), 3637-3643.

- [211]- Nojima, M., Nagao, G., Kakeya, N., Takagi, M., Tokura, N. Oxidation of electron rich olefins with sulphur dioxide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1976**, (12), 486-487.
- [212]- Arduengo III, A. J., Goerlich, J. R., Marshall, W. J. A Stable Thiazol-2-ylidene and Its Dimer. *Liebigs Annalen*, **1997**, 1997(2), 365-374.
- [213]- Baldwin, J. E., Branz, S. E., Walker, J. A. The radical nature of the [1, 3]-sigmatropic rearrangements of electron-rich olefins. *The Journal of Organic Chemistry*, **1977**, 42(25), 4142-4144.
- [214]- Wheland, R. C., Gillson, J. L. Synthesis of electrically conductive organic solids. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, 98(13), 3916-3925.
- [215]- Yamashita, Y., Suzuki, T., Saito, G., Mukai, T. Preparation and properties of tetracyanoquinodimethans fused with pyrazine units. *Chemistry Letters*, **1986**, 15(5), 715-718.
- [216]- Bssaibis, M., Robert, A., Lemaguerès, P., Ouahab, L., Carliere, R., Tallec, A. A new route to dithiadiazafulvalene derivatives from mesoionic thiazoles. Formation of a ten-membered macrocycle by oxidation with oxygen and in situ generation of a charge transfer complex with tetracyanoquinodimethane. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1993**, (7), 601-602.
- [217]- Bellec, N. *Dithiadiazafulvalenes, excellents donneurs d'électrons : de la molécule optimisée à la formation de matériaux moléculaires* (Doctoral dissertation, Rennes 1), **1998**.
- [218]- Bellec, N., Lorcy, D., Robert, A., Carlier, R., Tallec, A., Rimbaud, C., Delhaes, P. Novel N, N'-bridged dithiadiazafulvalene trapped in situ as a cation radical salt with polyoxometalate: (DTDAF) 2Mo6O19. *Advanced Materials*, **1997**, 9(13), 1052-1056.
- [219]- Eid, S., Guerro, M., Roisnel, T., Lorcy, D. Trithiaazafulvalene: A promising building block between tetrathiafulvalene and dithiadiazafulvalene. *Organic letters*, **2006**, 8 (11), 2377-2380.
- [220]- Nielsen, M. B., Lomholt, C., Becher, J. Tetrathiafulvalenes as building blocks in supramolecular chemistry II. *Chemical Society Reviews*, **2000**, 29(3), 153-164.
- [221]- Metzger, R. M., Wang, P., Wu, X. L., Tormos, G. V., Lorcy, D., Shcherbakova, I., Cava, M. P. Langmuir-Blodgett superconductors based on C60, new donor-acceptor systems, and a new conducting polymer. *Synthetic Metals*, **1995**, 70(1-3), 1435-1438.

[222]- Clarke, C. S., Haynes, D. A., Rawson, J. M. Oxygen, sulfur, selenium, tellurium and polonium. *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, **2008**, *104*, 124-133.

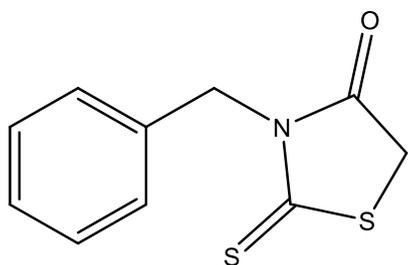
---

# **Annexes**

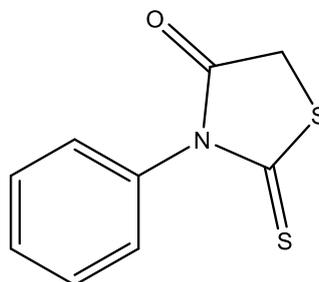
---

## Annexes

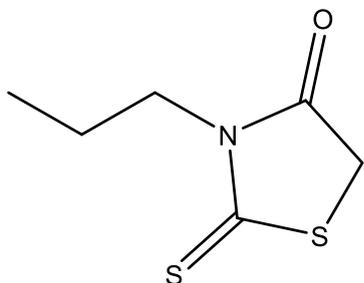
## STRUCTURE DES MOLECULES SYNTHETISEES



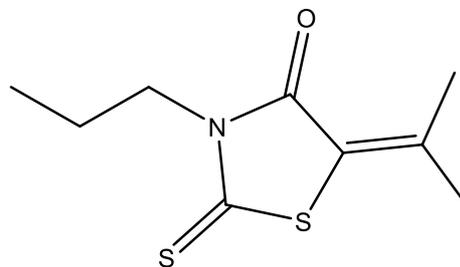
**3-Benzyl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one (1a)**



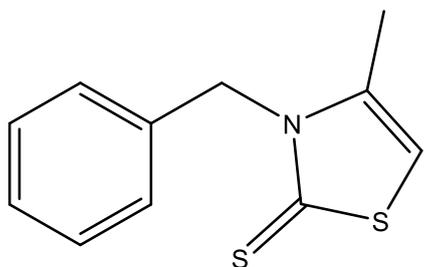
**3-Phenyl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one (1b)**



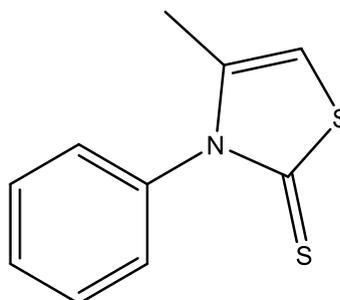
**3-propyl-2-thioxothiazolidin-4-one (1c)**



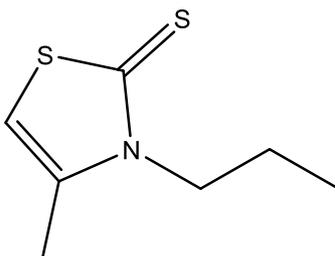
**5-(Propan-2-ylidene)-3-propyl-2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-one (3c)**



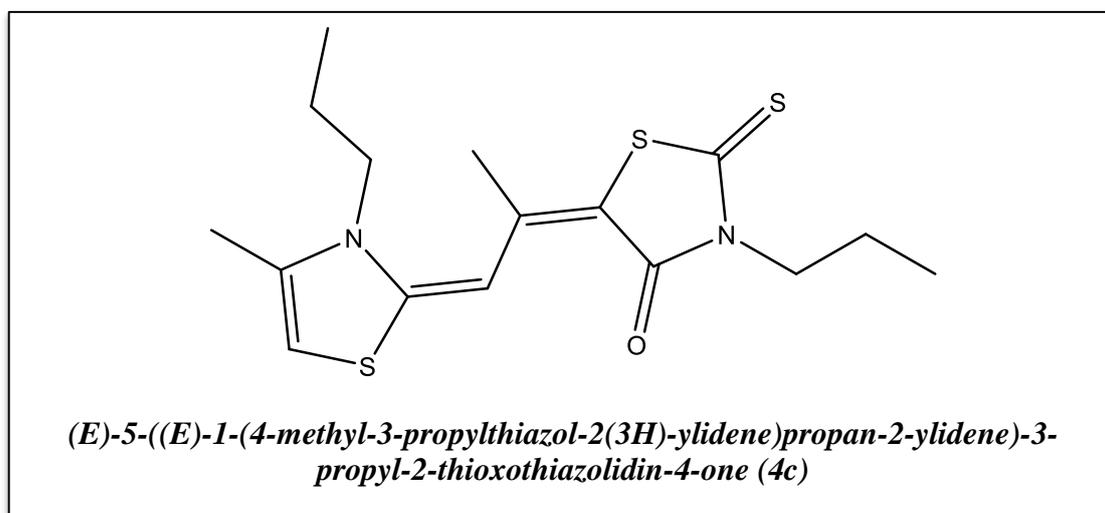
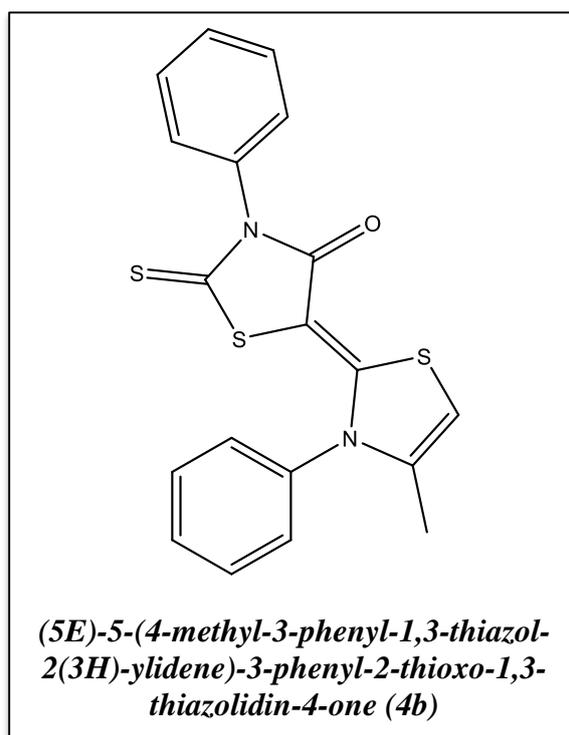
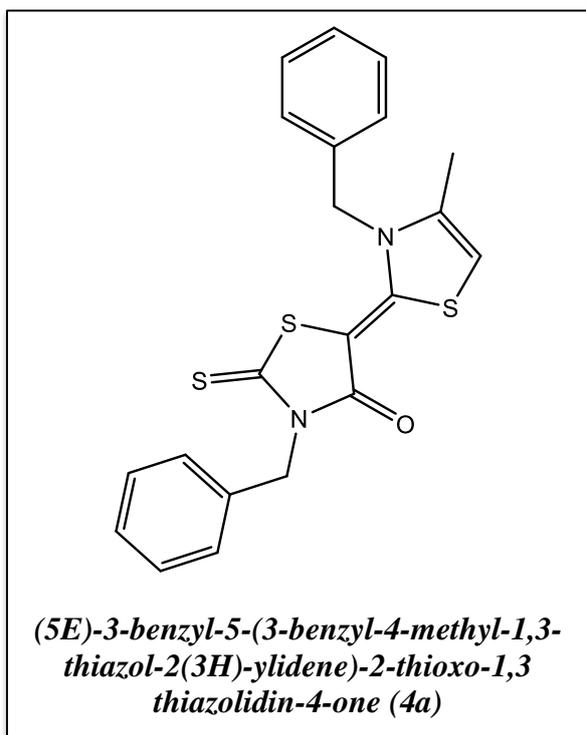
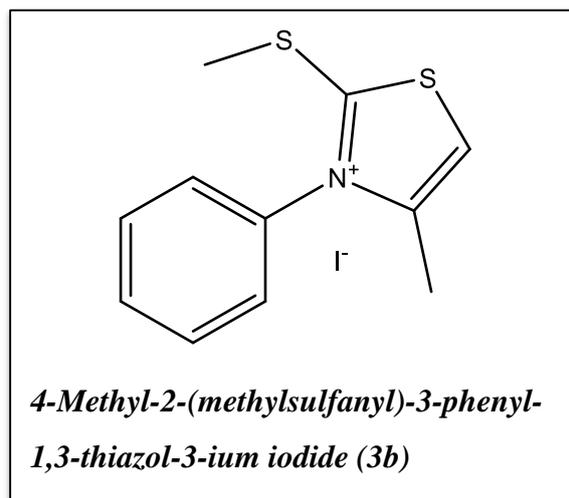
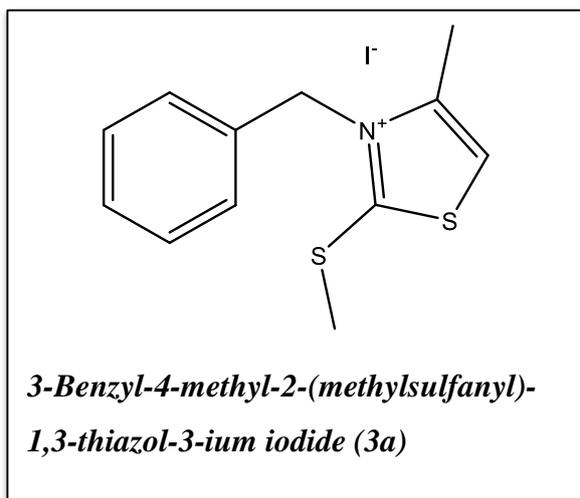
**3-Benzyl-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (2a)**

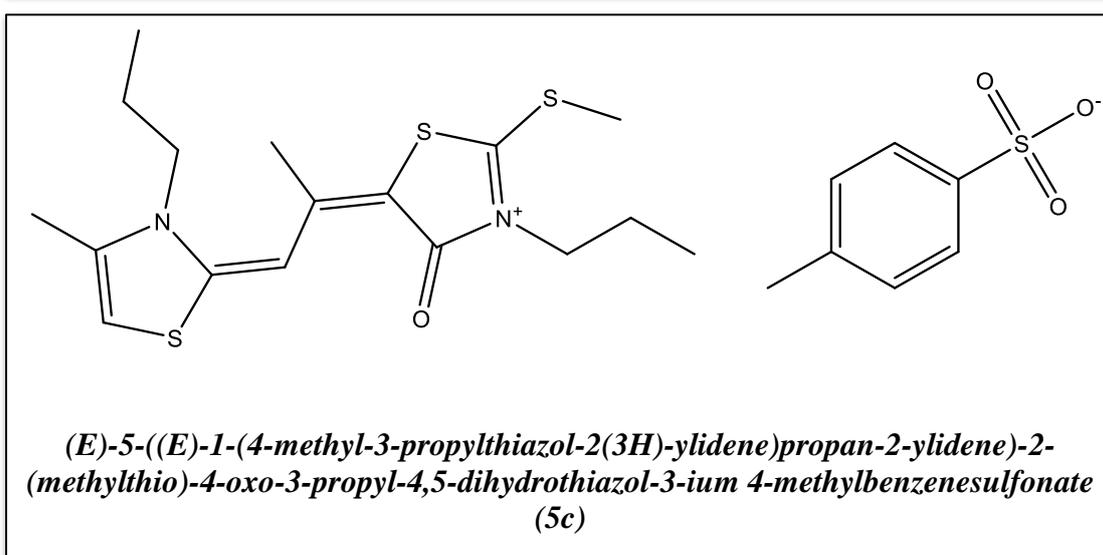
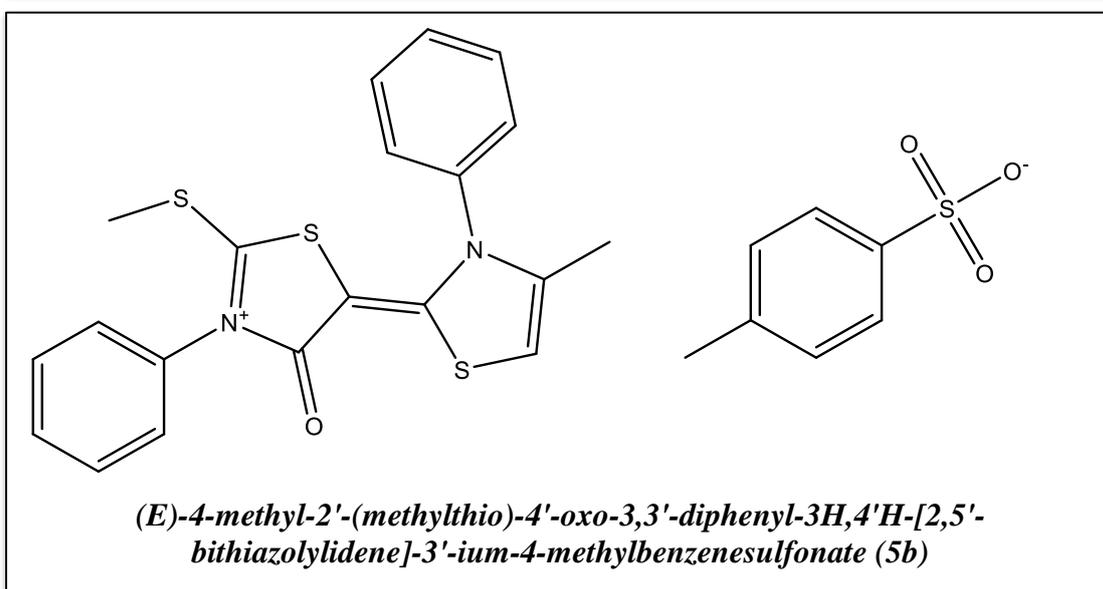
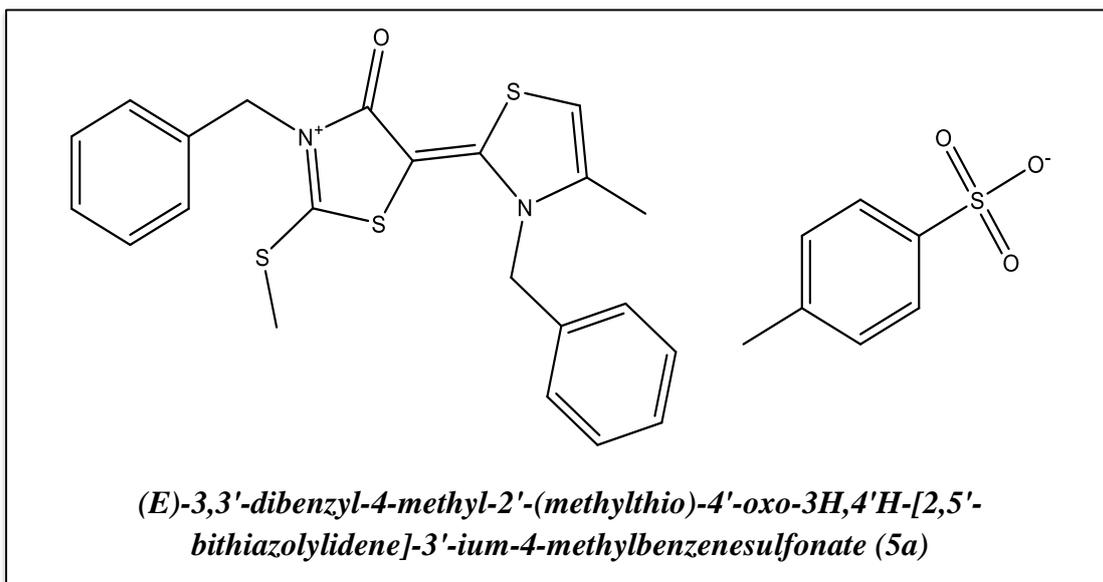


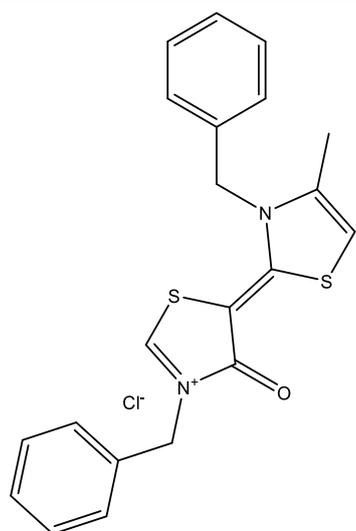
**4-Methyl-3-phenyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (2b)**



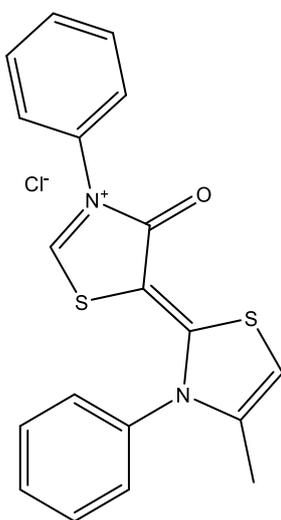
**4-Methyl-3-propyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (2c)**



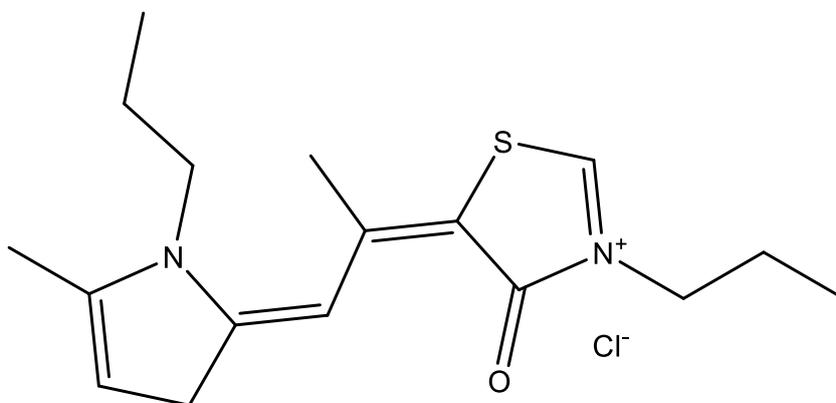




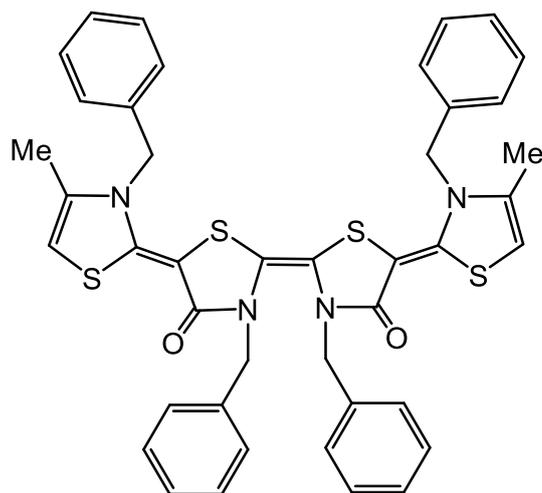
*(E)*-3,3'-dibenzyl-4-methyl-4'-oxo-3H,4'H-[2,5'-bithiazolylidene]-3'-ium chloride (6a)



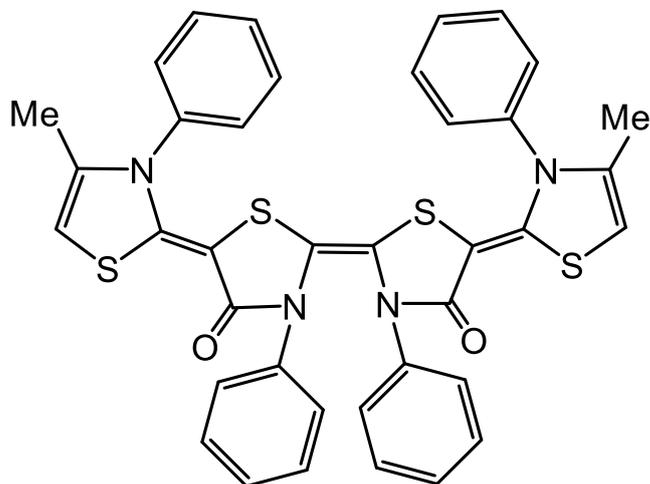
*(E)*-4-methyl-4'-oxo-3,3'-diphenyl-3H,4'H-[2,5'-bithiazolylidene]-3'-ium chloride (6b)



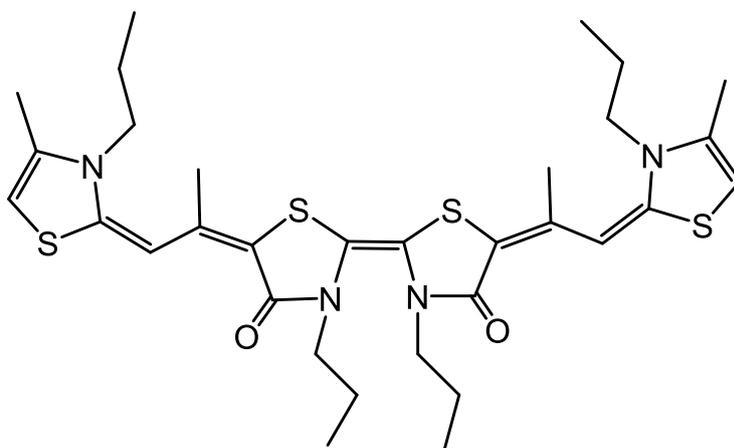
*(E)*-5-((*Z*)-1-(5-methyl-1-propyl-1,3-dihydro-2H-pyrrol-2-ylidene)propan-2-ylidene)-4-oxo-3-propyl-4,5-dihydrothiazol-3-ium chloride (6c)



*(2E,2'Z,2'''E)-3,3',3'',3'''-tetrabenzyl-4,4''-dimethyl-3H,3'''H-[2,5':2',2'':5'',2'''-quaterthiazole]-4',4''(3'H,3''H)-dione (7a)*

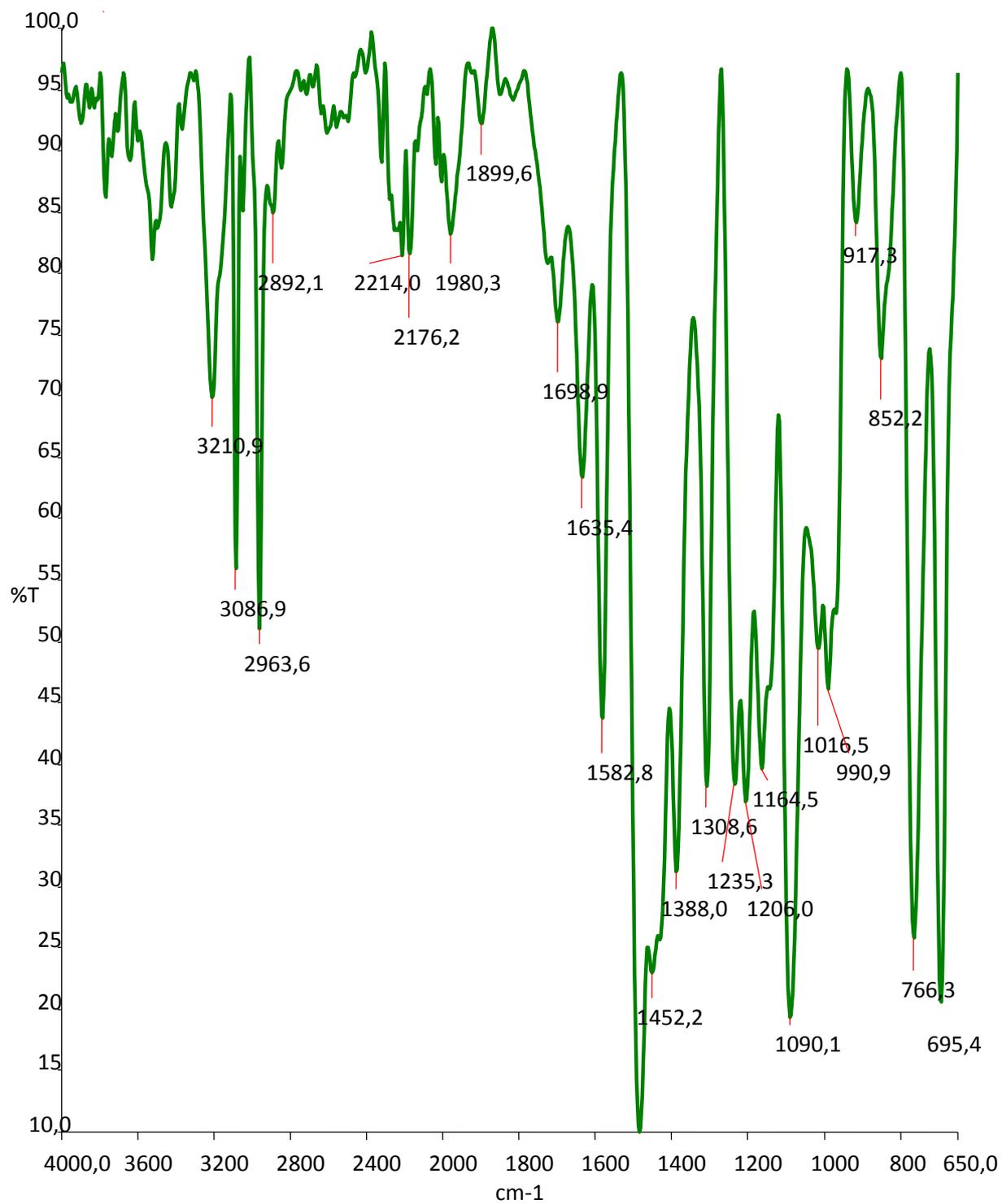


*(2E,2'Z,2'''E)-4,4''-dimethyl-3,3',3'',3'''-tetraphenyl-3H,3'''H-[2,5':2',2'':5'',2'''-quaterthiazole]-4',4''(3'H,3''H)-dione (7b)*

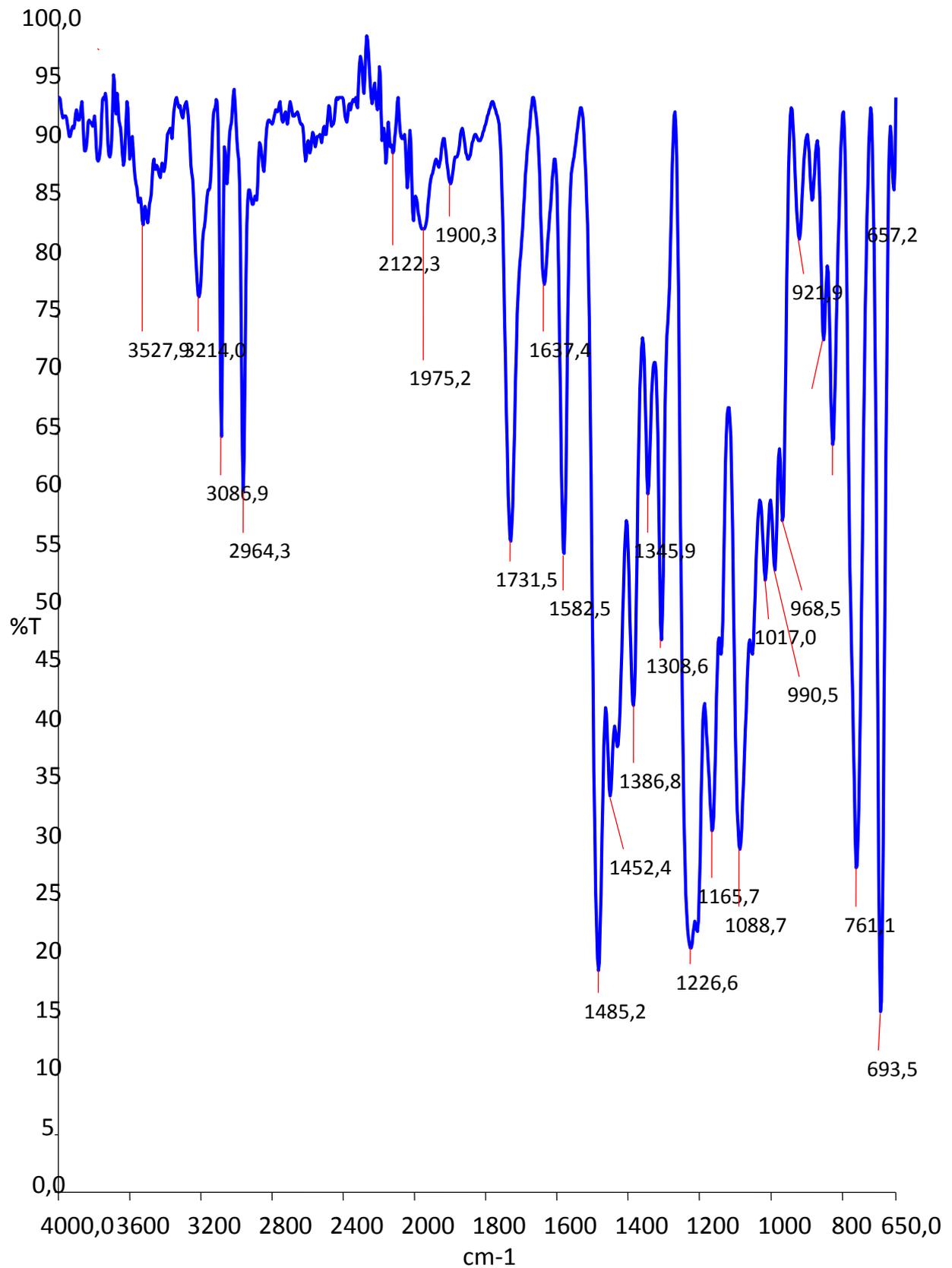


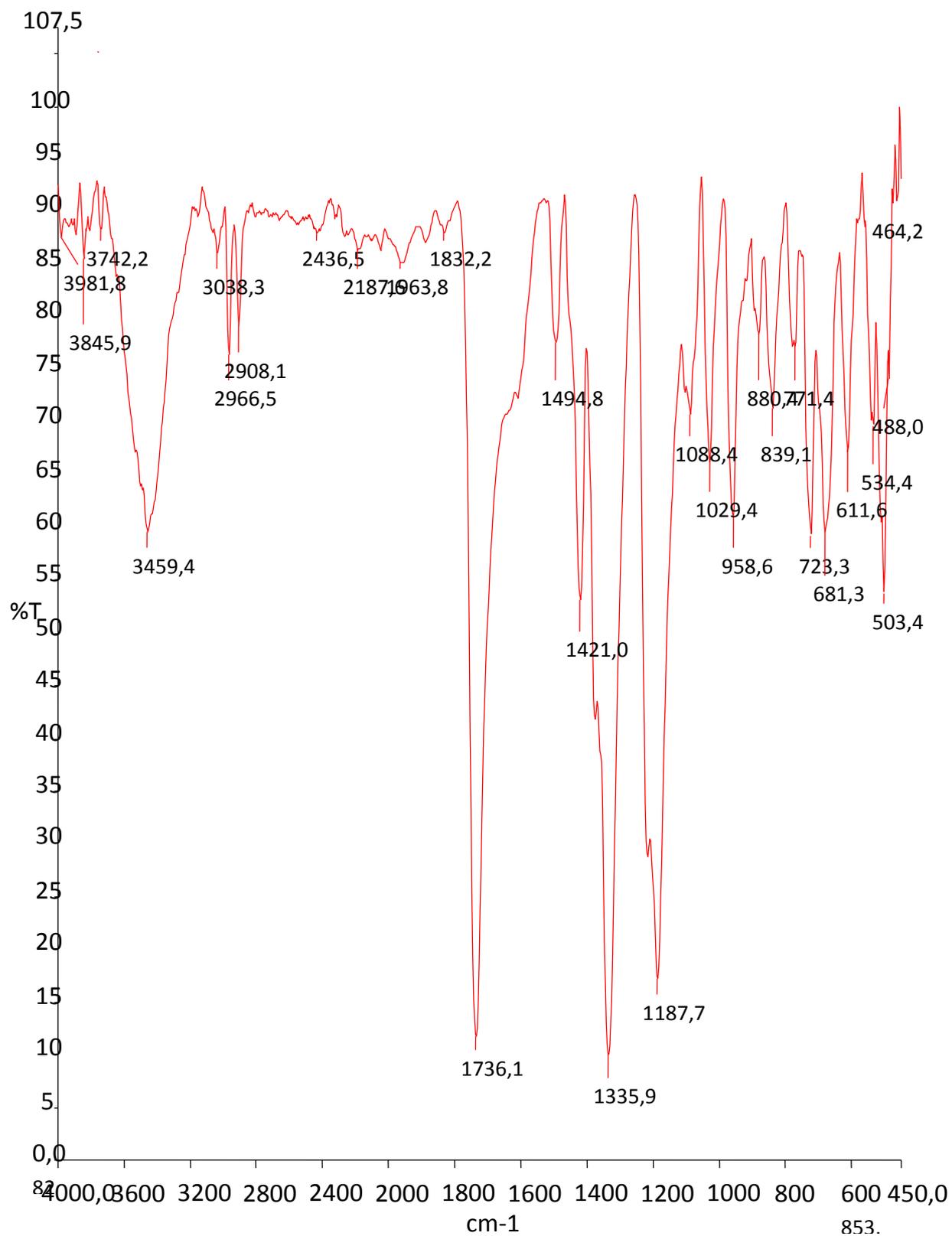
*(2Z,5E,5'E)-5,5'-bis((E)-1-(4-methyl-3-propylthiazol-2(3H)-ylidene)propan-2-ylidene)-3,3'-dipropyl-3H,3'H-[2,2'-bithiazolylidene]-4,4'(5H,5'H)-dione (8c)*

## DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

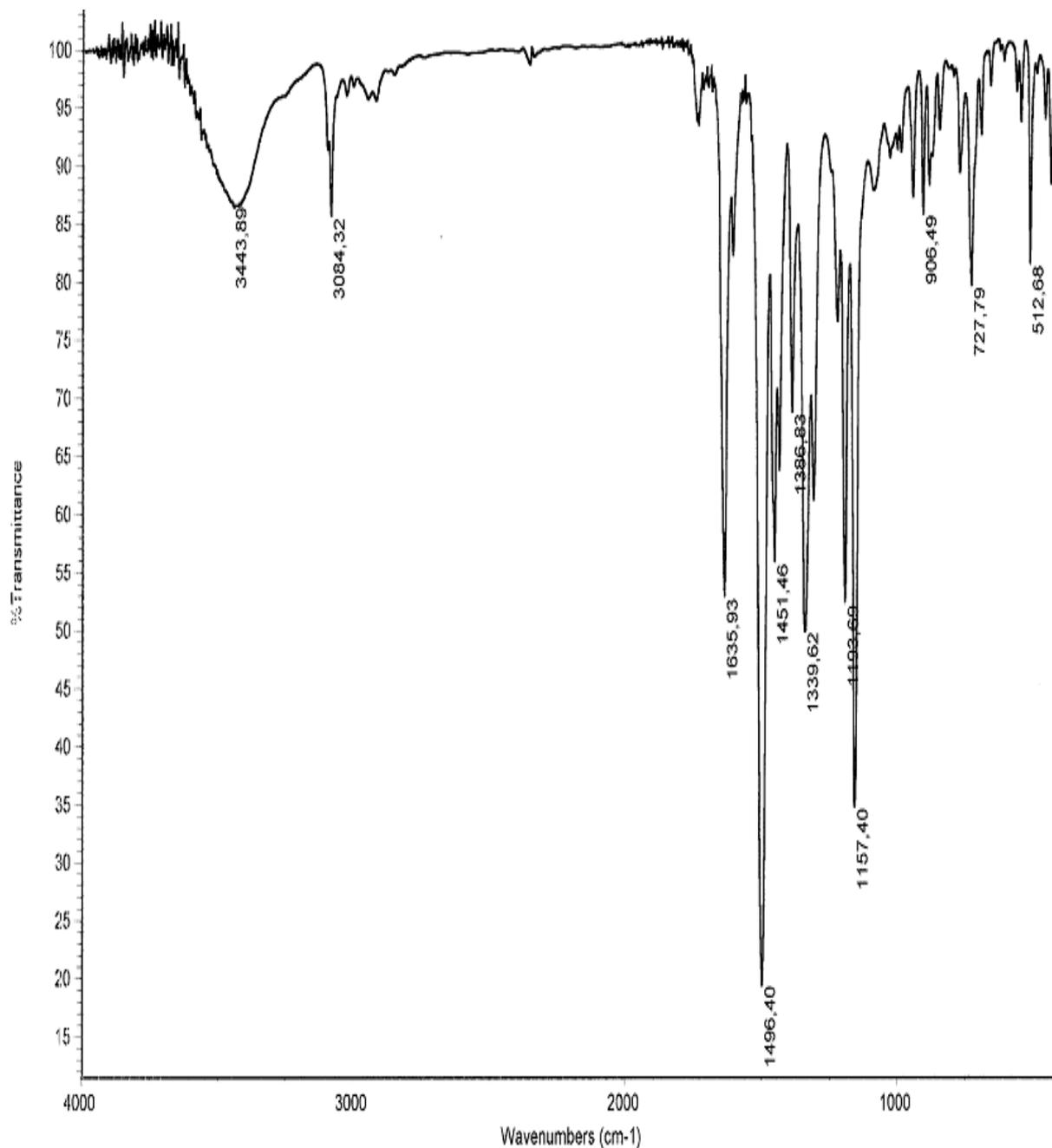
Spectre infra-rouge du composé 1a

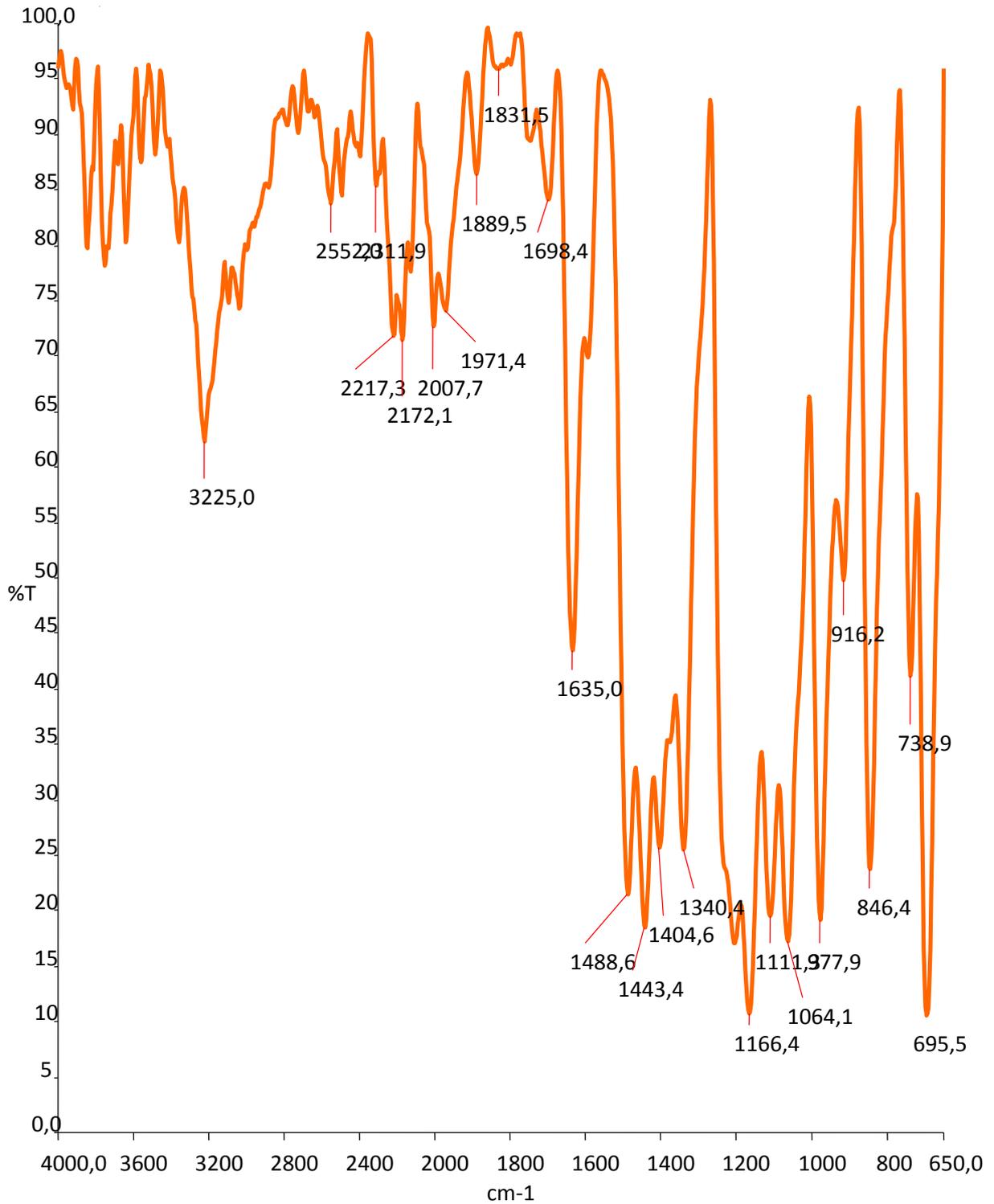
**Spectre infra-rouge du composé 1b**

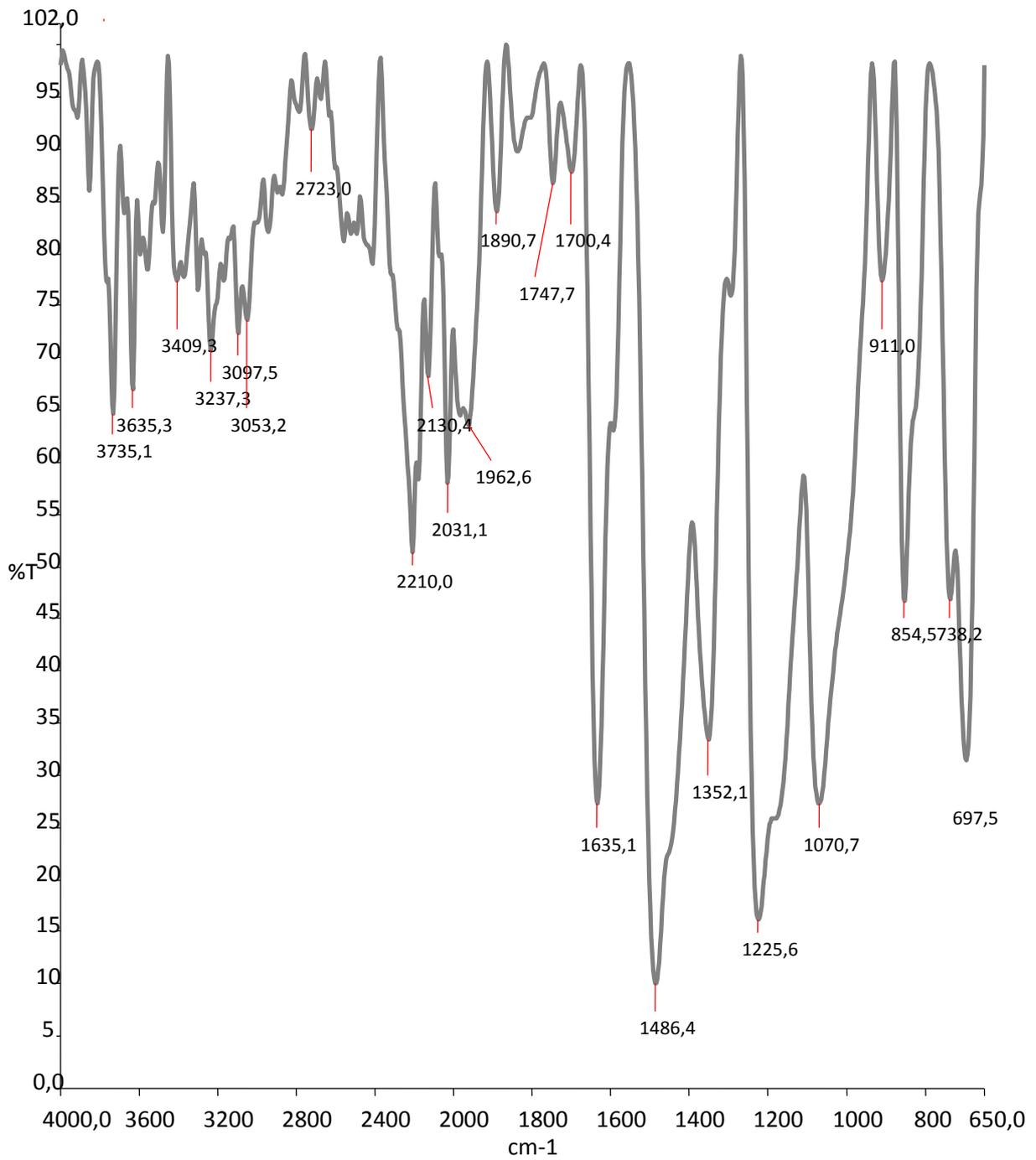


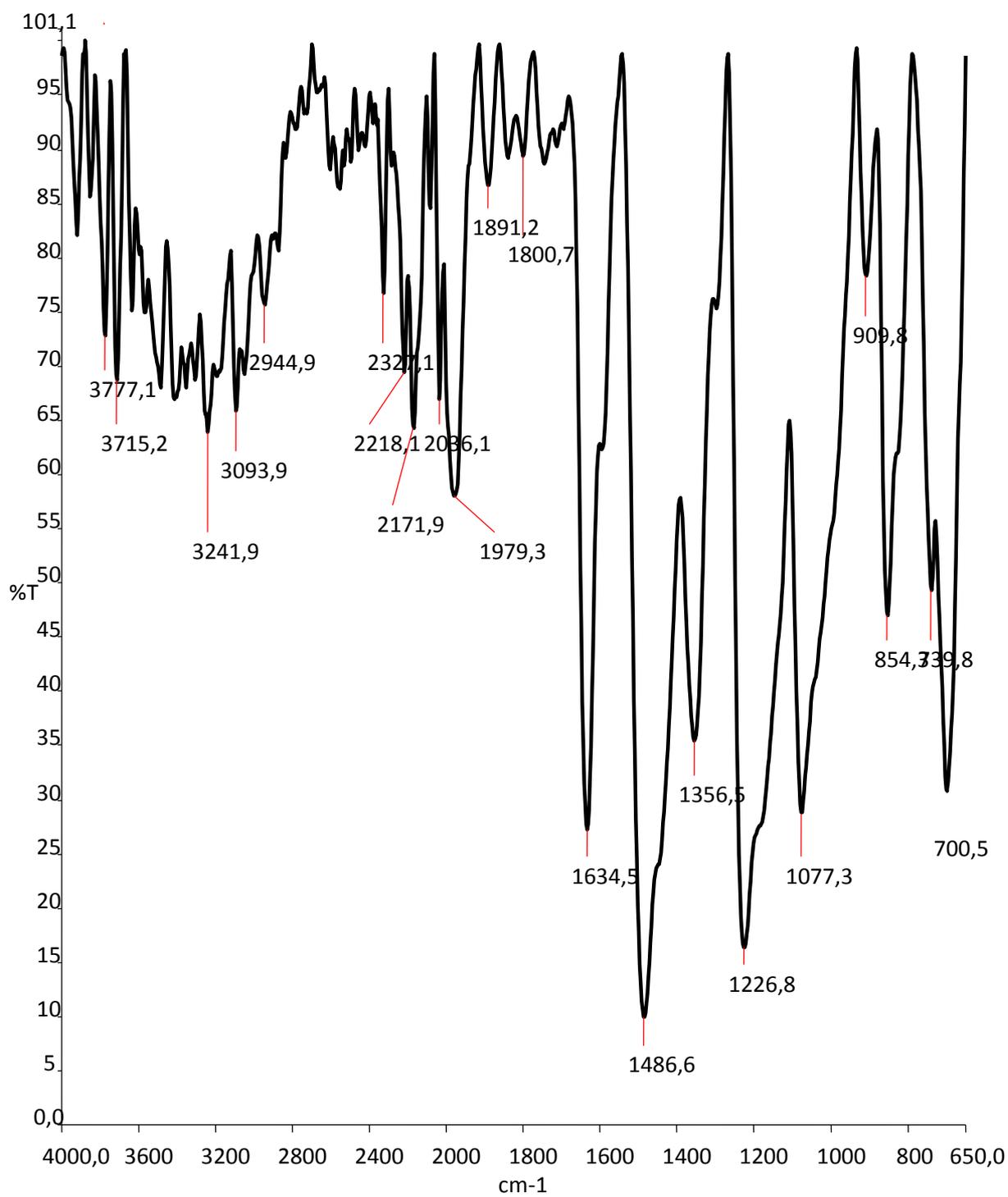
**Spectre infra-rouge du composé 1c**

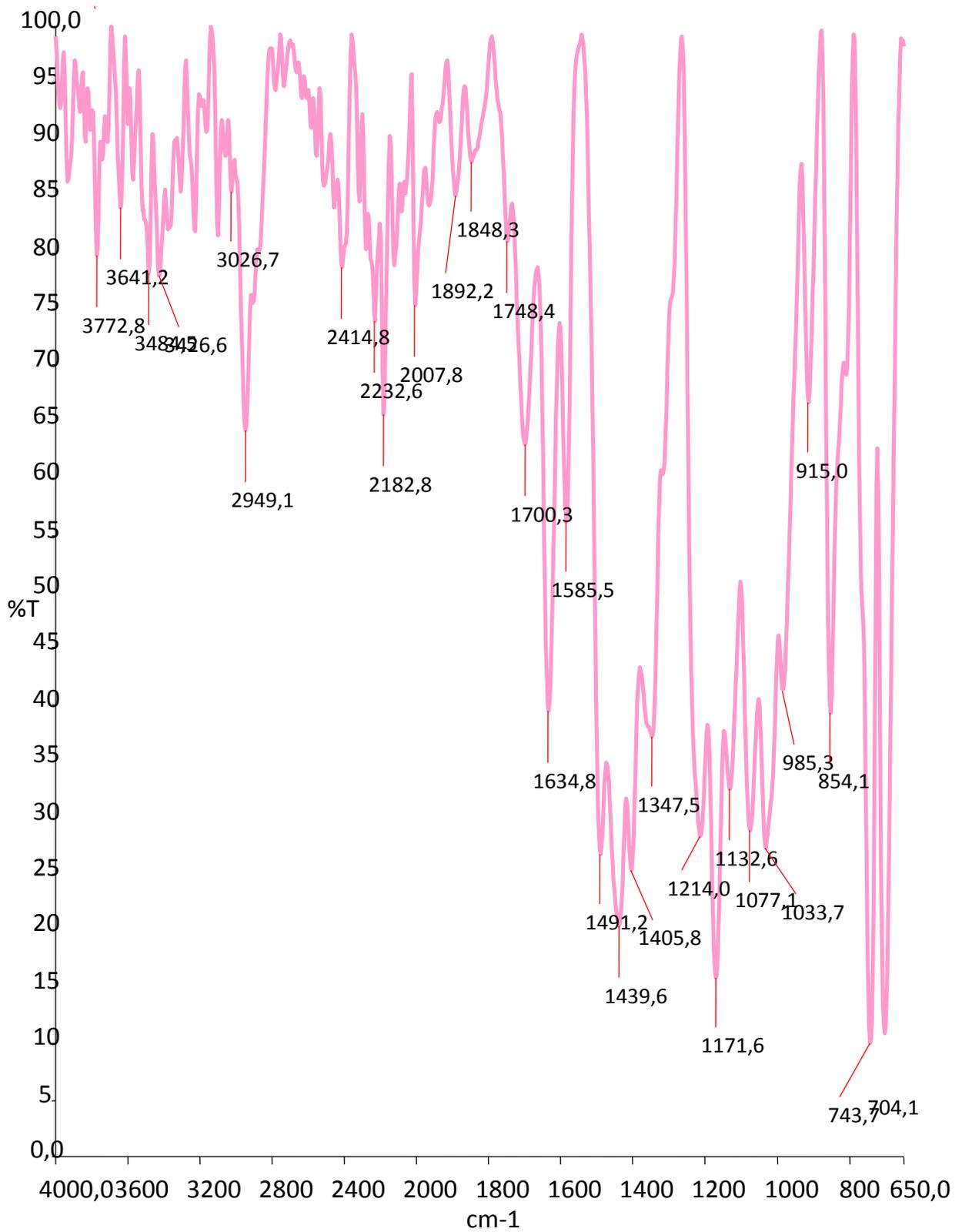
**Spectre infra-rouge du composé 3c**

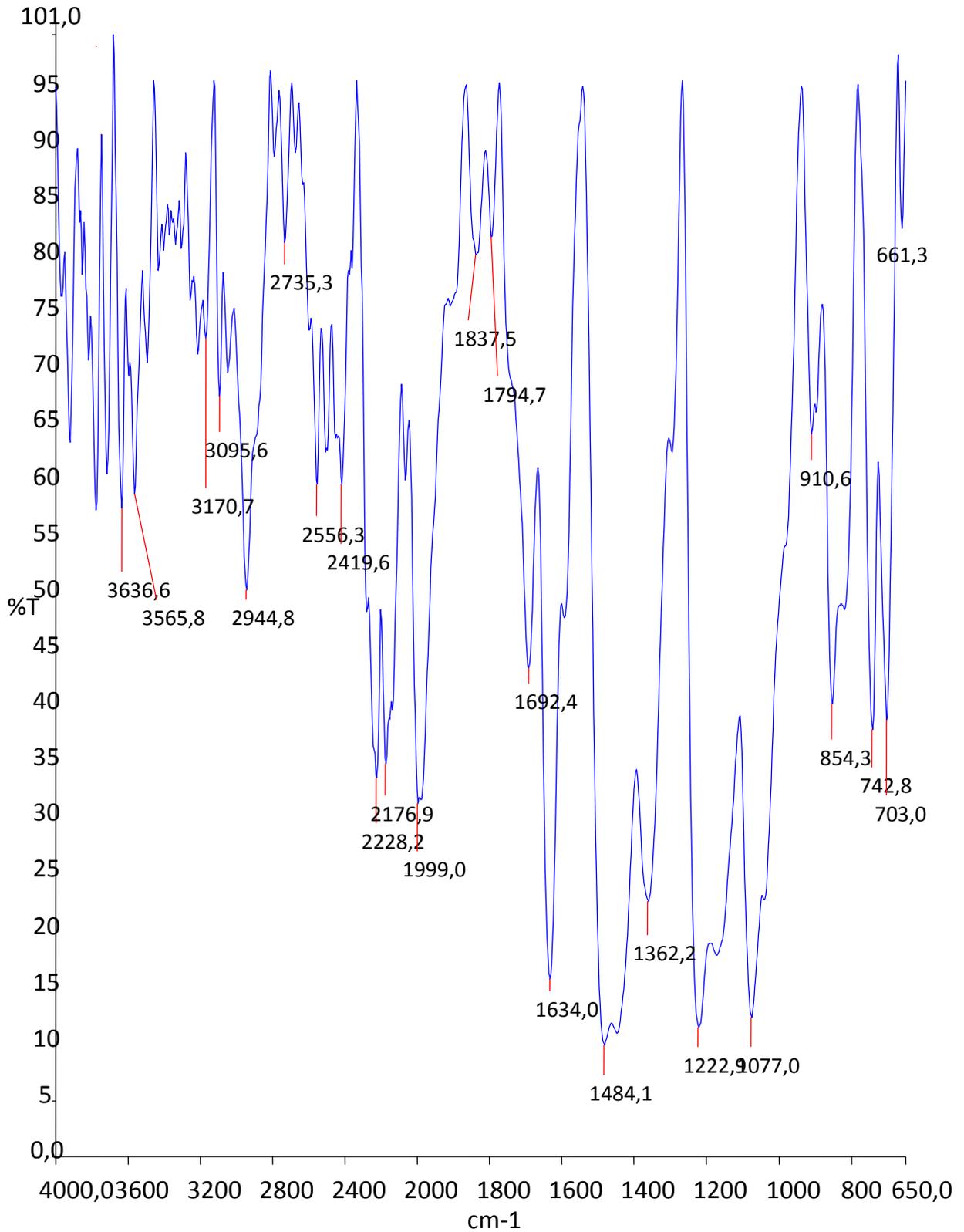


**Spectre infra-rouge du composé 2a**

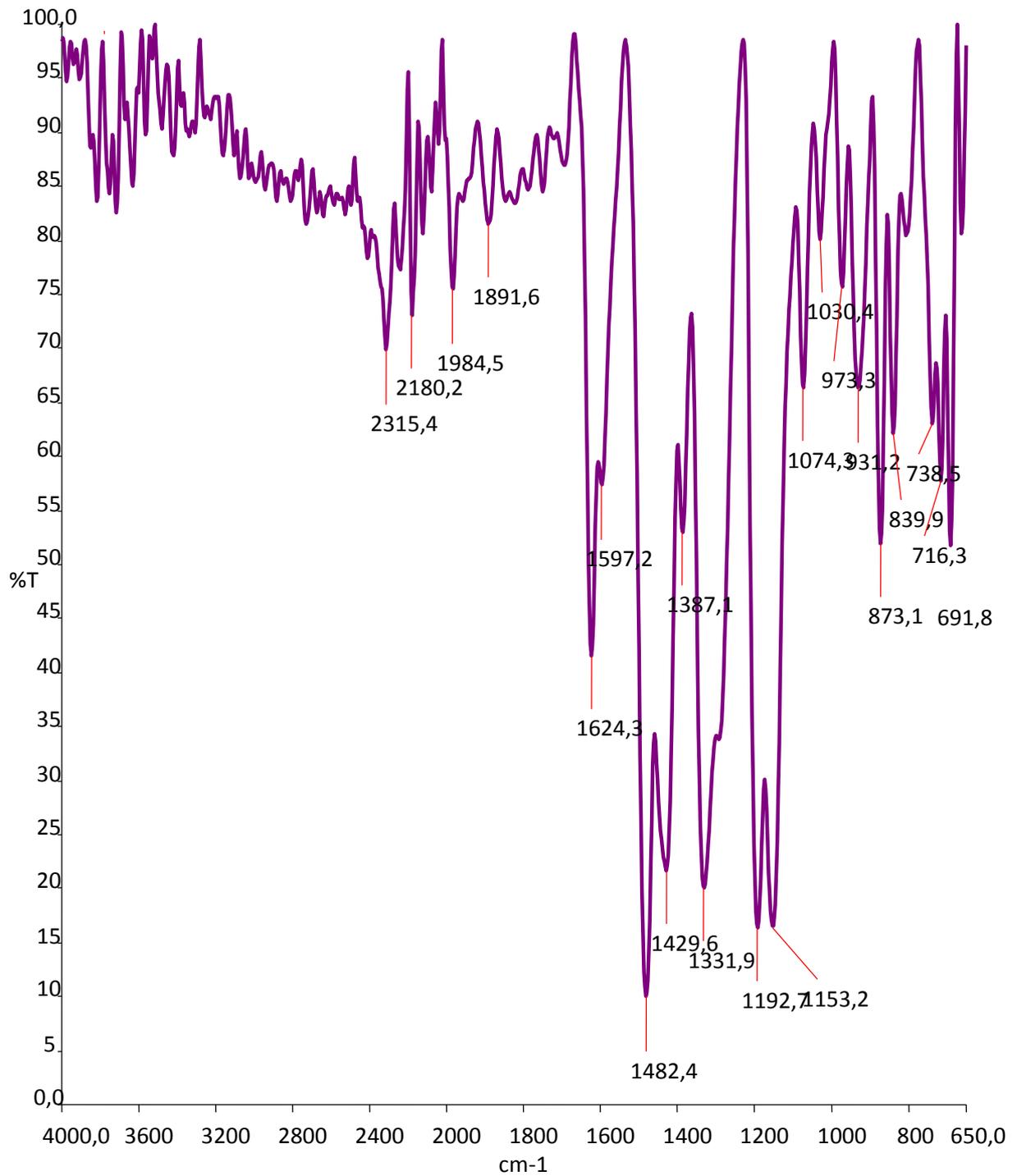
**Spectre infra-rouge du composé 2b**

**Spectre infra-rouge du composé 2c**

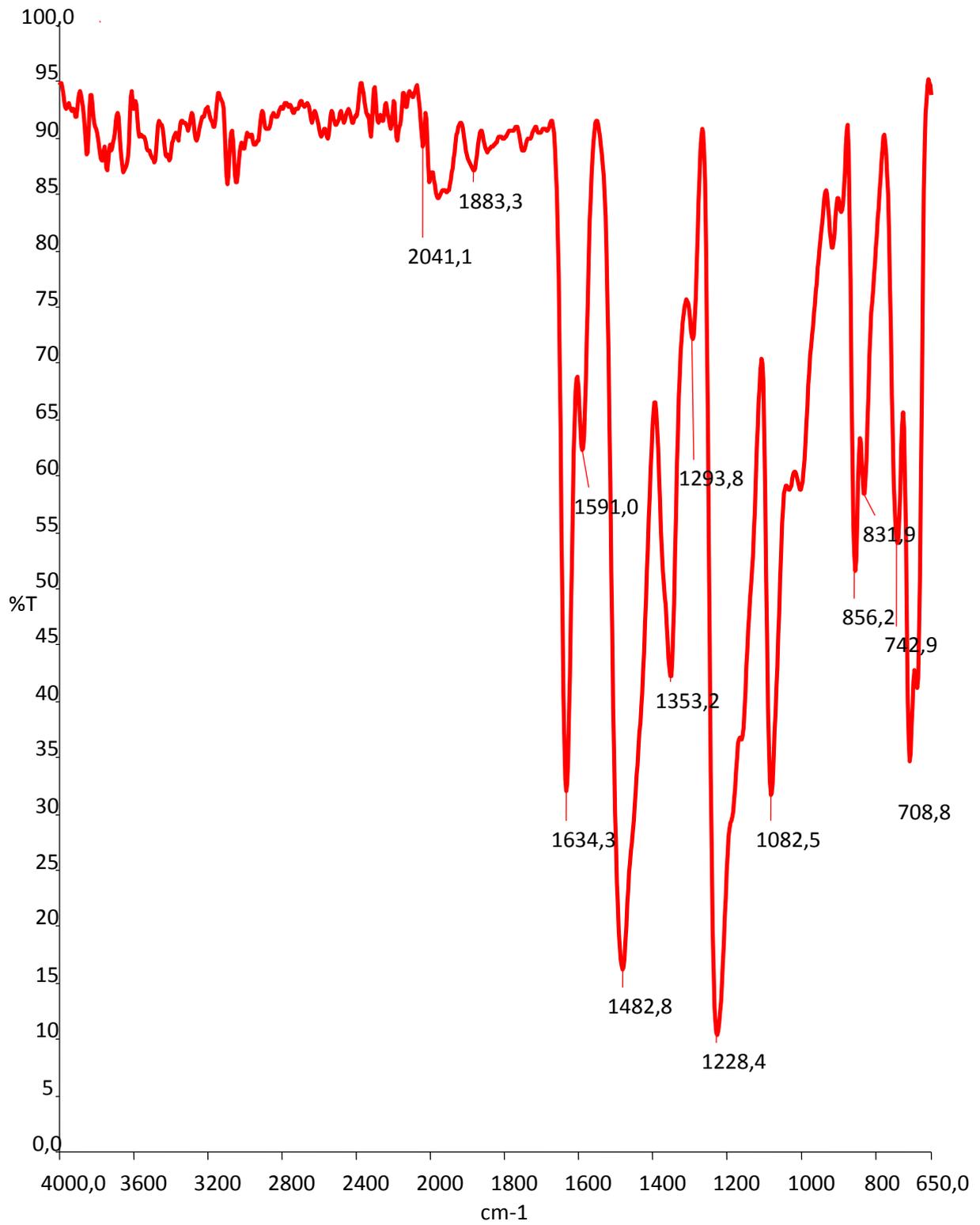
**Spectre infra-rouge du composé 3a**

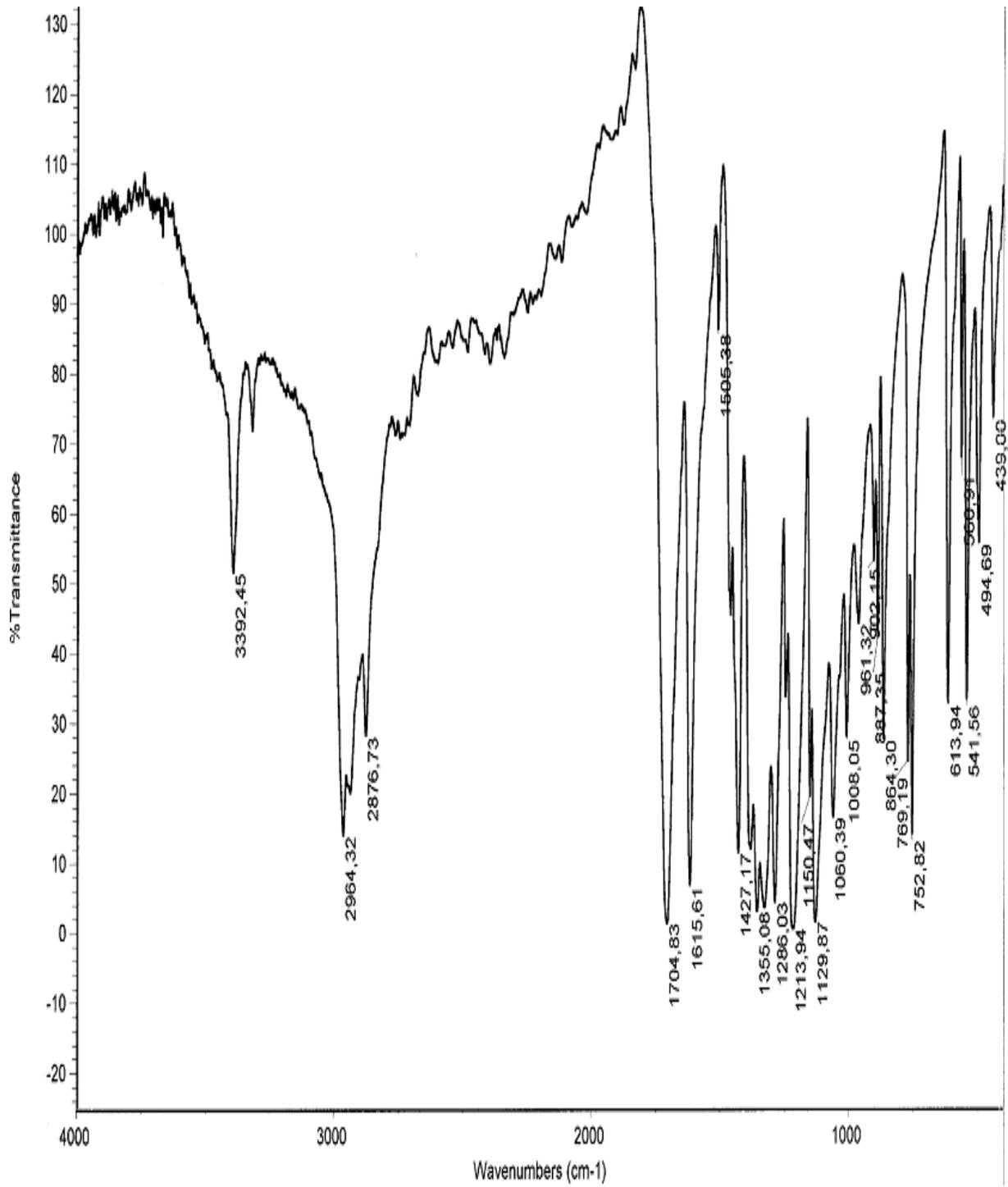
**Spectre infra-rouge du composé 3b**

**Spectre infra-rouge du composé 4a**

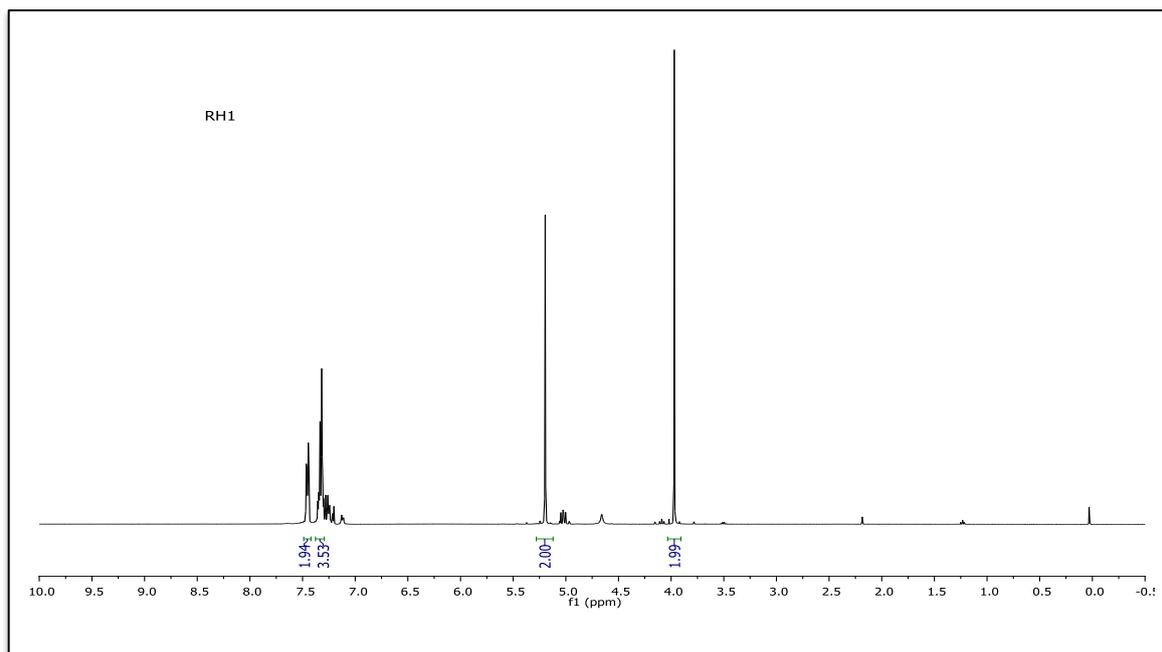


**Spectre infra-rouge du composé 4b**

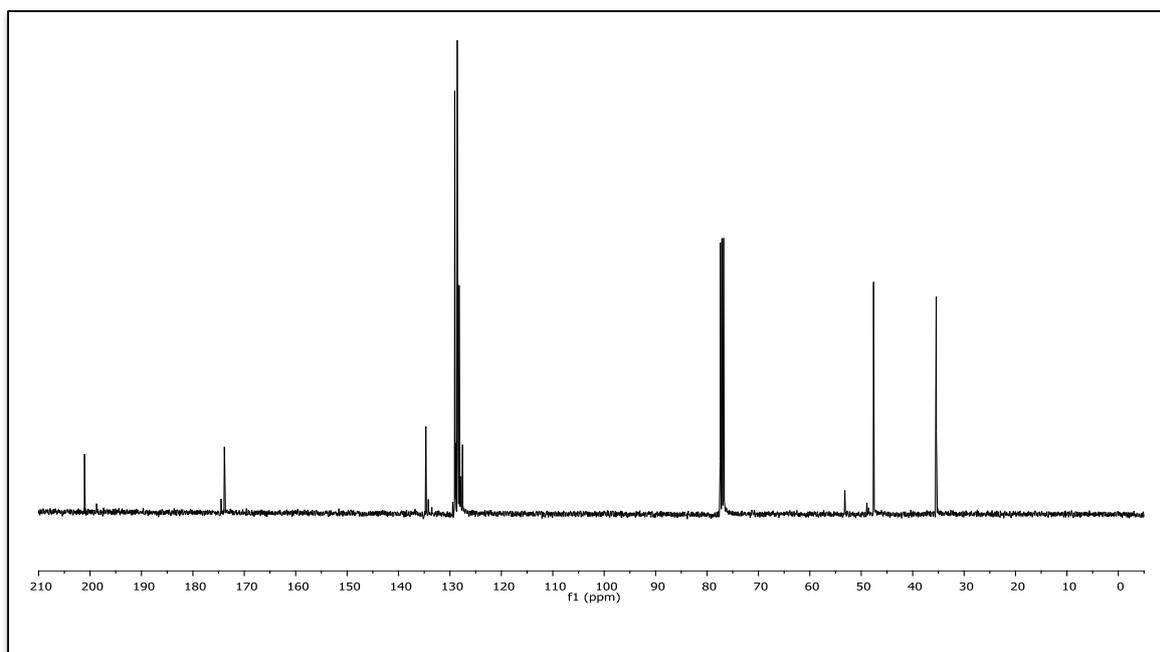


**Spectre infra-rouge du composé 4c**

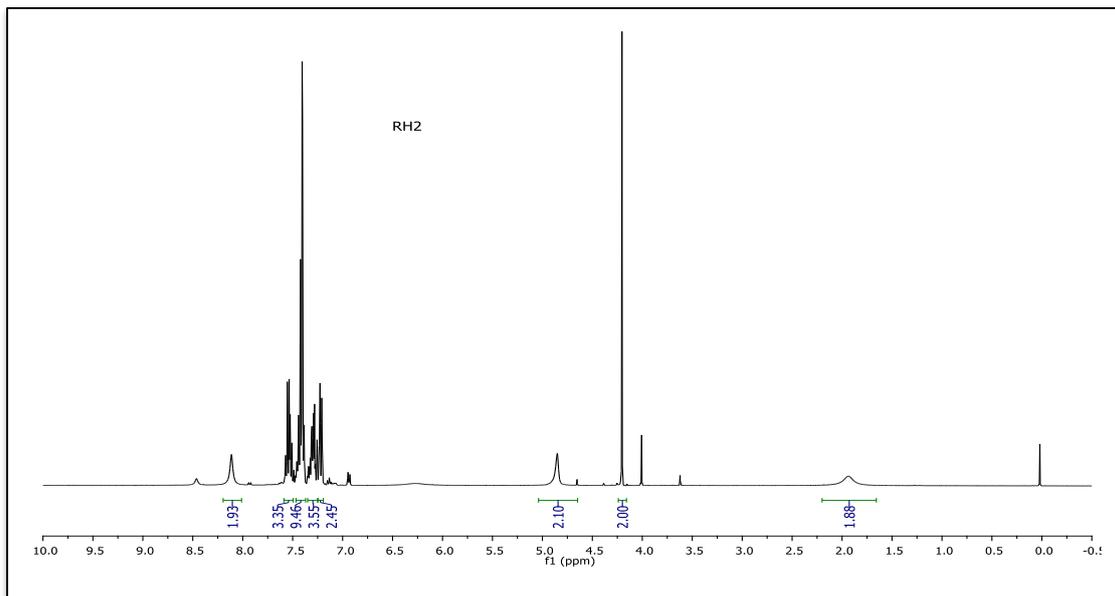
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 1a**



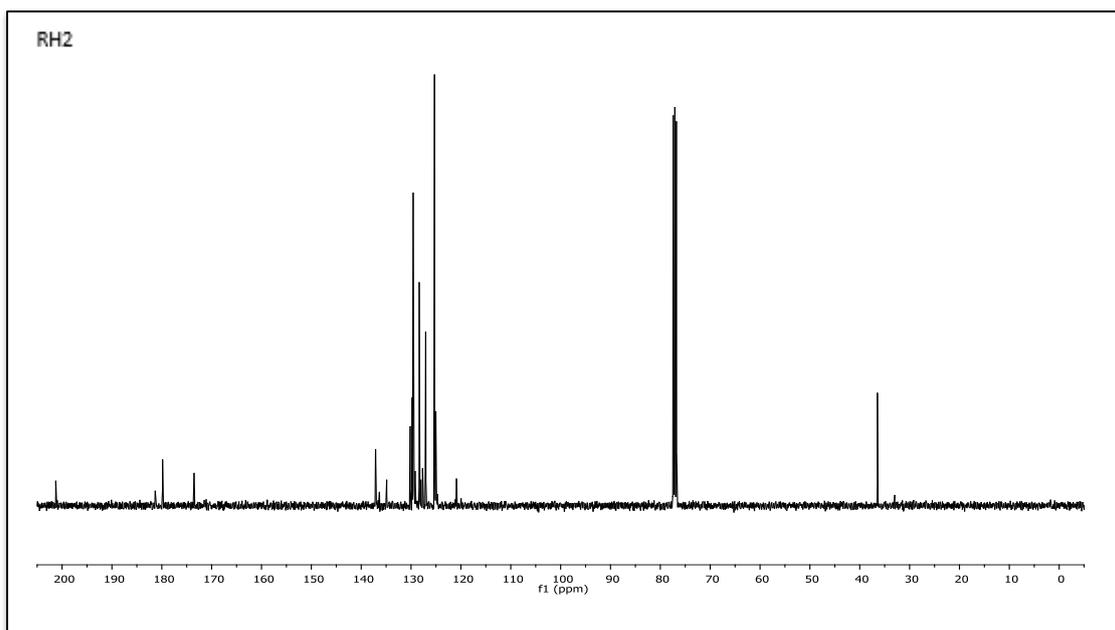
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 1a**



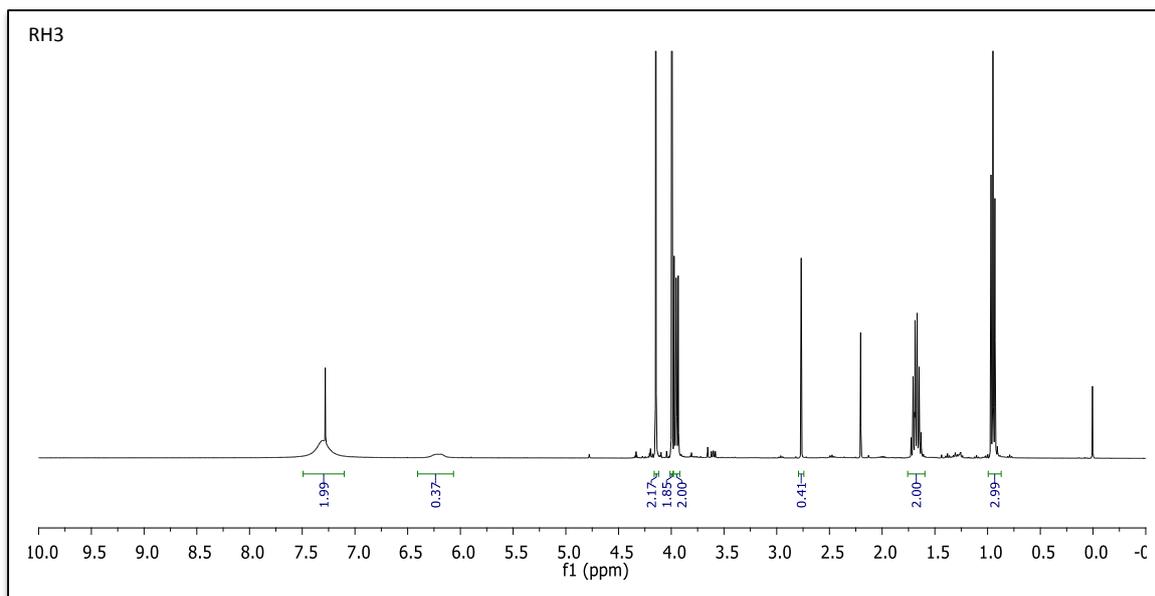
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 1b**



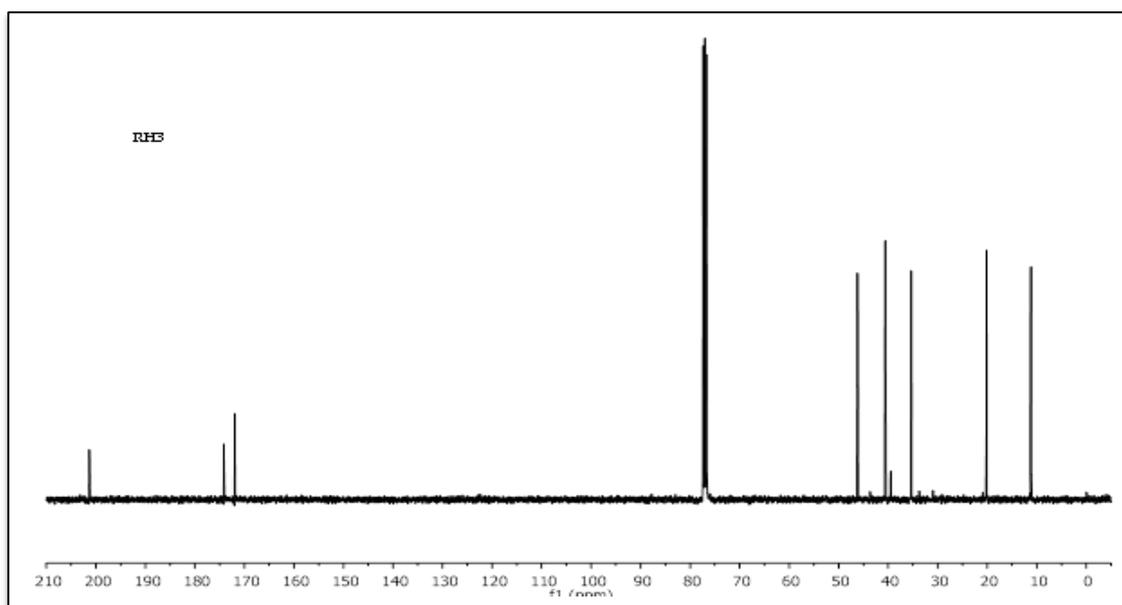
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 1b**



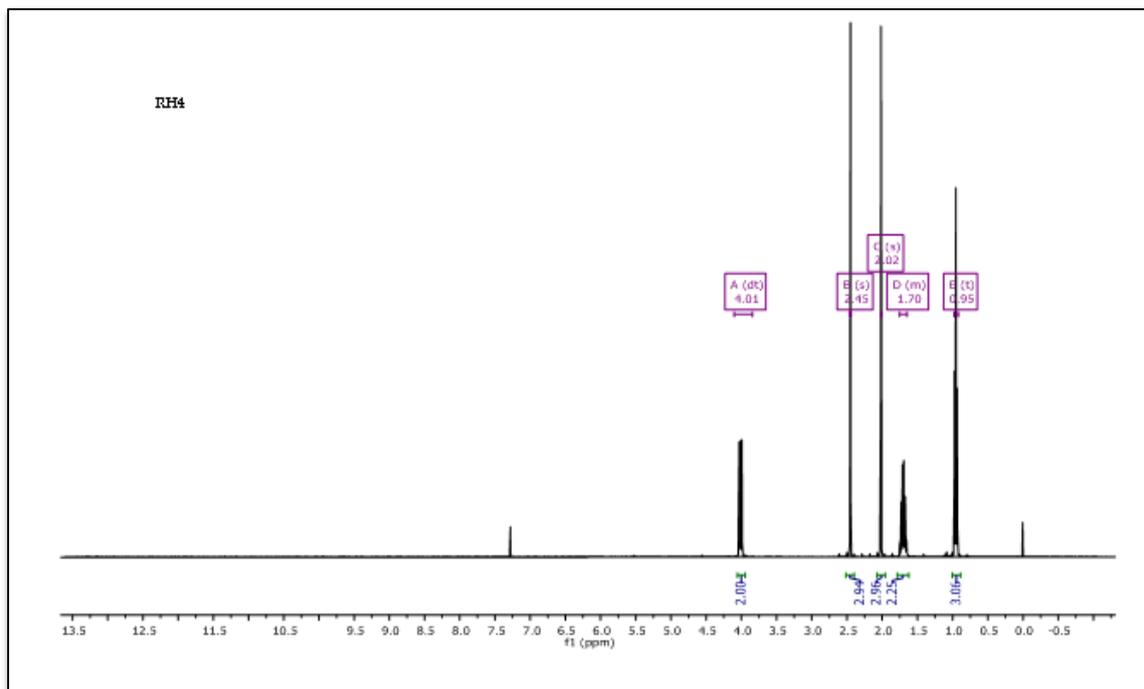
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 1c**



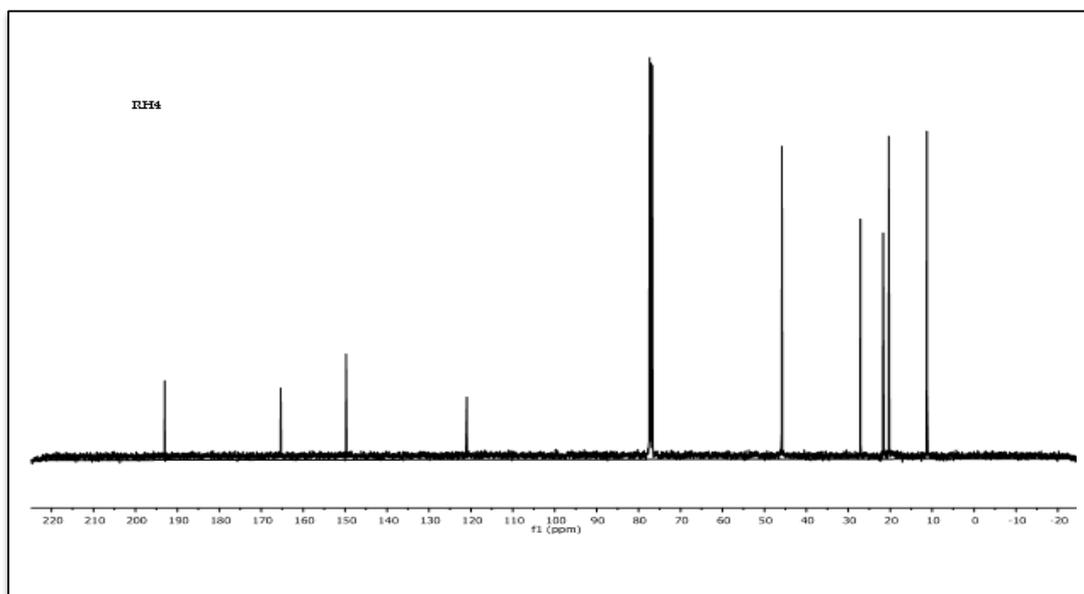
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 1c**



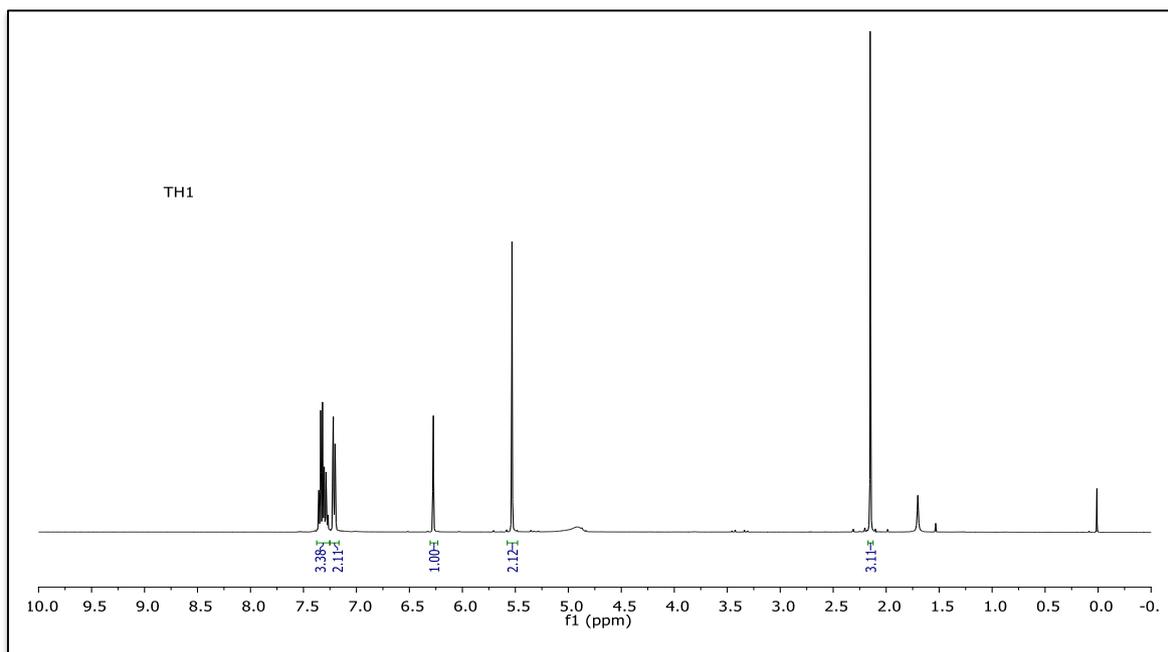
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 3c**



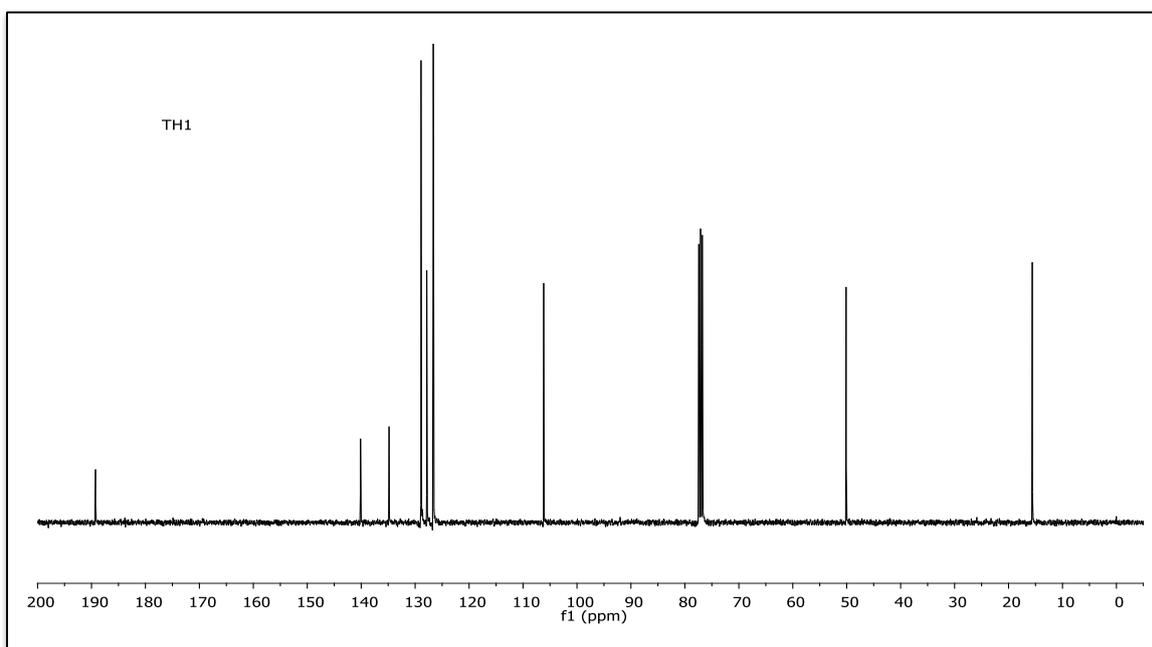
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 3c**



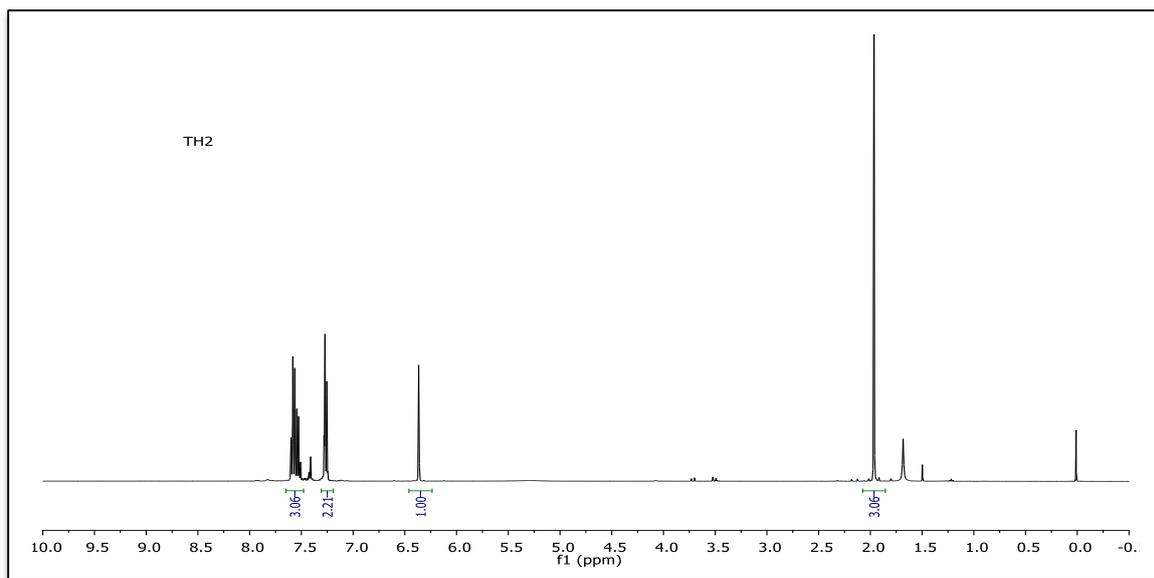
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 2a**



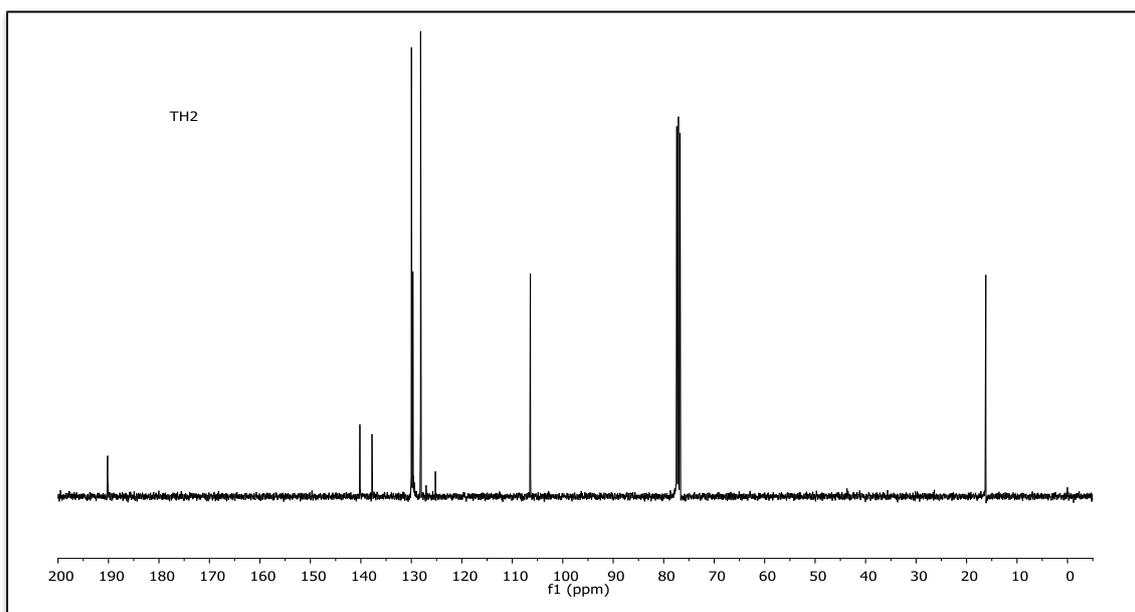
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 2a**



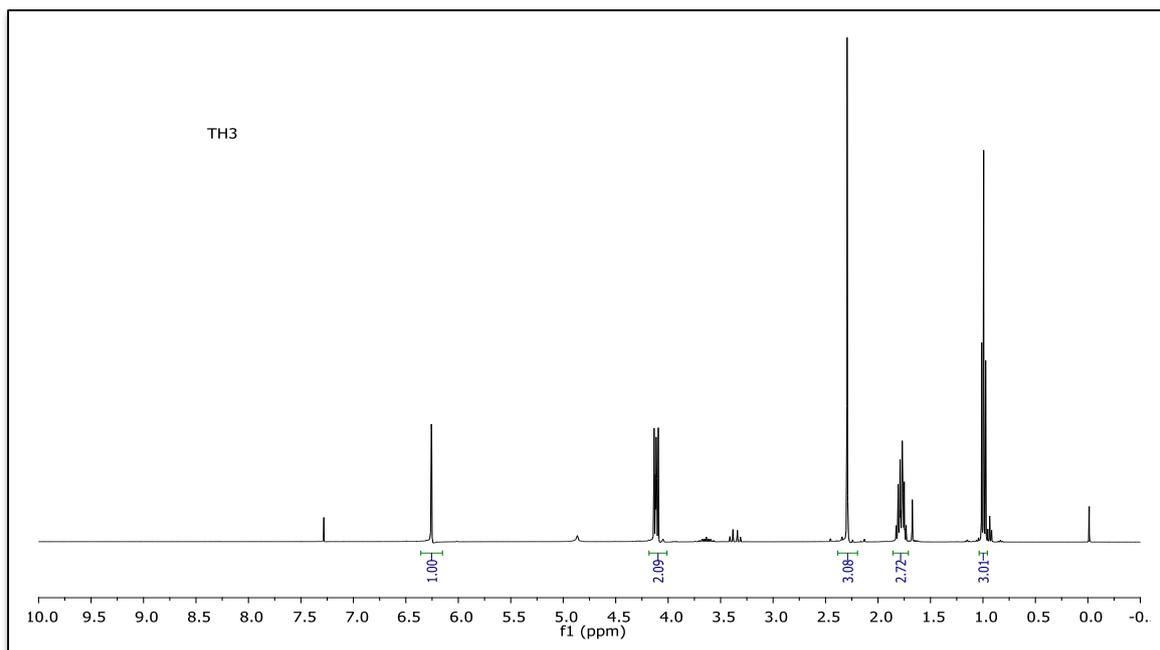
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 2b**



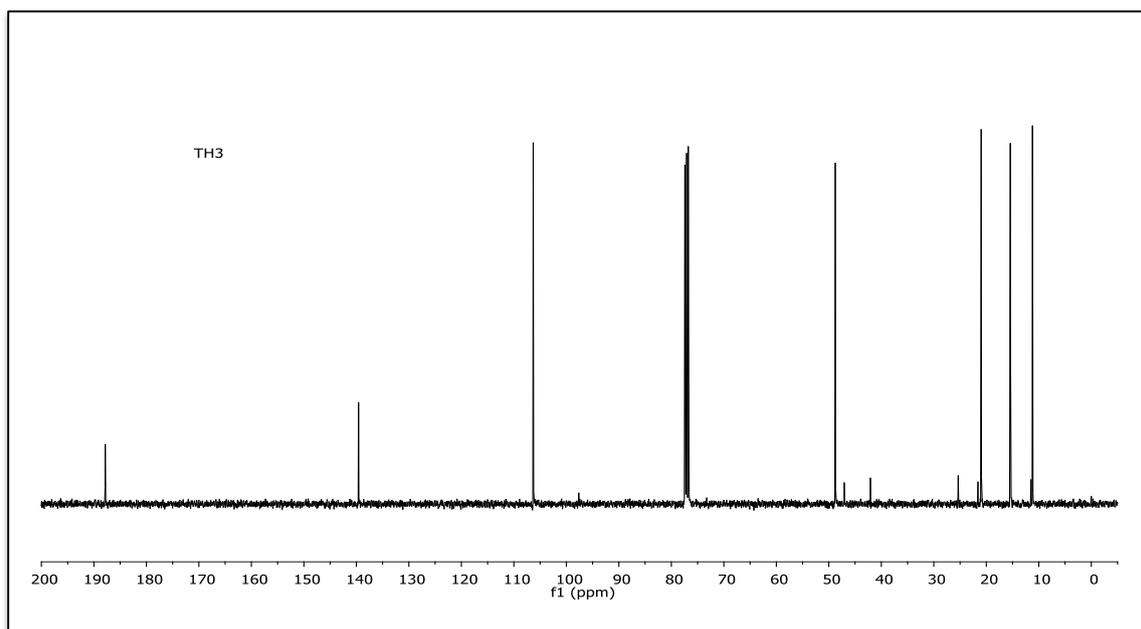
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 2b**



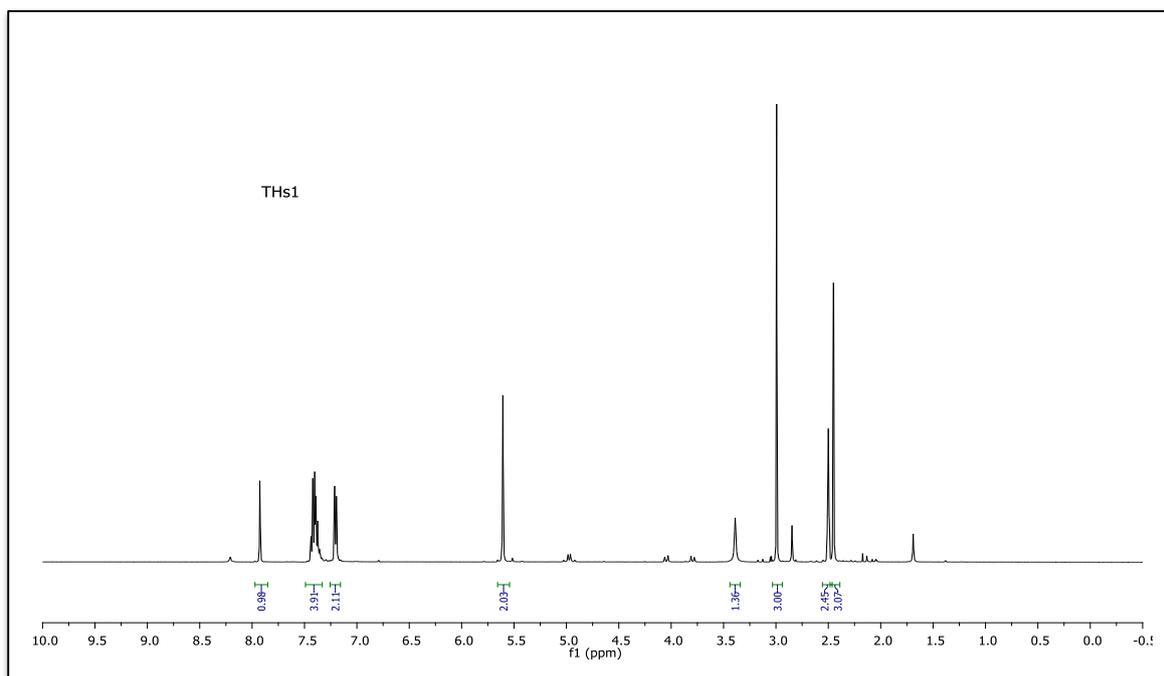
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 2c**



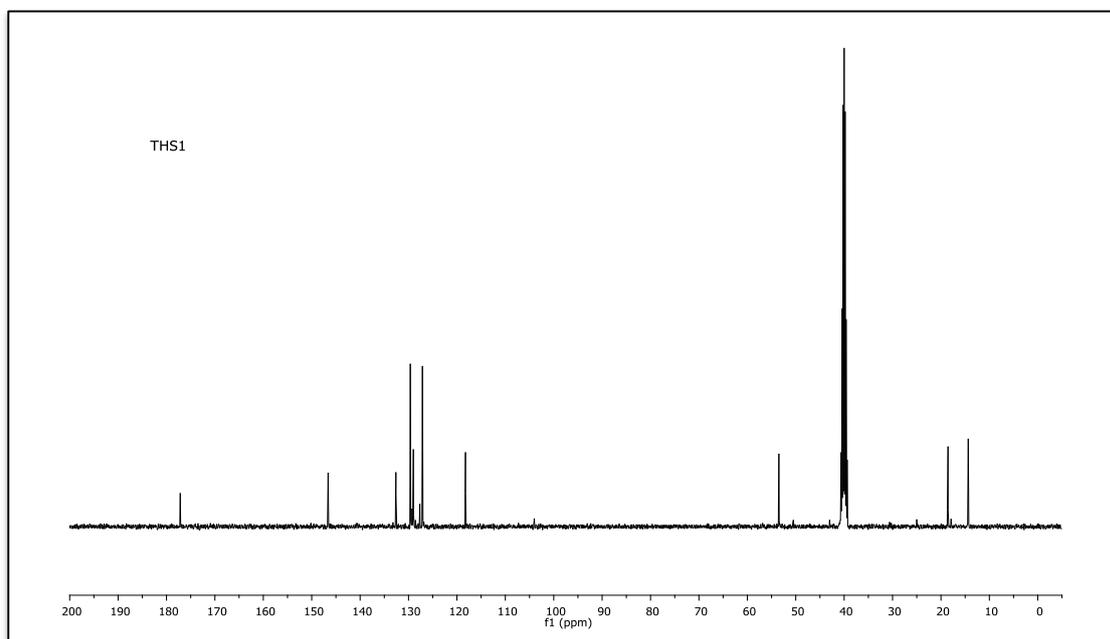
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 2c**



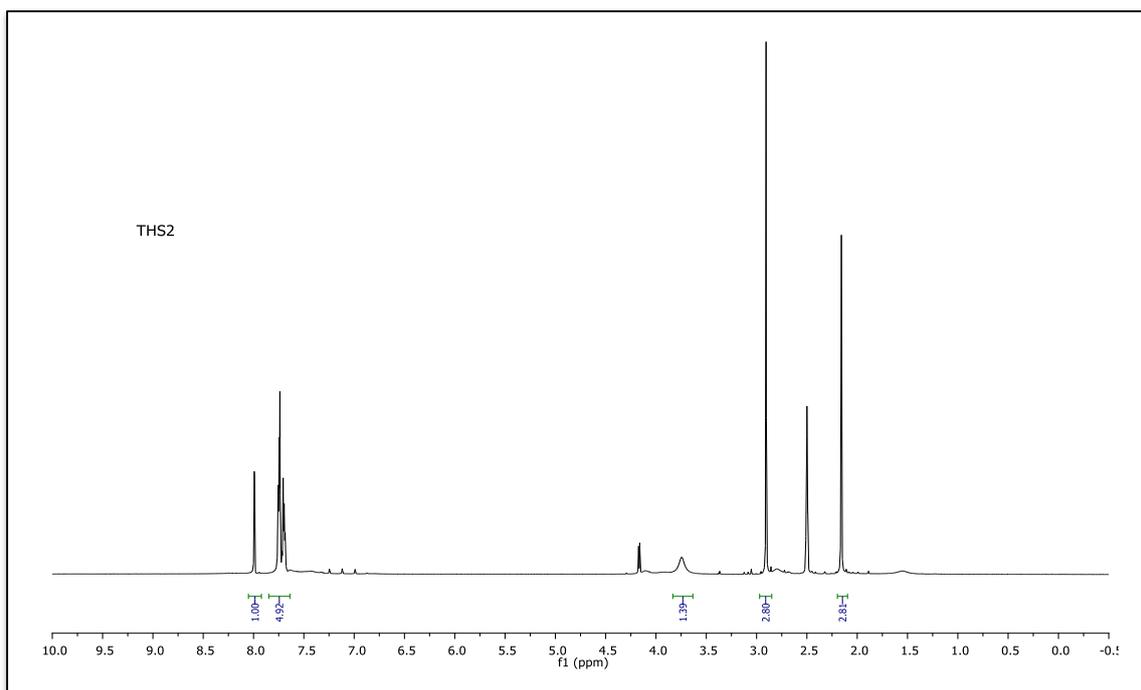
**$^1\text{H}$  NMR Spectrum of Compound 3a**



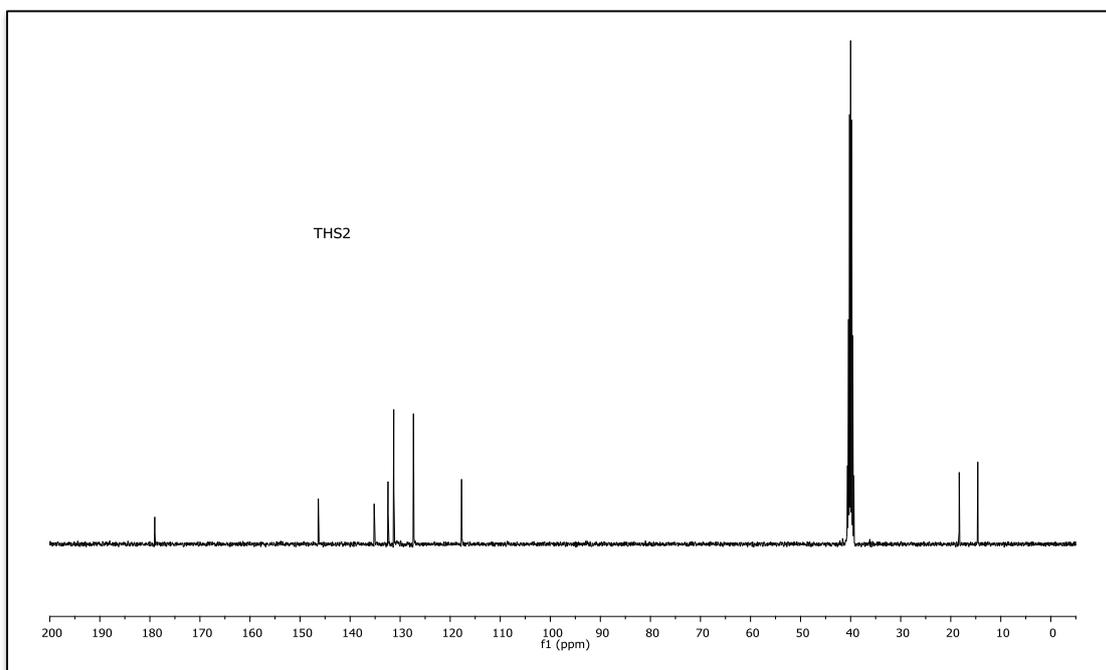
**Spectre RMN  $\text{C}^{13}$  du composé 3a**



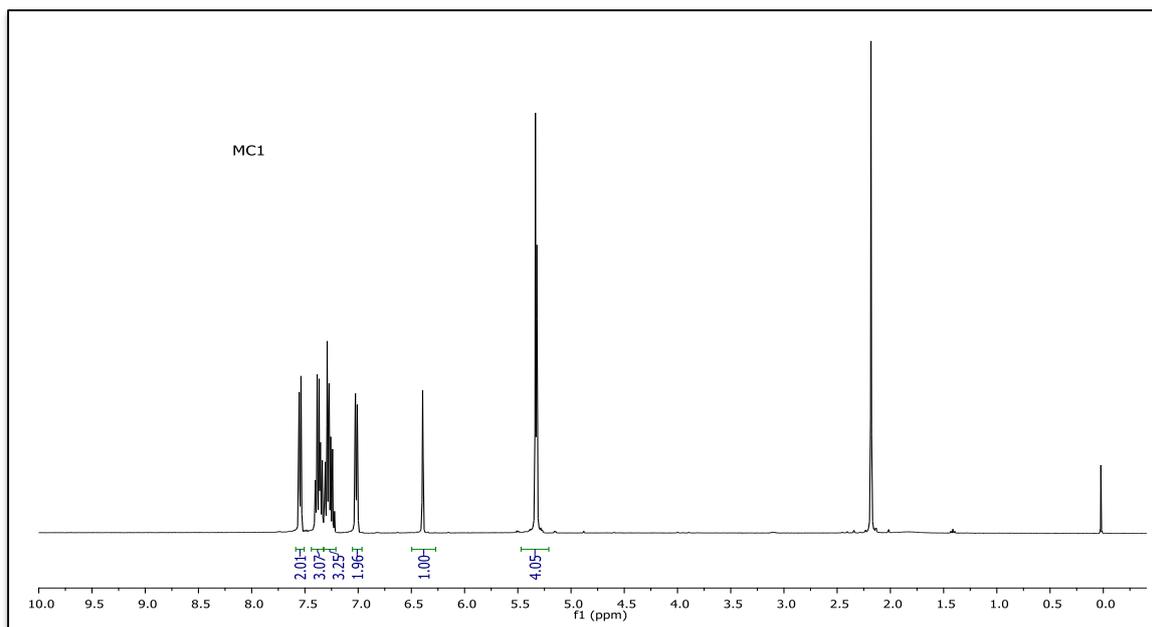
**$^1\text{H}$  NMR Spectrum of Compound 3b**



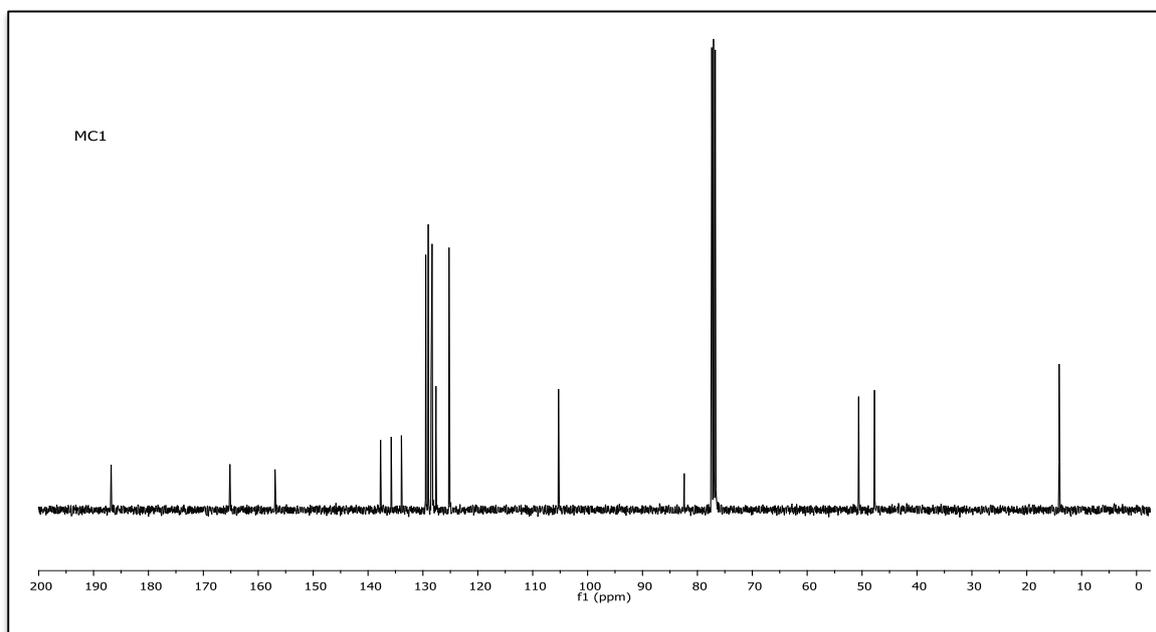
**Spectre RMN  $\text{C}^{13}$  du composé 3b**



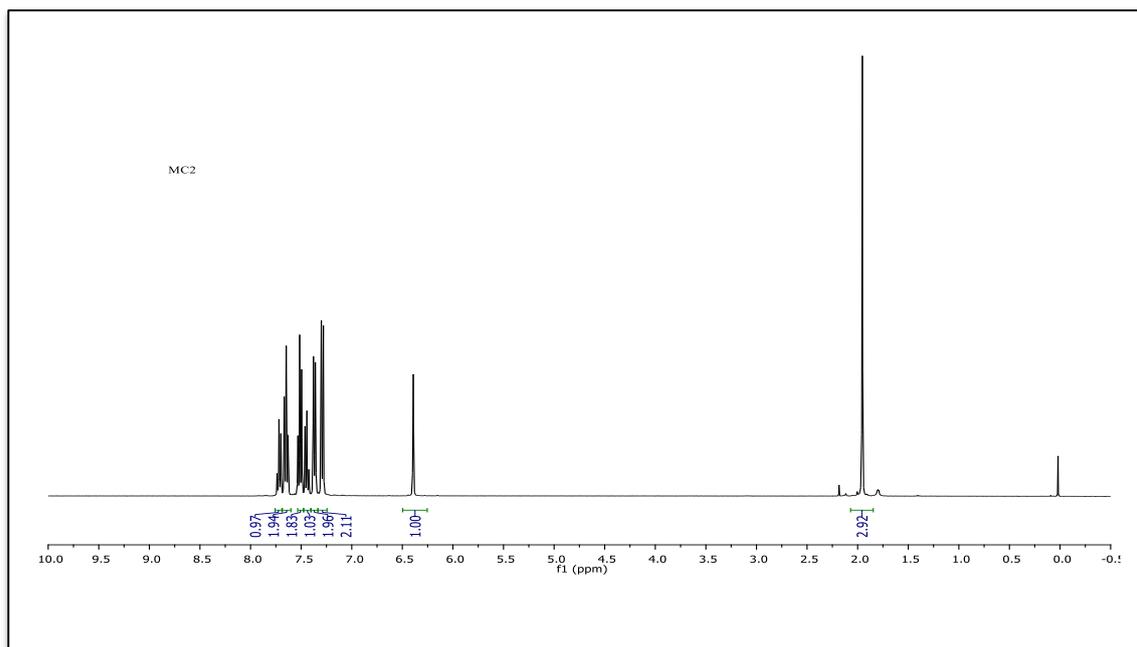
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 4a**



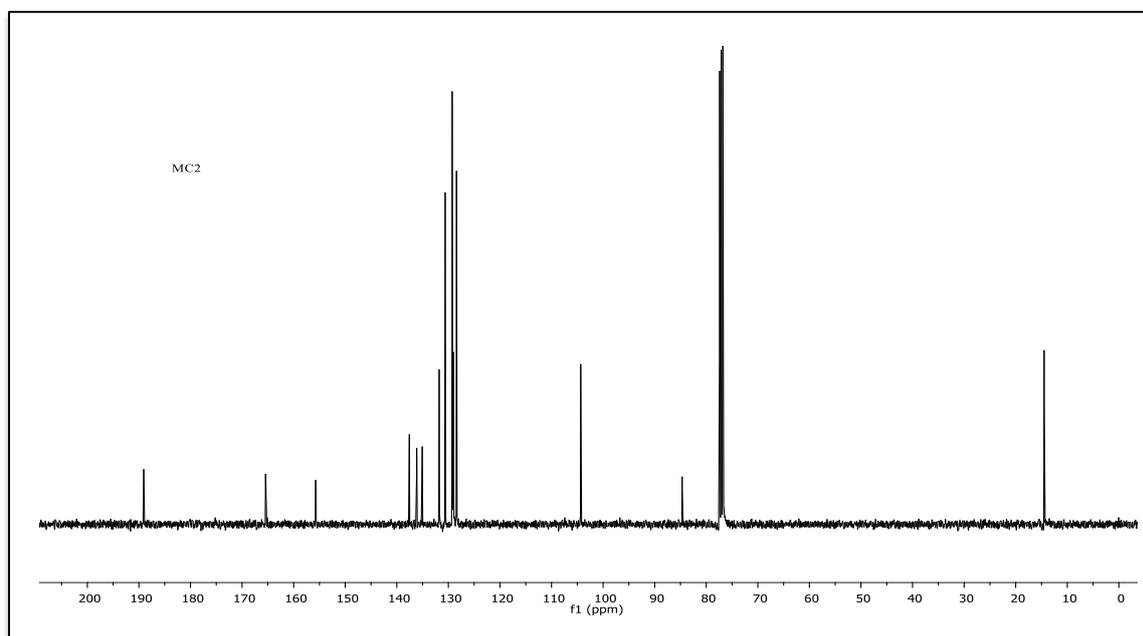
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 4a**



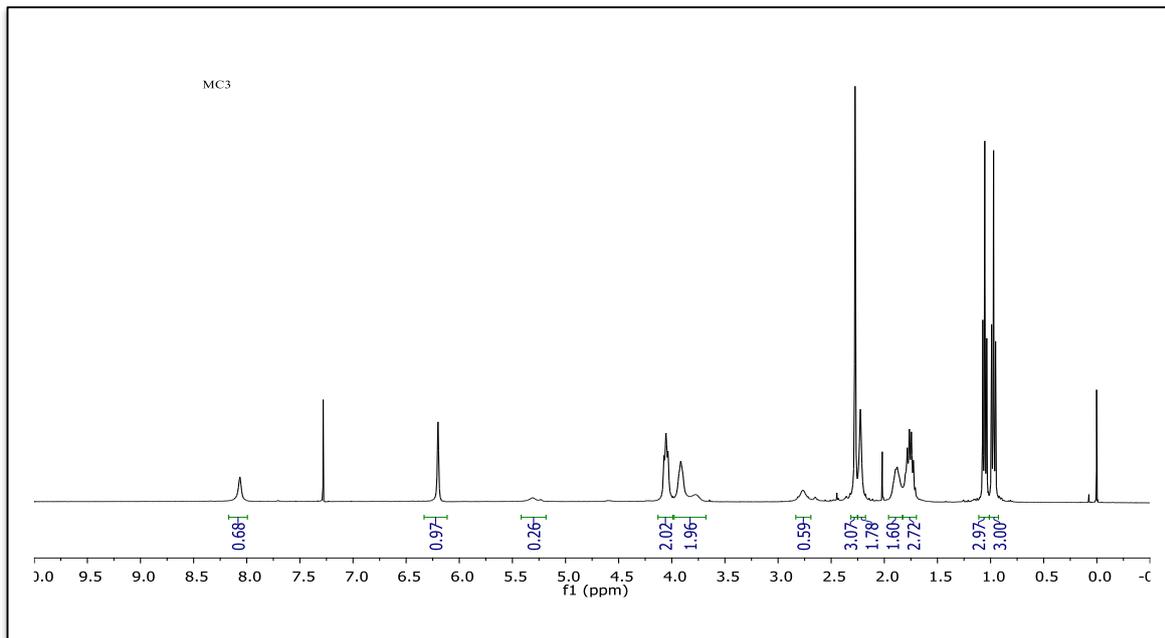
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 4b**



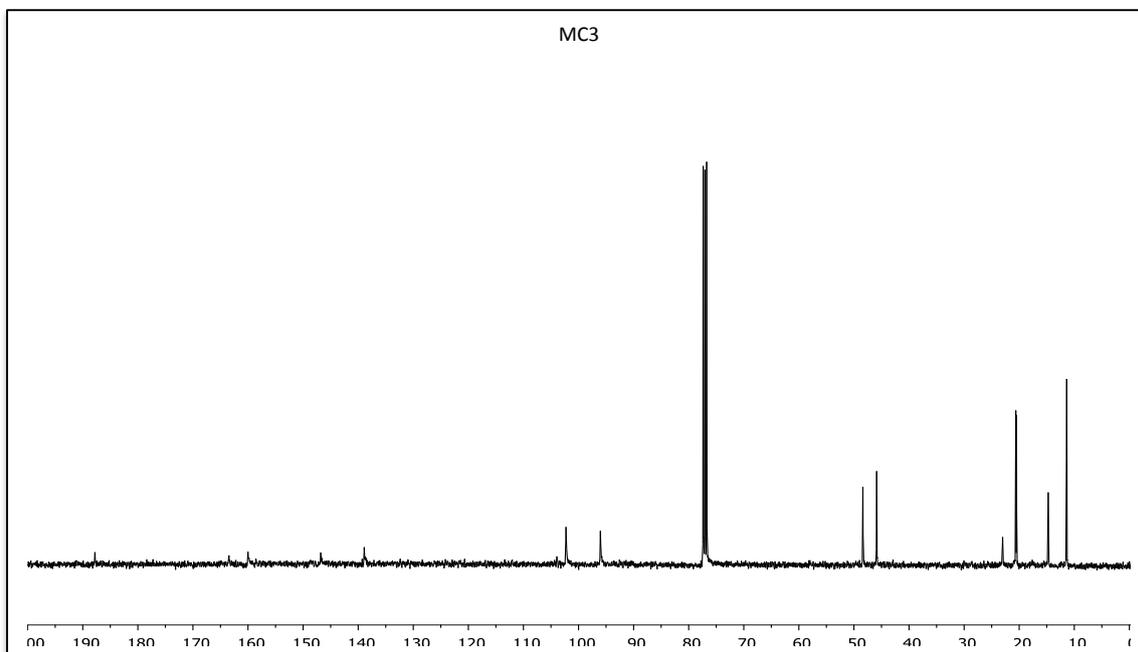
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 4b**



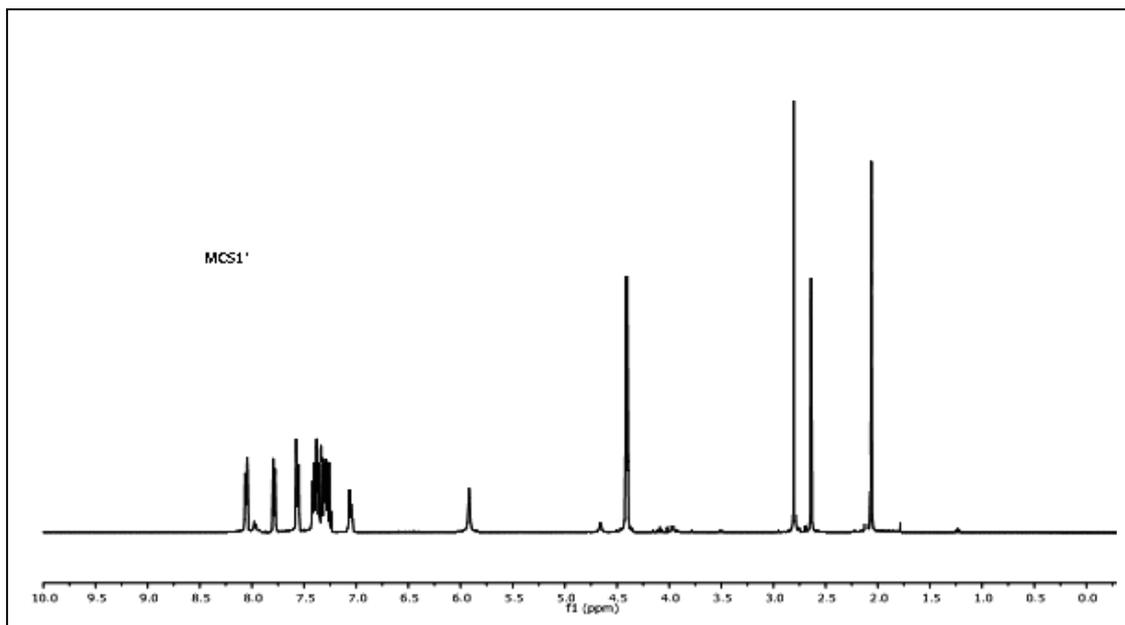
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 4c**



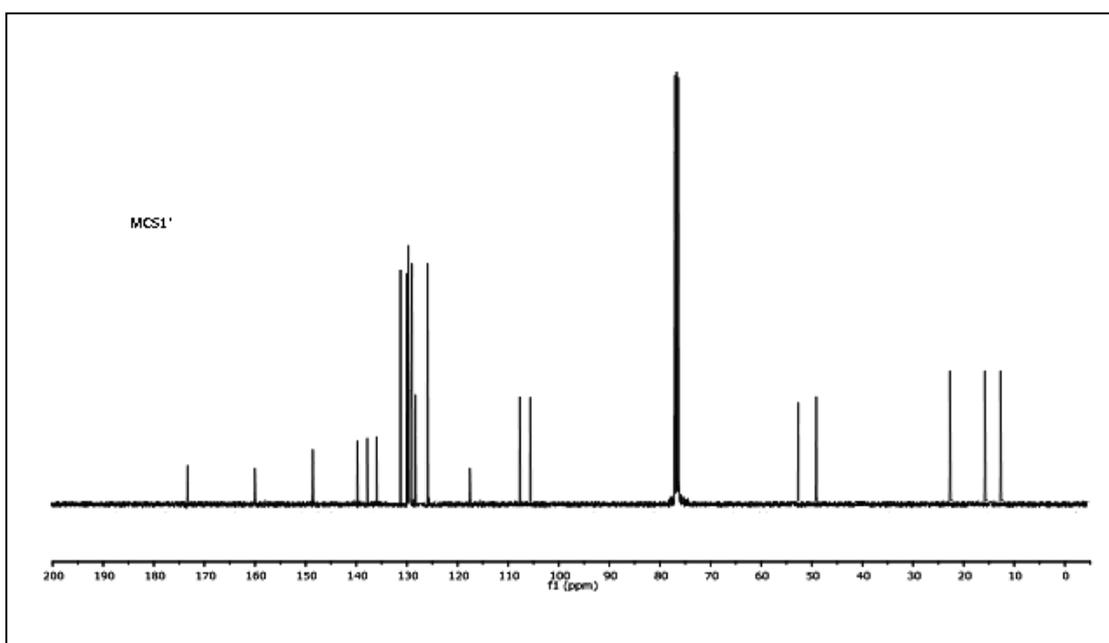
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 4c**



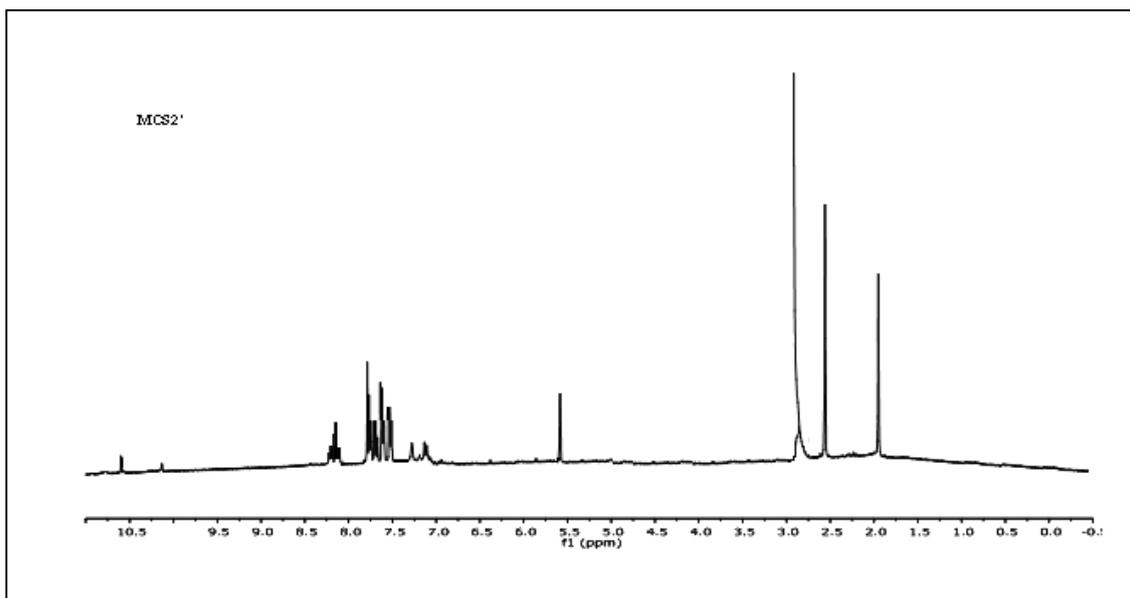
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 5a**



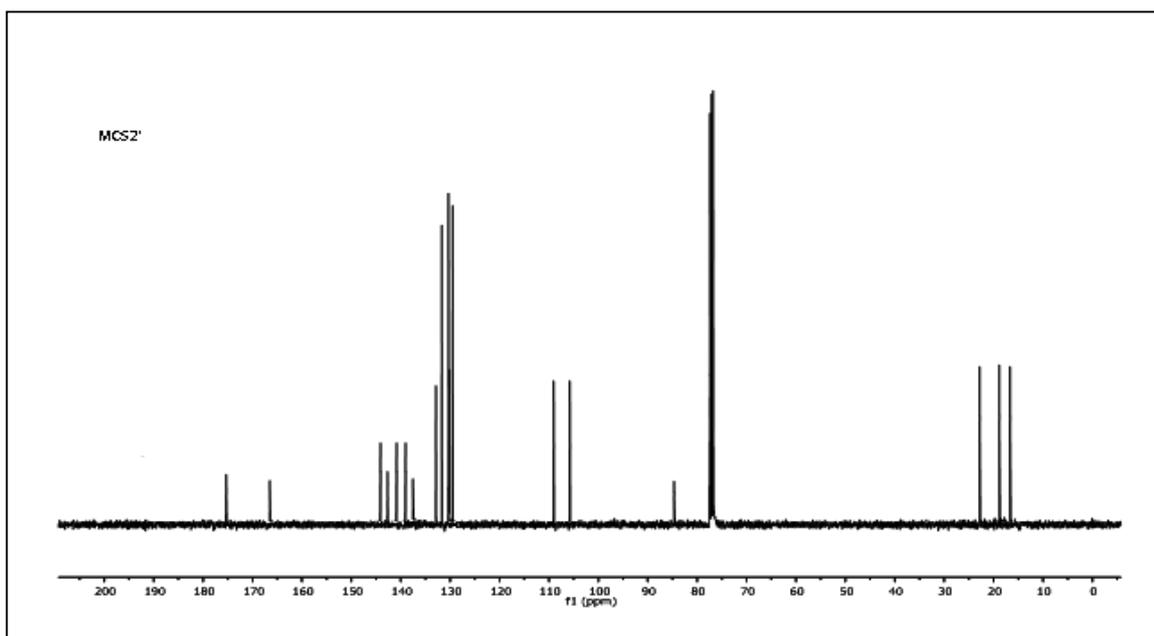
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 5a**



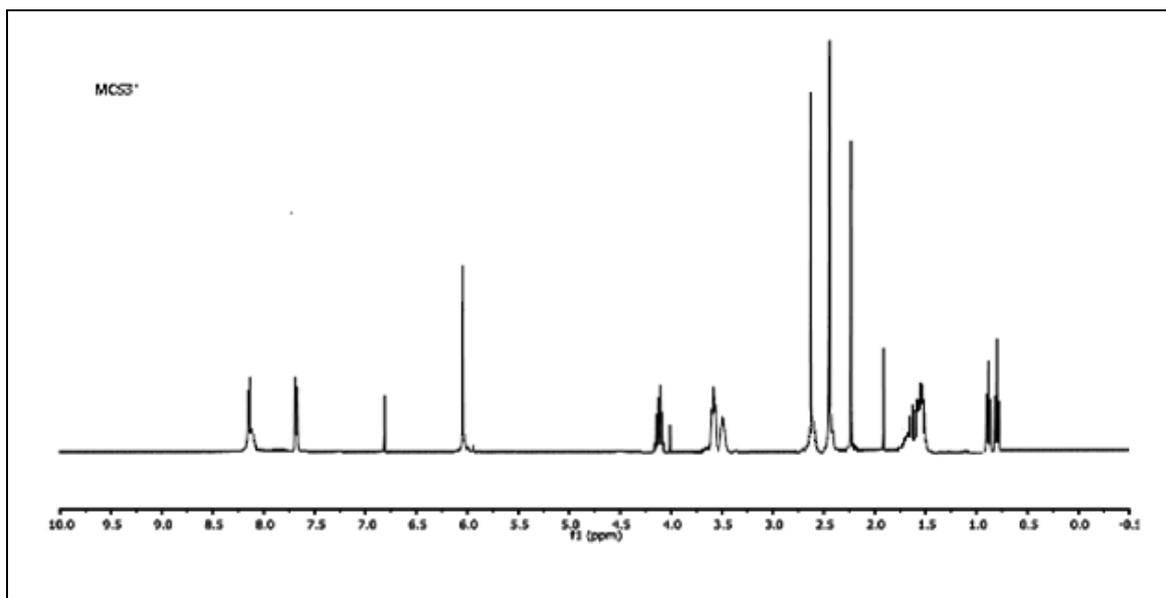
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 5b**



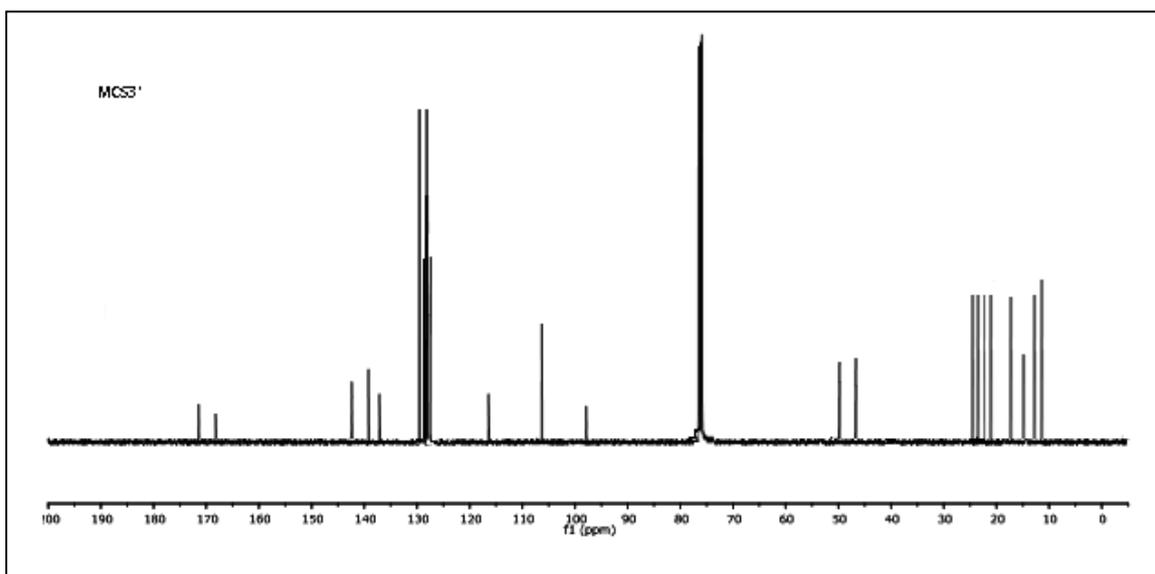
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 5b**



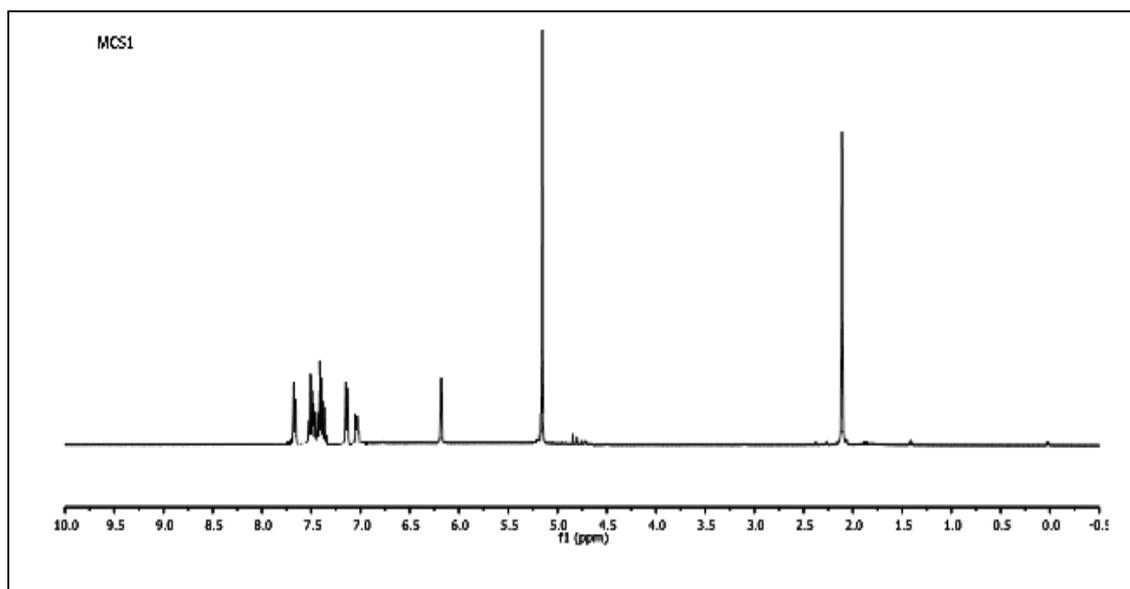
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 5c**



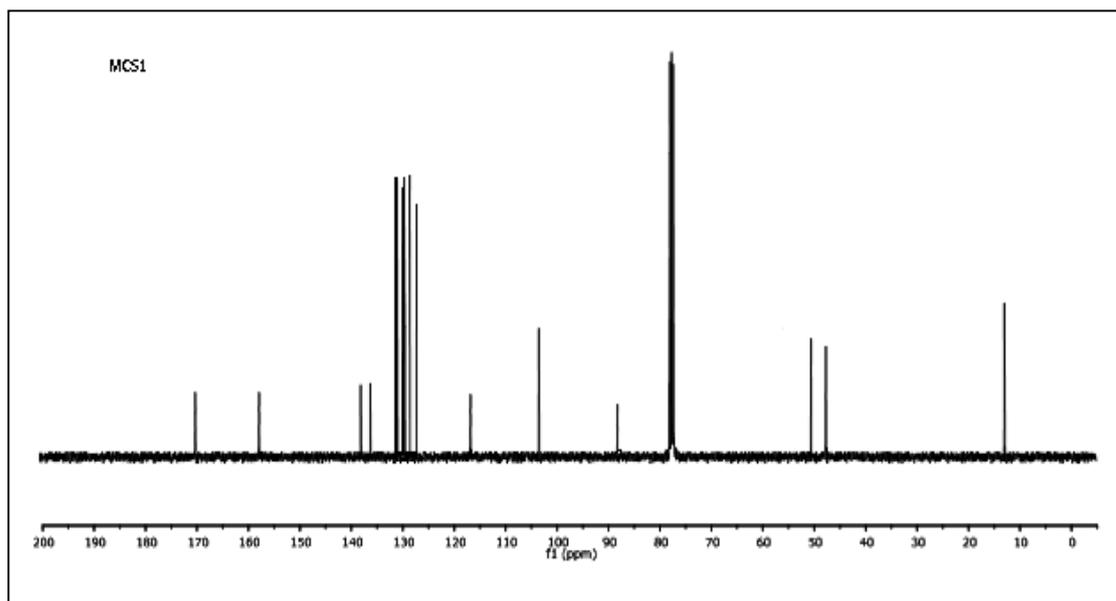
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 5c**



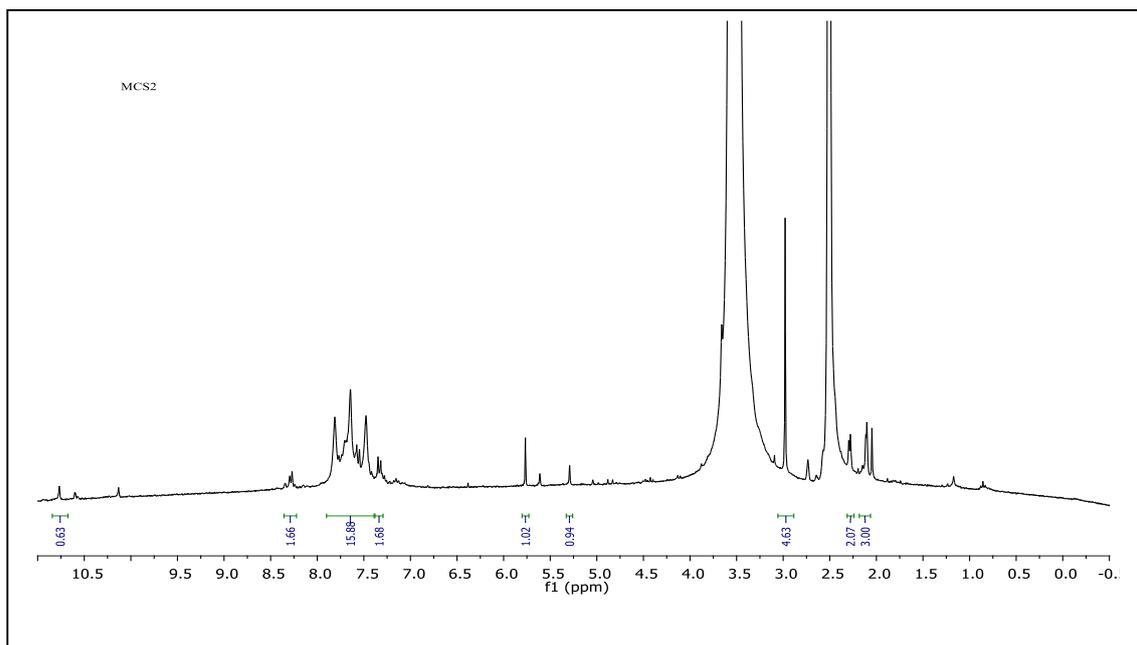
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 6a**



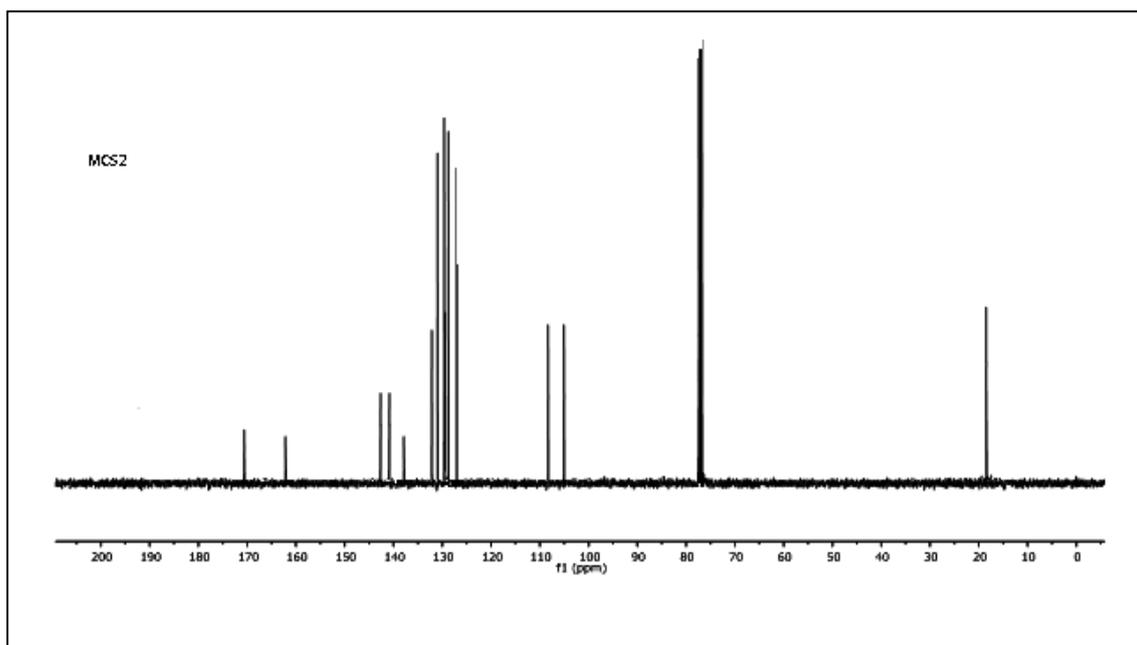
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 6a**



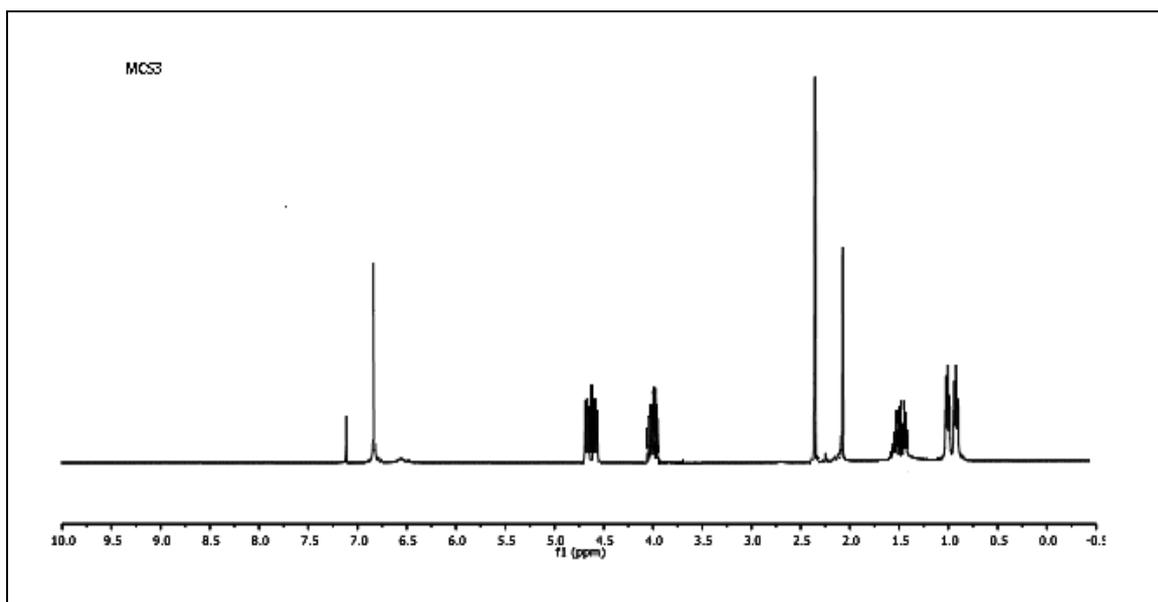
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 6b**



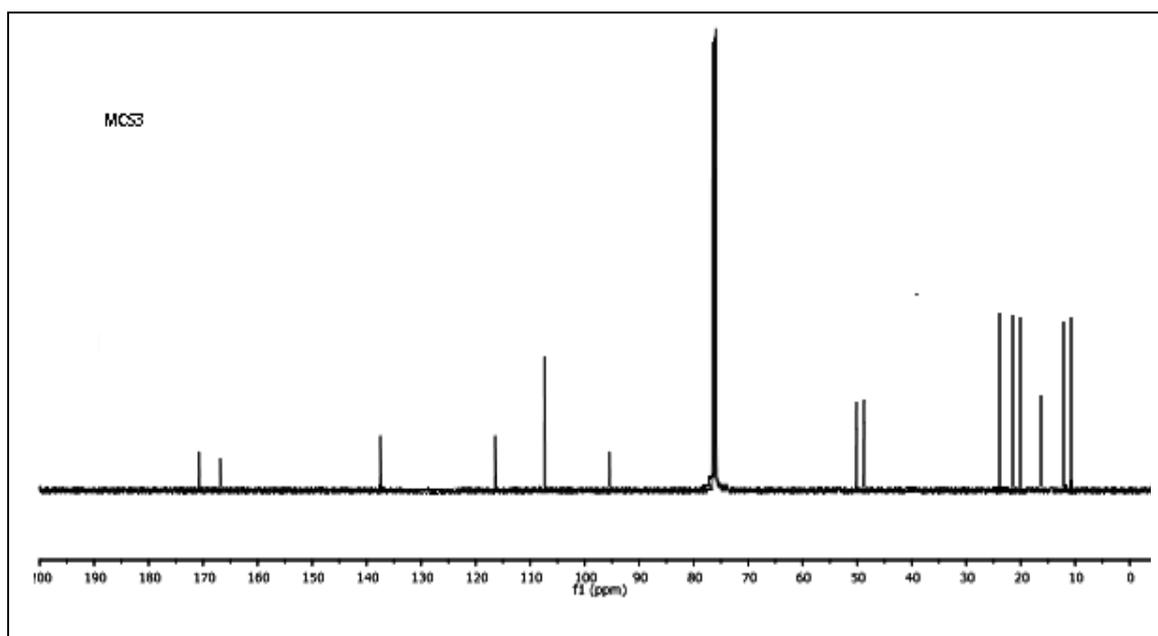
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 6b**



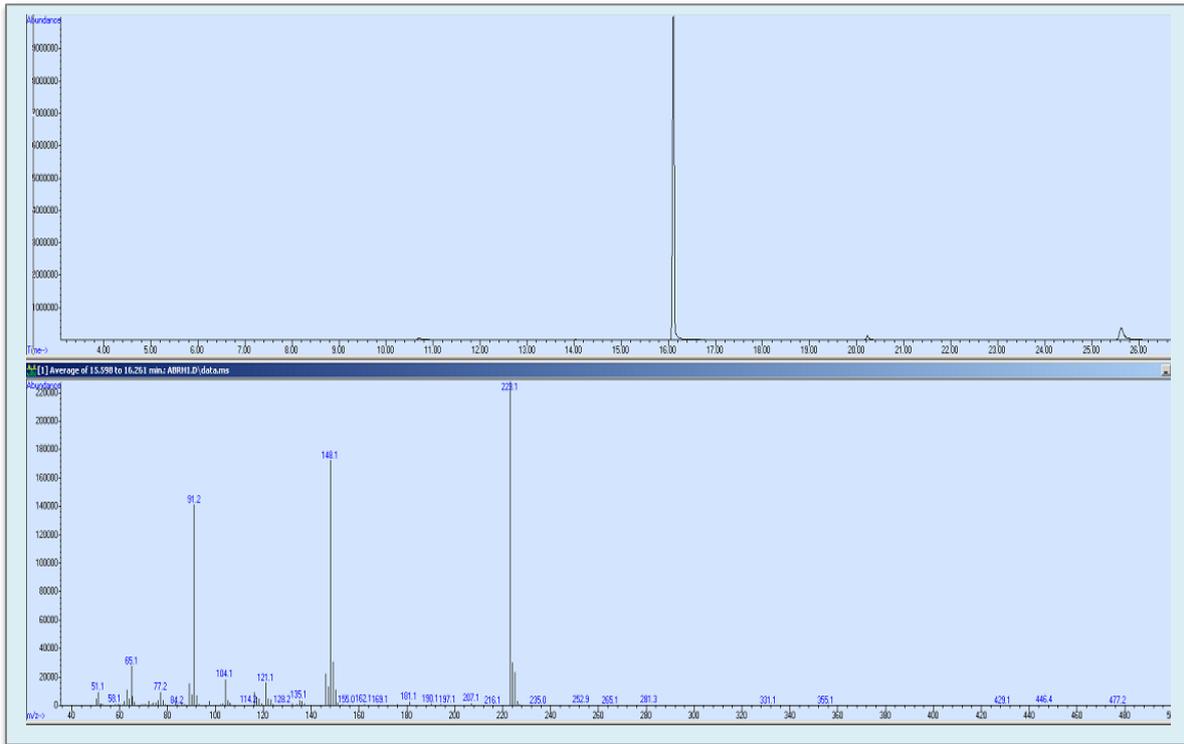
**Spectre RMN H<sup>1</sup> du composé 6c**



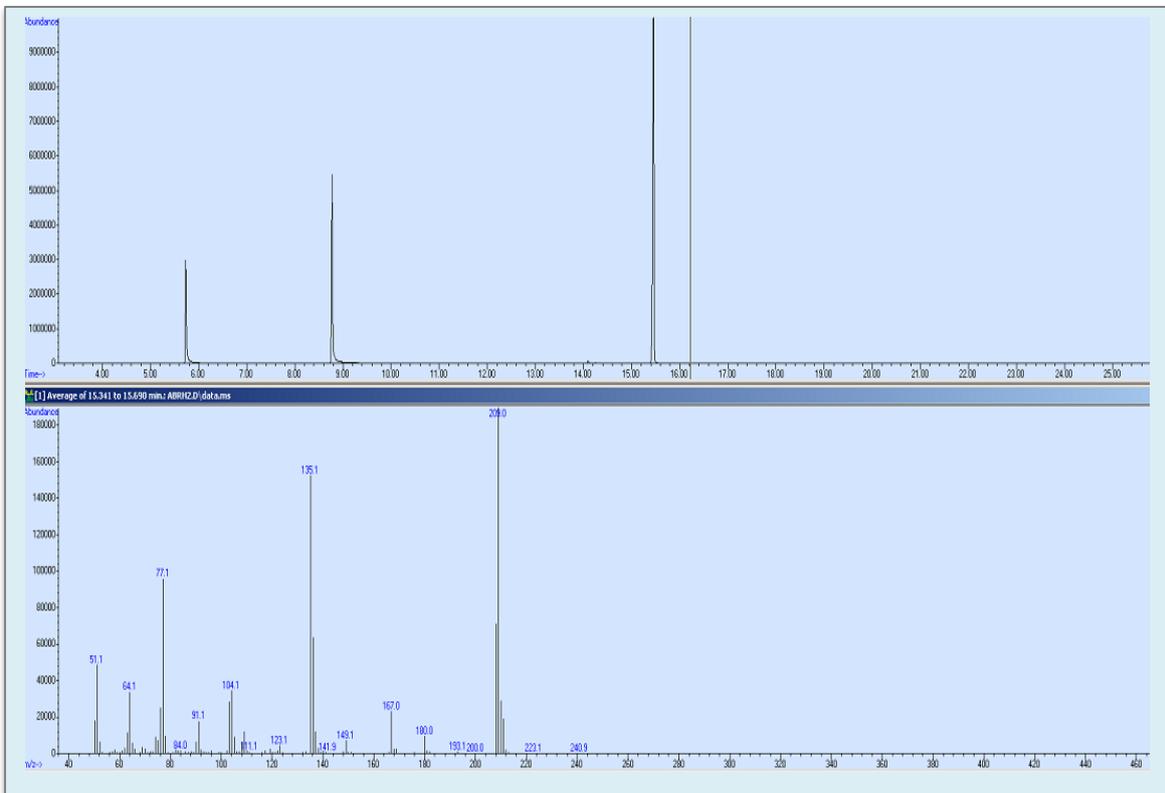
**Spectre RMN C<sup>13</sup> du composé 6c**



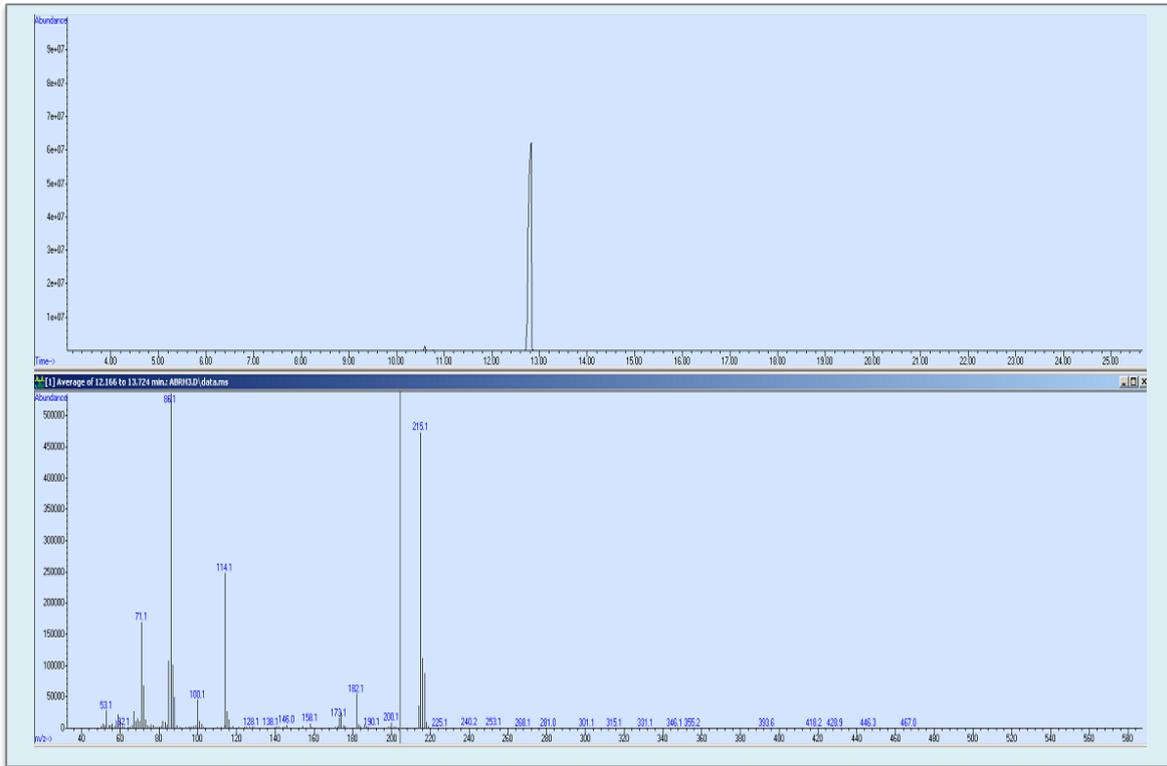
**Spectre de mass du composé 1a**



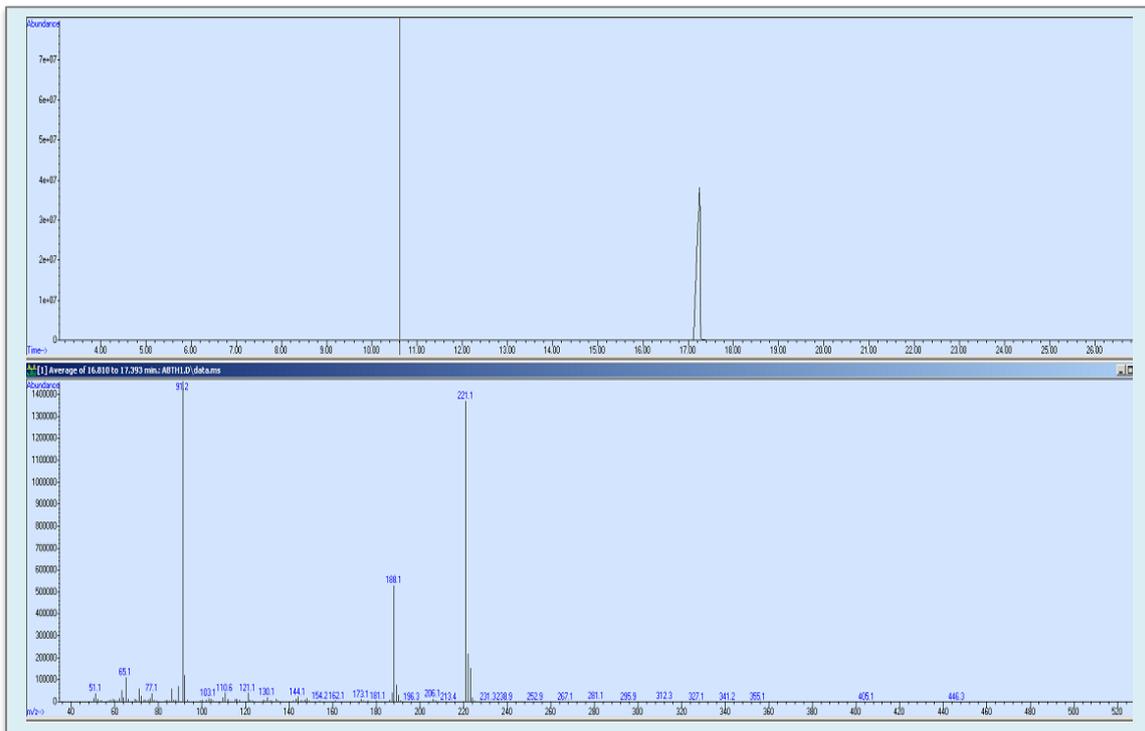
**Spectre de mass du composé 1b**



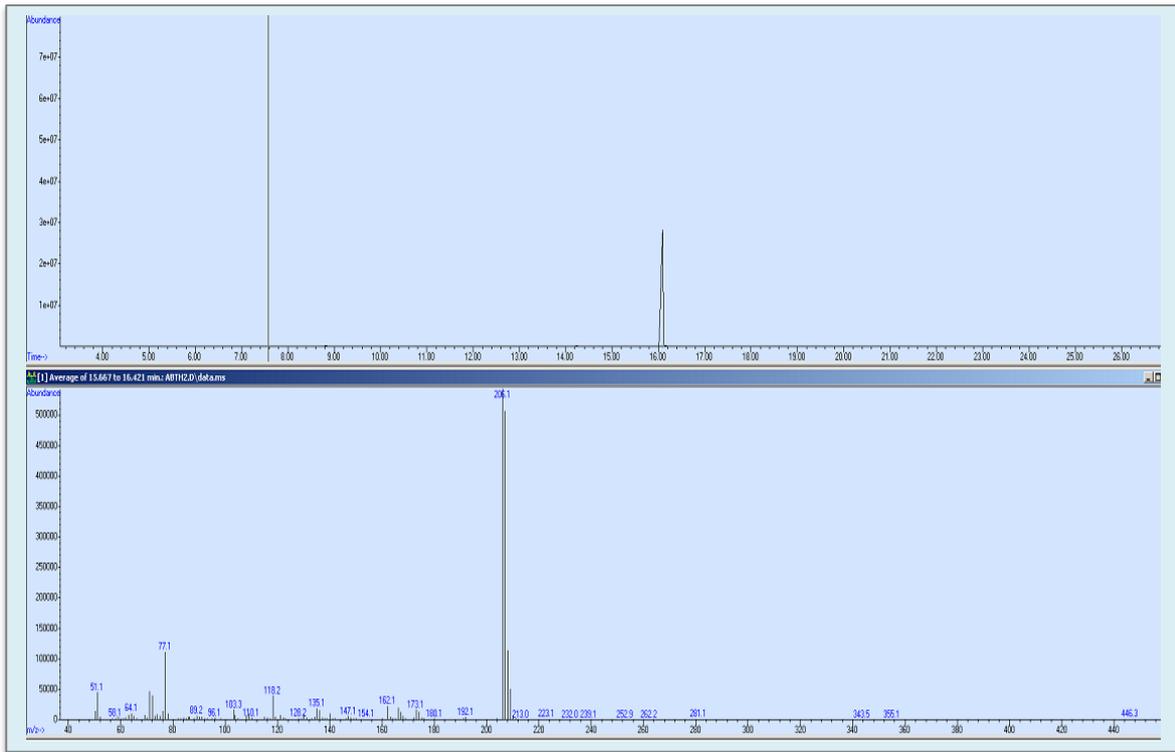
**Spectre de mass du composé 3c**



**Spectre de mass du composé 2a**



**Spectre de mass du composé 2b**



**Spectre de mass du composé 2c**

