Indications générales

- ***Spectrométrie UV :***

Les spectres UV ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre UV – visible 1601PC spectrophotométrie SHIMADZUIR.

- ***point de fusion :***

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

- ***Chromatographies :***

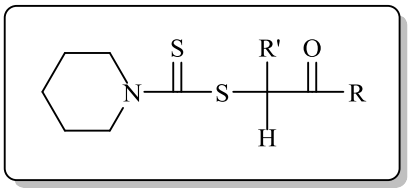
Les réactions ont été suivies par chromatographie sur couche mince (CCM) sur des plaques de gel de silice 60F254 sur aluminium. Les produits synthétisés ont été purifiés par chromatographie colonne sur gel de silice 60 A C-C 70-200µm.

- ***Voltammètrie cyclique :***

Les voltammogrammes ont été enregistrés en utilisant un PGZ301 L'électrode de travail et la contre électrode sont des fils de platine et l'électrode de référence une électrode calomel saturé

Synthèse des précurseurs

1-alyl-2-alkanoyl pipéridinocarbodithioates ***A_1 et B_1***

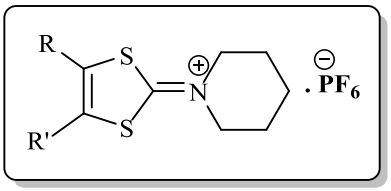


Dans un tricol de 1000 ml, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, et renfermant 68.12g (800 mmole) de pipéridine refroidie à 0°C. On ajoute goutte à goutte sous agitation 24 ml (400 mmole) de sulfure de carbone. On observe immédiatement la formation de fumée puis d'un précipité blanchâtre de pipéridinothiocarbamate de pipéridinium. Ce composé est alors dissous dans 500 ml d'éthanol à reflux, puis, à la solution ainsi obtenue, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 32 ml (400 mmole) de chloroacétone appropriée. Le mélange réactionnel est maintenu à 80°C pendant 5 heures environ. L'éthanol est ensuite évaporé sous pression réduite, et le solide orangé ainsi obtenu est repris avec 150 ml de CH_2Cl_2. Cette phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de magnésium anhydre avant

d'être évaporés pour conduire aux produits attendus. Après recristallisation dans l'éthanol, les composés sont isolés sous forme de solide beige.

A_1 : R=CH_3, R'=H	**B_1 : R=R'=CH_3**
Poudre beige	Poudre beige
$C_9H_{15}ONS_2$	$C_{10}H_{17}ONS_2$
M=217.345g/mol	M=231.38g/mol
Pf : 60°C	Pf : 50°C
Rdt =85%	Rdt =90%

Hexafluorophosphate de 4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-ylidénepipéridinium A2 et B2

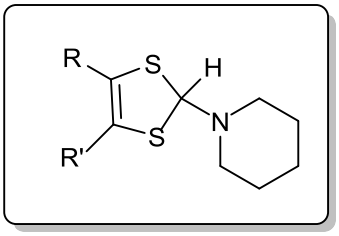


Dans un ballon tricol de 500 ml contentant 70 ml d'acide sulfurique concentré et refroidie à 0˚C, par un bain de glace, on ajoute par fraction et sous agitation 20 g de réactif (A), à la fin de l'addition on laisse le mélange réactionnel se réchauffer jusqu'à la température ambiante et l'on maintient environ deux heures, de façon à obtenir une huile homogène. Cette huile est ensuite diluée avec 250 ml d'eau glacée puis filtré au filtrat ainsi recueilli et refroidie à 0˚C par un bain de glace. On ajoute sous agitation 12.2 ml d'une solution aqueuse d'acide hexaflurophoqphorique à 65% (HPF_6), le sel hexafluorophosphate de 4,5-diméthyl-1,3-dithiol-2-ylidéne pipéridinium, immédiatement, on laisse revenir à température ambiante, et on extrait avec le dichlorométhane. La phase organique est alors séparé puis lavée plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que lavage retrouve un PH voisin de 7. La solution séchée sur sulfate de magnésium anhydre. Par évaporation sous pression réduit, on obtient une poudre beige claire, est purifiée soit par recristallisation dans l'éthanol soit par dissolution dans un minimum de CH_2Cl_2 et précipitation dans large quantité d'éther froide.

A_2 : R=CH_3, R'=H	**B_2 : R=R'=CH_3**
Poudre beige clair	Poudre beige clair
$C_9H_{14}NSPF_6$	$C_{10}H_{16}NSPF_6$

M=345.310g/mol	M=359.339g/mol
Pf : 131°C	Pf : 178°C
Rdt =67 %	Rdt =76 %

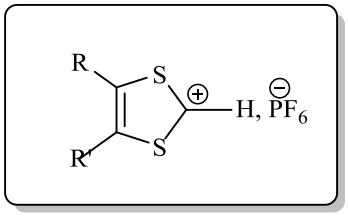
2-pipéridine-4,5-dialkyl-1,3-dithiole ***A_3 et B_3***



Dans un ballon tricol de 250 ml on ajoute 3g de 2-pipéridino-4,5-dialkyl-1,3-dithiole-2-ylidénepipéridinium et 25 ml d'EtOH, en suite on ajoute avec petite portions et sous agitation 1.5775g da $NaBH_4$ à 0˚C (bain de glace).à la fin de l'addition on lève le bain de glace et l'on maintient l'agitation pendant 1.5 heure. On fait l'extraction avec CH_2Cl_2 (dichlorométhane). La phase organique séparé et lavé plusieurs fois par l'eau. Séché avec sulfate de magnésium puis filtré le dichlorométhane en suite évaporé sous pression réduit, on obtient une huile jaune.

A_3 : R=CH_3, R'=H	**B_3 : R=R'=CH_3**
Huile jaune	Huile jaune
$C_9H_{15}NS_2$	$C_{10}H_{17}NS_2$
M=201.381g/mol	M=215.381g/mol
Rdt =96 %	Rdt = 97 %

Hexafluorophosphates de 4,5-dialkyle-1,3-dithiolium **A_4 et B_4**

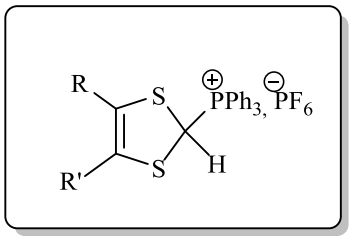


Dans le même ballon, on dissout l'huile précédant dans 75 ml d'éther à 0˚C (bain de glace) en suite on ajoute goutte à goutte et sous agitation le volume (2 ml) de HPF_6 à 60%, il se forme immédiatement un précipité, on maintient le mélange réactionnel sous agitation à 0°C pendant 30 min, puis on le laisse se réchauffer jusqu'à température ambiante. Le sel dithiolium

est isolé par filtration, lavé à l'éther puis purifier par dissolution dans l'acétonitrile et précipitation par addition goutte à goutte dans une large quantité d'éther à 0°C.

A_4 : R=CH_3, R'=H	**B_4 : R=R'=CH_3**
Poudre blanche	Poudre blanche
$C_9H_{15}NS_2$	$C_{10}H_{17}NS_2$
M=201.381g/mol	M=215.381g/mol
Pf : 156 ˚C	Pf : 165 ˚C
Rdt =90 %	Rdt =88 %

Hexafluorophosphate de 4-méthyl-1,3-dithiol-2-yl-triphényl ***A_5 et B_5***

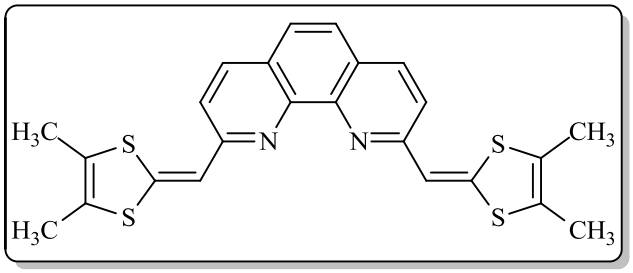


On dissout 2.51 g le sel de dithiolium dans une quantité d'acétonitrile, est traitée successivement par 1.01 équivalant triphénylphosphine le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Après la concentration du solvant et précipitation dans une large quantité d'éther d'éthylique, le sel de phosphonium est isolé par filtration, lavé à l'éther plusieurs fois.

A_5 : R=CH_3, R'=H	**B_5 : R=R'=CH_3**
Poudre rose claire	Poudre rose claire
$C_{22}H_{20}F_6P_2S_2$	$C_{23}H_{22}F_6P_2S_2$
M= 524 g/mol	M= 538 g/mol
Pf : 160.3 ˚C	Pf : 154.6 ˚C
Rdt = 50 %	Rdt = 52 %

Synthèse des molécules ciblent

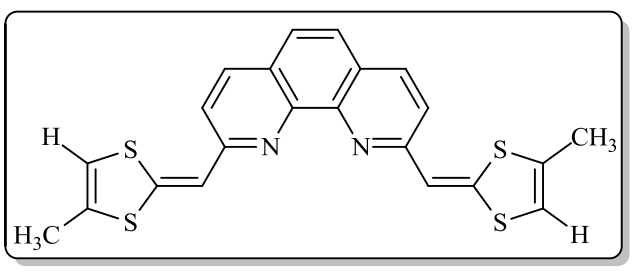
2,9-Bis(4,5-diméthyl)-1,10-phénanthroline ***A_6***



Le sel de phosphonium ***A_4*** est dissout dans un mélange d'ACN/THF puis maintient sous agitation et refroidi à -50°C, 1.3 éq de *t*BuOK est ajouté à cette température. Après 30 min d'agitation on ajout 0.5éq de 2.9-diformyl-1.10-phénanthroline dissout dans le THF on laisse remonté à température ambiante pendant 12h. La solution orangée concentrée sous vide, le produit résultant, solubilisé dans CH_2Cl_2, est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sur $MgSO_4$. Après évaporation de la moitié du solvant, du éther de pétrole est ajouté jusqu'à précipitation du produit. Les produits **A_6** est alors récupérés par filtration sous forme de poudre rouge avec un rendement de 34%.

Caractéristiques physico-chimiques :
A_6: $C_{24}H_{22}N_2S_4$
Aspect: Poudre rouge
Rdt = 40%
P fusion: 163 °C
M= 464 g/mol

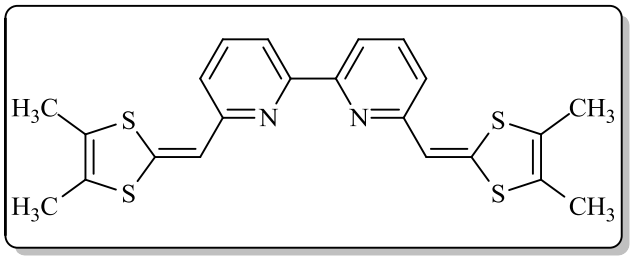
2,9-Bis(4-méthyl)-1,10-phénanthroline ***B_6***



La réaction de Wittig est réalisée suivant la même procédure que **A6** à partir du sel de phosphonium **B4**, 1.3éq de *t*-BuOK et un demi équivalent du 2,9-dicarboxhaldehyde-1,10-phénanthroline. Le produit désiré **B6** est obtenu sous forme d'une poudre rouge avec un rendement de 40%.

Caractéristiques physico-chimiques :
B_6: $C_{22}H_{16}N_2S_4$
Aspect: Poudre rouge
Rdt = 34%
P fusion: 182 °C
M= 436 g/mol

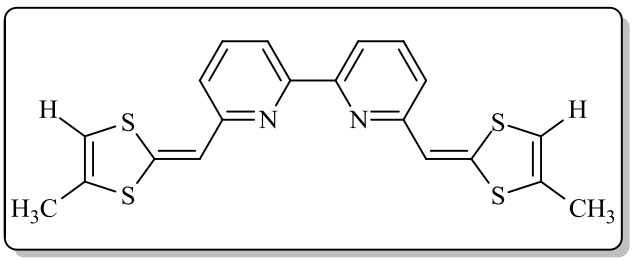
6.6'-Bis(4,5-diméthyl)-2.2'-bipyridine ***A_7***



Mode opératoire identique à celui du composé **A6** à partir du sel de phosphonium **A4**, 1.3éq de *t*-BuOK et un demi équivalent du 6.6'-dicarboxhaldehyde-2.2'-bipyridine. Le produit désiré **A7** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 23%.

Caractéristiques physico-chimiques :
A_7 : $C_{22}H_{20}N_2S_4$
Aspect : Poudre jaune
Rdt = 23%
P fusion : 159 °C
M= 440 g/mol

6.6'-Bis(4-méthyl)-2.2'-bipyridine ***B_7***



Mode opératoire identique à celui du composé **A_6** à partir du sel de phosphonium **B_4**, 1.3éq de *t*-BuOK et un demi équivalent du 6.6'-dicarboxhaldehyde-2.2'-bipyridine. Le produit désiré **B_7** est obtenu sous forme d'une poudre jaune avec un rendement de 30%.

Caractéristiques physico-chimiques :
B_7: $C_{22}H_{16}N_2S_4$
Aspect: Poudre jaune
Rdt = 30%
P fusion: 190 °C
M= 412 g/mol