

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE PRESENTE POUR L'OBTENTION DU  
DIPLOME DE MAGISTER EN CHIMIE**

Option

**CRISTALLOCHIMIE**

Par

**M.BOUKEBBOUS KHALED**

Intitulé

*ÉTUDE DE COMPLEXES MÉTALLIQUES DES  
LIGANDS SOUFRÉS, AZOTÉS ET D'AUTRES  
MOLECULES HALOGÉNÉS*

*Soutenu le 14 /06 / 2009*

Devant le jury :

<b>Président.</b>	<b>HAOUAM Abdel Karim.</b>	<b>Prof.</b>	<b>Université Mentouri Constantine.</b>
<b>Rapporteur.</b>	<b>LAIFA EL-Adoui</b>	<b>M.C</b>	<b>Université Mentouri Constantine.</b>
<b>Examineur.</b>	<b>Belattar Abdelhamid</b>	<b>Prof.</b>	<b>Université Mentouri Constantine.</b>
<b>Examineur.</b>	<b>AIDA Salah</b>	<b>Prof.</b>	<b>Université Mentouri Constantine.</b>

*A mon Dieu*

*A mes parents*

*A ma famille*

*A mes amis*

*A moi*

## Remerciements

Je remercie en premier lieu Dieu de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur **Laifa El-Adoui**, maître de conférence à l'Université de Constantine, pour m'avoir proposé ce sujet, et pour avoir dirigé cette mémoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir initié et accompagné tout au long de mon travail de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée durant cette période de mémoire passées sous sa responsabilité. Ses compétences, sa rigueur scientifique et sa disponibilité n'ont cessé de me motiver pour l'accomplissement de ce travail. Il a également été d'un précieux conseil pour répondre à mes diverses interrogations et pour la rédaction de ce mémoire.

Je remercie Monsieur **HAOUAM Abdel Karim**, Directeur du Laboratoire Pollution et Traitement des Eaux (**LPTE**), de m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce mémoire au sein de son équipe et pour sa qualité humaine.

Je voudrais également témoigner ma gratitude à Monsieur **Marcel Wesolek**, chargé de recherche au **CNRS** à l'université Louis Pasteur, pour l'accueil chaleureux dans son laboratoire (**UMR 7177**), et qui m'a éclairé sur de nombreux problèmes rencontrés durant mon stage de recherche, que ce soit sur mon sujet de magister ou sur la recherche en général.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie analytique et environnement et le laboratoire des métaux de transition et de catalyse (**UMR 7177**) à l'université Louis Pasteur, avec la collaboration du laboratoire de physique.

Je tiens à manifester ma gratitude à Monsieur **Saleh Aida**, Professeur à l'université Mentouri Constantine département de physique et leur groupe du laboratoire de Couches minces et interfaces.

Je remercie chaleureusement Messieurs les membres du Jury : Monsieur **HAOUAM Abdel Karim** professeur à Université Mentouri Constantine, **M.Belaatar Abdelhamid** professeur à Université Mentouri Constantine, **M.MARCEL Wesolek** chargé de recherche à Université Louis Pasteur Strasbourg et **M.AIDA Salah** professeur à Université Mentouri Constantine, d'avoir accepté de consacrer de leur temps pour juger ce travail.

Je remercie monsieur **MAY Abdelghani** enseignant à l'université de Constantine pour nous aider a réalisé les calcules théoriques et pour sa qualité humaine.

Je voudrais également saluer mes amis et mes collègues du laboratoire.

## *Table des matières*

<i>Introduction générale</i>	6
<b>PARTIE I : Recherche bibliographique</b>	
<b>CHAPITRE I :</b>	
<i>Rappel bibliographique</i>	
I.1. Historique des complexes organométalliques	12
I.2. Généralités sur l'organométalliques	16
I.2.1. Les complexe	16
I.2.1.1. Types de complexes	17
I.2.2. Les ligands	18
I.2.2.1. Classification des ligands	18
I.2.2.2. Les ligands chélatants	19
I.2.2.3. Les ligands pontants	19
I.2.2.4. Les ligands ambidentés	20
I.2.3. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes	21
<b>CHAPITRE II :</b>	
<i>Les dithiolethiones</i>	
II.1. Introduction	24
II.2. Les propriétés thérapeutiques des 1,2-dithiole-3-thiones	27
II.3. Préparation des Dithiolethiones	29
II.3.1. La méthode générale de la préparation des dithiolethiones	29
II.3.2. Tendances pour l'amélioration du rendement	29
II.3.3. Préparation des dithiolethiones à partir de cyclanone	30
II.3.4. Méthodes spécifiques pour préparer les 1,2-dithiole-3-thiones	32
II.3.4.1. Préparation de la 5-phenyl-1,2-dithiole-3-thione	32
II.3.4.2. Préparation du 1,2-dithiole-3-thione à partir de l'acétophénone	34
II.3.4.3. Préparation du fluorure de 1,2-dithiole-3-thione	34
<b>PARTIE II : Discussion</b>	
<b>CHAPITRE I :</b>	
<i>Préparation des Dithiolethiones et d'autres ligands soufrés azotés</i>	
I.1. Préparation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione	38
I.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge	38
I.1.2. Etude par spectroscopie RMN $H^1$ et $C^{13}$	38
I.1.2.a. RMN $H^1$	38
I.1.2.b. RMN $C^{13}$	38
I.1.3. Etude cristallographique	42
I.1.3.1. Détermination des positions des raies	42
I.1.3.2. Indexation de diagramme de poudre	45
I.1.4. Etude théorique	47

I.1.4.1. Introduction	47
I.1.4.2. Comparaison des bandes de vibrations de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione	48
I.2. Préparation du 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one	49
I.2.1. Etude spectroscopique	49
I.2.1.a. Etude par RMN $H^1$	49
I.2.1.b. Etude par RMN $C^{13}$	49
I.3. Conclusion	52

## CHAPITRE II :

### Complexation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le $SnCl_4$ (Cation Dur)

II.1. Introduction	54
II.2. Synthèse	54
II.3. Etude spectroscopique	55
II.3.1. Etude par spectroscopie infrarouge	55
II.3.2. Etude par RMN $H^1$	58
II.4. Composition centésimale	59
II.5. Propriétés physiques	61
II.5.1. Propriétés électriques du complexe	61
II.5.1.1. La résistivité	61
II.5.1.1. a. Les conducteurs	62
II.5.1.1. b. Les isolants	62
II.5.1.1. c. Les semi-conducteurs	62
II.5.1.2. Les mesures expérimentales de la résistance	62
II.6. Conclusion	64

## CHAPITRE III :

### Complexation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec $CoCl_2$ et $CuI$ (Cation Intermédiaire)

III.1. Réaction de complexation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le $CoCl_2$	66
III.1.1. Introduction	66
III.1.2. Etude spectroscopique	67
III.1.2.1. Etude par infrarouge	67
III.1.3. Composition centésimale	70
III.1.4. Conclusion	71
III.2. Réaction de complexation de 4,5benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le $CuI$	72
III.2.1. Introduction	72
III.2.2. Etude spectroscopique	73
III.2.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge	73
III.2.3. Etude composition centésimale	75
III.2.4. Conclusion	77

## CHAPITRE IV :

### Complexation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le $HgBr_2$ (Cation Mou)

<i>IV.1. Introduction</i>	79
<i>IV.2. Etude spectroscopique</i>	79
<i>IV.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge</i>	79
<i>IV.3. Conclusion</i>	84

## **CHAPITRE V :**

### *Matériels et méthodes expérimentales*

<i>V.1. Préparation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione</i>	86
<i>V.2. Préparation du 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one</i>	86
<i>V.3. Préparation de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain(IV)</i>	87
<i>V.4. Préparation de dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cobalt (II)</i>	87
<i>V.5. Préparation de iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cuivre(I)</i>	88
<i>V.6. di-<math>\mu</math>-bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)</i>	88
<i>V.7. Les techniques expérimentales</i>	89
<i>V.7.1. POINT DE FUSION</i>	89
<i>V.7.2. CHROMATOGRAPHIE</i>	89
<i>V.7.3. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE</i>	89
<i>V.7.4. SPECTROSCOPIE RMN H<sup>1</sup> ET C<sup>13</sup></i>	89
<i>V.7.5. LOGICIELS</i>	89
<i>V.7.6. RAYON X ET ANALYSES ELEMENTAIRES</i>	89
<i>Conclusion générale</i>	90

### **Bibliographie**

### **ANNEXES**

<i>I. Les tableaux des vibrations calculées théoriquement</i>	103
<i>I.1. 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione</i>	103
<i>I.2. Tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV)</i>	104
<i>I.3. Dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II)</i>	105
<i>I.4. Iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cuivre(I)</i>	106
<i>I.5. Di-<math>\mu</math>-bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)</i>	107
<i>II. Les courbes d'énergie</i>	108
<i>II.1. 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione</i>	108
<i>II.2. Tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV)</i>	108
<i>II.3. Dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II)</i>	109
<i>II.4. Iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cuivre(I)</i>	109
<i>II.5. Di-<math>\mu</math>-bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)</i>	110
<b>Résumé</b>	111

# *Introduction générale*

Il y a longtemps que les chimistes de coordination sont conscients de certaines tendances concernant la stabilité des complexes. L'une des corrélations les plus anciennes est la série de stabilité d'Irving Williams [1] pour un ligand donné, la stabilité des complexes avec les ions métalliques disposés suit l'ordre  $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

Cet ordre vient en partie de la diminution de la faille le long de la série et en partie des effets de champ des ligands. D'autres part certains ligands forment leurs complexes les plus stables avec des ions métalliques comme  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ , et  $Pt^{2+}$  mais d'autres ligands semblent préférer des ions comme  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , et  $Co^{3+}$ . Sur cette base les ligands, les ions métalliques ont été classés [2] en deux types **A** et **B** [3]. Selon leurs liaisons préférentielles.

Les ions métalliques de classe **A** comprennent ceux des alcalins, les alcalino-terreux et des métaux les plus légers dans leurs degrés d'oxydation élevés comme  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  et l'ion hydrogène  $H^+$ . Les ions métalliques de la classe **B** comprennent ceux des métaux de transition lourds et ceux des degrés d'oxydations les plus bas comme  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ .

Selon leur préférence pour les ions métalliques de la classe **A** ou de la classe **B** on classe les ligands respectivement en type **A** ou type **B**.

On peut résumer ainsi la stabilité de ces complexes :

Tendance à complexer les ions métalliques de la classe **A**

$N \gg P > As > Sb$

$O \gg S > Se > Te$

$F > Cl > Br > I$

Tendance à complexer les ions métalliques de la classe **B**

$N \ll P < As < Sb$

$O \ll S < Se < Te$

$F < Cl < Br < I$

Les phosphines ( $R_3P$ ) et les thioethers ( $R_2S$ ) ont tendance beaucoup plus grandes à se coordonner avec  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$  mais l'ammoniac, les amines, et l'ion fluorure préfèrent  $Be^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ , une telle classification s'est montrée très utile pour rendre compte de la stabilité des complexes de coordinations et pour la prévoir.

PEARSON [3] a proposé les termes **dur** et **mou** pour décrire les membres des classes **A** et **B**.

Un acide dur est donc un ion métallique de type **A**, et une base dure est un ligand comme l'ammoniac ou l'ion fluorure. Inversement, un acide mou est un ion métallique de type **B**, une base molle est un ligand comme une phosphine ou l'ion iodure.



Les acides et les bases durs sont plus tôt des espèces petites et peu polarisables.

Les acides durs préfèrent se lier aux bases dures et les acides mous préfèrent se lier aux bases molles.

Le soufre est un élément facilement oxydable qui possède une grande affinité pour les métaux de transition [5,6]. De nombreux complexes contenant du soufre lié à un métal de transition ont été proposés et caractérisés [6]. La grande variété de ces complexes résulte de la diversité des métaux et de celle des ligands étudiés.

De nombreux travaux ont été consacrés à la réaction des sels des métaux de transition sur des groupements fonctionnels contenant un ou plusieurs atomes de soufre susceptibles de jouer le rôle de ligand [5].

Ces groupements fonctionnels soufrés doivent être considérés comme des précurseurs de ligands soufrés.

En effet, les substrats organiques ou ligand des substrats organométalliques ne sont pas toujours intégralement retrouvés dans les complexes formés.

Pour les substrats organiques la dithiolethione (DTT), ligand à trois atomes de soufre sont susceptible de se lier au métal.

Aussi la délocalisation des électrons dans le cycle rend possible la formation de complexe  $\pi$ .

Ce pendant la polarité du soufre exocyclique possédant une orbitale donneuse libre, devait le rendre plus réactif vis-à-vis des accepteurs métalliques.

Toutes ces données expliquent la réactivité de la dithiolethione vis-à-vis des sels métalliques.

Jusqu'à présent peu de complexes de la dithiolethione avec les sels des métaux ont été isolés ces composés correspondent aux ions métallique « **mous** » de la classification de PEARSON.

Ceci probablement en raison de leur attrait pour l'atome de soufre polarisable.

L'absence de complexe de la 1,2-dithiole-3-thione avec des ions métalliques possédants un caractère acide intermédiaire entre la "dureté" et la "mollesse" qui devait permettre d'envisager favorablement leur réactivité vis-à-vis du soufre du coordina nous a poussé d'étudier la complexation du ligand 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec les ions métallique intermédiaire  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Hg}^{2+}$  dans des solvants organiques polaire.

Des complexes ( $\text{SnX}_4\text{L}_2$ ,  $\text{CoX}_2\text{L}_2$ ,  $\text{CuX}_2\text{L}$  et  $\text{HgX}_4\text{L}_2$  ou  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  et  $\text{L}$  la molécule organique) ont été isolés.

Différentes méthodes physiques et radiocristallographie nous permettant de préciser la géométrie de produits obtenus. Nous discuterons du mode de coordination de la molécule soufrée au métal central.

Il se trouve que peu de composés aux degrés deux et trois ont été mentionnés [4]. C'est ainsi que l'action de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione sur les ions métalliques durs aux degrés 4 conduit à la formation de complexes qui feront l'objet d'une étude dans un autre chapitre, en précisant le mode de coordination du ligand au métal.

Un des objectifs de notre travail de recherche est mettre au point de nouveaux complexes du ligand dithiolethione avec des ions métalliques de transition considérés comme des acides mou, intermédiaire, et dur selon la classification de PEARSON, comme exemple nous avons choisi les cations suivants  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ .

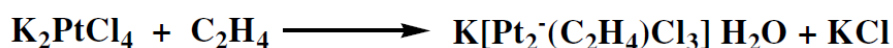
*PARTIE I :*

*Recherche bibliographique*

*CHAPITRE I :*  
*Rappel bibliographique*

## I.1. Historique des complexes organométalliques :

Les composés organométalliques peuvent être définis comme des composés dans lesquels il existe au moins une liaison métal-carbone; plus généralement, la chimie organométallique concerne les transformations des composés organiques par des métaux [7]. Historiquement, le premier composé répondant à cette définition est un complexe du platine appelé sel de Zeise obtenu par le pharmacien danois William C. Zeise en 1827 [8]. Ce sel est préparé en faisant barboter de l'éthylène dans une solution de tétrachloroplatinate (II) de potassium, selon l'équation suivante :



L'étude du sel de Zeise (schéma « 1 ») a indiqué une structure où l'éthylène est lié par sa double liaison avec le platine [9,10].

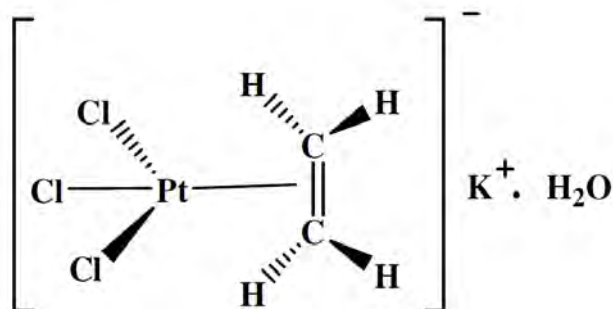


Schéma « 1 » : Sel de Zeise

Il faut prendre en considération que ceci a eu lieu dans la même époque que la première synthèse de l'urée réalisée en 1828 par Wöhler et à environ 40 ans avant la proposition du tableau périodique par Mendeleïev.

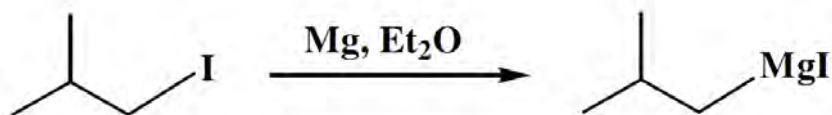
La deuxième contribution notable à la chimie organométallique était celle d'Edward Frankland en 1848 [11]; il montrait que la liaison platine-éthylène dans le sel de Zeise est définie comme une liaison  $\pi$ , dans laquelle le platine est lié à l'éthylène par sa double liaison. Le travail d'Edward Frankland marquait la synthèse du premier composé ayant une liaison sigma entre le métal et le carbone ; C'était le premier composé organométallique utilisé en synthèse organique.

On décrivait à l'époque la réaction de synthèse de l'organozincique sous la forme :



Edward Frankland synthétisa d'autres complexes métal-alkyle très sensibles à l'air, tels que le  $\text{HgMe}_2$  en 1852 et le  $\text{SnEt}_4$  en 1860.

Le chimiste français V. Grignard synthétisa en 1901 le premier composé organomagnésien en faisant réagir l'iodure d'isobutyle et le magnésium dans l'éther éthylique anhydre. Cette découverte lui valut le prix Nobel de chimie en 1912 conjointement avec P.Sabatier.

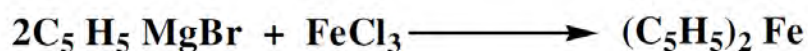


### Schéma « 2 » : Le premier composé organomagnésien

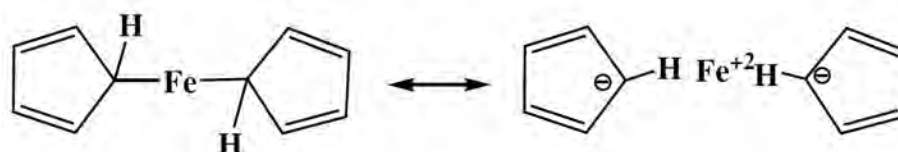
La chimie des organométalliques est restée pour une grande période, un champ d'investigation limité, à cause de l'instabilité des composés contenant des liaisons métal carbone synthétisés par les premiers chimistes. Malgré cet obstacle d'instabilité des organométalliques, les recherches ont continué grâce à plusieurs savants comme Werner, Victor Grignard, Sabstier, qui ont préparé des composés organométalliques, mais la grande évolution de la chimie organométallique se produisit au troisième quart du XX<sup>ème</sup> siècle à la suite de la découverte du ferrocène.

#### - La découverte du ferrocène :

La chimie des métaux de transition était maîtrisée par les chimistes allemands avant la deuxième guerre mondiale. Cette discipline a été transférée aux anglais et aux américains après la deuxième guerre mondiale. En 1951, Kealy et Pauson ont publié pour la première fois dans un article célèbre [12] au journal Nature, la synthèse de bis(cyclopentadiényl)fer ou ferrocène (**1**). T.J. Kealy et P.L. Pauson ont essayé de préparer le dihydrofulvalène par oxydation d'un réactif de Grignard de cyclopentadiényle suivant l'équation suivante. Le composé obtenu à partir de cette réaction était un produit orange et thermiquement très stable.



La structure proposée par Pauson pour ce composé a une forme de résonance dans laquelle le fer est lié au cyclopentadiényle par une liaison sigma avec une formule ionique canonique comme le montre le schéma suivant :



### Schéma « 3 » : La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951

Miler et Tebbth ont préparé indépendamment un composé identique avec la même formulation traditionnelle, apparue plus tard dans le journal de la société de chimie [13]. Le chemin réactionnel de préparation proposé par Miler et Tebbth est différent de celui de Pauson. Il se base sur la réaction thermique directe de cyclopentadiène avec le fer métallique.

#### **-La correction de la structure de ferrocène :**

C'était le chimiste anglais Geoffrey Wilkinson et le physicien allemand Ernst Fischer, qui ont joué un rôle essentiel dans la correction de la structure proposée par Pauson, et la découverte de la nature exacte de la liaison fer carbone dans le bis(cyclopentadiényl)fer, appelé ferrocène (1).

La structure correcte de ferrocène et de son aromaticité a été éditée rapidement sous forme de communication dans le journal de la société américaine de chimie [14]. En 1952 E. O. Fischer a commencé indépendamment l'étude de la structure du ferrocène dans son laboratoire chez la Technische Hochschule à Munich. Ses conclusions étaient basées sur les données de la cristallographie de rayons X, à partir desquelles il a conclu que la molécule doit être constituée d'un atome de fer(II) situé entre les deux cyclopentadiényles comme ligands.

Fischer et ses collaborateurs ont immédiatement synthétisé le cation de ferrocénium, et ont commencé à explorer des molécules similaires, telles que le cobaltocène [15]. Les structures proposées par Wilkinson et ses collaborateurs étaient vraiment révolutionnaires. Les chimistes de l'époque ont été choqués; voici un rapport récent rédigé par l'un des plus grands spécialistes de la chimie structurale, J. D. Dunitz [16]: un soir, j'ai ouvert par hasard la copie de la bibliothèque de JACS [à Cambridge, en Angleterre] et j'ai trouvé la proposition de R. B. Woodward "que la molécule se compose de deux cycles parallèles de cyclopentadiényle avec l'atome de fer serré entre eux". J'étais sceptique; ceci n'avait jamais été vu. A ma sortie de la bibliothèque, j'ai rencontré L.E. Orgel, et il m'a demandé si j'avais vu cette proposition étonnante; il était aussi sceptique. Quand nous avons constaté qu'il était relativement facile de préparer le composé en forme cristalline, j'ai décidé de déterminer sa structure en cristal et ainsi démontrer l'inexactitude de la structure moléculaire proposée.

Après quelques semaines, il nous est devenu clair que la proposition de Woodward était correcte et qu'il n'y avait aucun doute sur cette structure".

L. E. Orgel a commencé la description des orbitales moléculaires de cette nouvelle structure qui a été déjà déterminée par Dunitz [17]. Le titre de sa publication contenait la description sandwichée [18].

Ainsi, la découverte de la structure sandwich du ferrocène (1), a constitué le point de départ de l'expansion rapide et spectaculaire de la chimie organométallique et ouvert un nouveau

champ entier dans la chimie organométallique, qui a mené à la récompense du prix Nobel à Wilkinson et à Fischer.

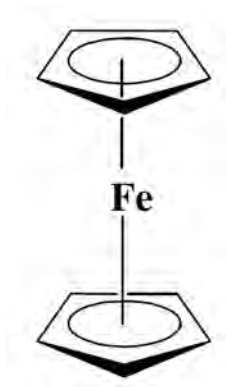


Schéma « 4 » : la structure sandwich du ferrocène



## I.2. Généralités sur l'organométaboliques :

### I.2.1. Les complexes :

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un cation métallique (moins fréquemment d'un atome métallique) central entouré d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Nous utilisons aussi le terme composé de coordination pour caractériser les complexes. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : on les appelle complexes polynucléaires.

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suit.



**M** : atome central (métal).

**L** : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

**X** : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

**z** : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

**l** : nombre de ligands de type L coordonnés

**x** : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

La nomenclature détaillée des composés de coordination est assez compliquée. Mais pour un très grand nombre d'entre eux les règles suivantes suffisent.

Nous représentons la nomenclature selon les règles de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). [19]

Pour écrire le nom d'un complexe, on nomme d'abord les ligands (indépendamment de leur charge, noter la différence par rapport à la formule) par ordre alphabétique (on ne tient pas compte du préfixe numérique pour les classer) et on met une terminaison « o » pour les anions à la fin de leurs noms, les molécules et les cations ne change pas mais on peut citer quatre exceptions : H<sub>2</sub>O : aqua ; NH<sub>3</sub> : amine ; CO : carbonyle ; NO : nitrosyle. Puis on met le nom du métal suivi de son nombre d'oxydation si celui-ci est différent de 0 (Le nombre d'oxydation de

l'atome central est indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel), pour les complexes anioniques, on ajoute la terminaison « **ate** » au nom du métal.

Les ligands pontants sont indiqués par le symbole  $\mu$  - .

On utilise les préfixes multiplicatifs suivants pour déterminer le nombre de fois qu'un ligand est présent dans un complexe :

Le nombre de ligand	Le préfixe	Le préfixe (ligand composé)
1	<b>Mono</b>	/
2	<b>di</b>	<b>bis</b>
3	<b>tri</b>	<b>tris</b>
4	<b>tétra</b>	<b>tétrakis</b>
5	<b>penta</b>	/
6	<b>hexa</b>	<b>hexakis</b>

Tableau -1- : préfixes des complexes

Nous citons quelques complexes comme exemple.

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  : chlorure de **tétraamminedichlorocobalt(III)**

$\text{Na}[\text{PtBrClI}(\text{H}_2\text{O})]$  : **aquabromochloroiodoplatinate(II)** de sodium

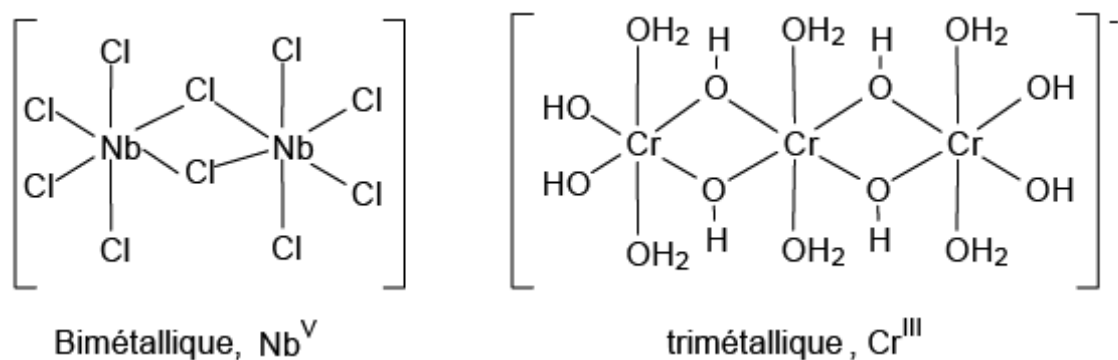
$[\text{CuBr}_2\{\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}]$  : **dibromobis(urée)cuivre(II)**

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  : chlorure d'**hexaaquachrome(III)**

$\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4\text{Cl}$  : chlorure de **tétraamminechloronitritocobalt(III)**

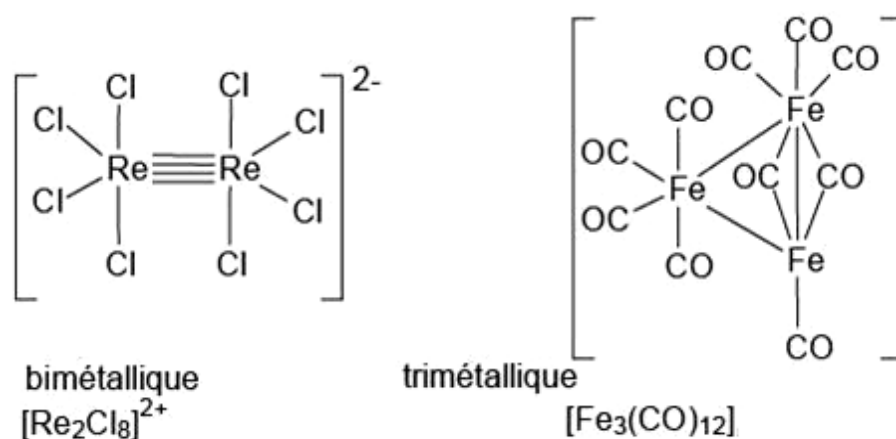
### I.2.1.1. Types de complexes : [19]

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Les complexes dont les formules sont données ci-dessus sont organisés autour d'un seul ion central. Ce sont des complexes **monométalliques** (on dit aussi mononucléaires). Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes **bimétalliques** (binucléaire), **trimétallique** (trinucléaire), **polymétallique** (polynucléaire).



### Schéma « 5 » : Exemple des complexes polyatomiques.

Dans les exemples ci-dessus, les ions métalliques sont éloignés les uns des autres. Lorsque la distance est faible, il peut se former des liaisons métal-métal. Le complexe résultant est appelé agrégat (cluster en anglais) :



### Schéma « 6 » : Exemple des clusters

## I.2.2. Les ligands :

### I.2.2.1. Classification des ligands :

On peut classer les ligands selon plusieurs méthodes tel que : le nombre d'électrons fournis sur le métal ou selon le nombre des liaisons formées avec l'ion métallique.

#### Distinction par le nombre de liaisons

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands

unidentés ayant une liaison avec le centre métallique (exemple: l'ammoniac  $[\text{NH}_3]$ ) et les ligands polydentés ayant plusieurs liaisons avec le centre métallique.

Les ligands polydentés sont classés en plusieurs catégories :

- les ligands bidentés (formant deux liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tridentés (formant trois liaisons avec le centre métallique)
- les ligands tétradentés (formant quatre liaisons avec le centre métallique)
- les ligands pentadentés (formant cinq liaisons avec le centre métallique)
- les ligands hexadentés (formant six liaisons avec le centre métallique)
- les ligands polydentés formant plus de six liaisons avec le centre métallique sont

moins communs. [20]

### I.2.2.2. Les ligands chélatants :

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Dans l'exemple ci-dessous, les deux azotes du ligand 1,2-diaminoéthane (= éthylènediamine, abréviation en) se lient au métal. Le ligand forme donc un anneau chélatant à cinq membres

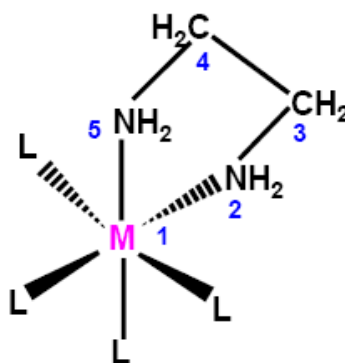


Schéma « 7 » : Complexe d'un ligand chélate

Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés correspondants. [20]

### I.2.2.3. Les ligands pontants :

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Dans le di- $\mu$ -hydroxo bis(tétraaquofer(III)), aussi appelé octoaquo-di- $\mu$ -hydroxo-difer(III), (exemple ci-dessous), deux ligands hydroxyles font le pont entre deux cations métalliques. Au niveau de la nomenclature, la convention adoptée veut qu'un tel ligand soit précédé de la lettre «  $\mu$  »

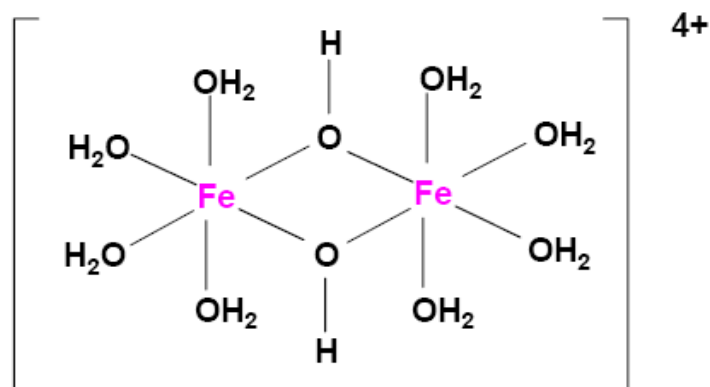


Schéma « 8 » : Complexe avec un ligand ponté (OH)

Les ligands ponts les plus courants sont :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ .

#### I.2.2.4. Les ligands ambidentés :

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélatant avec le métal. Ces ligands ambidentés peuvent donner lieu à des isomères de structure, citons comme exemple les ligands suivants.

$\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  (diméthylsulfoxyde = DMSO),  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  (diméthylformamide = DMF)

Ces ligands prennent un nom différent suivant l'atome par lequel ils sont liés.

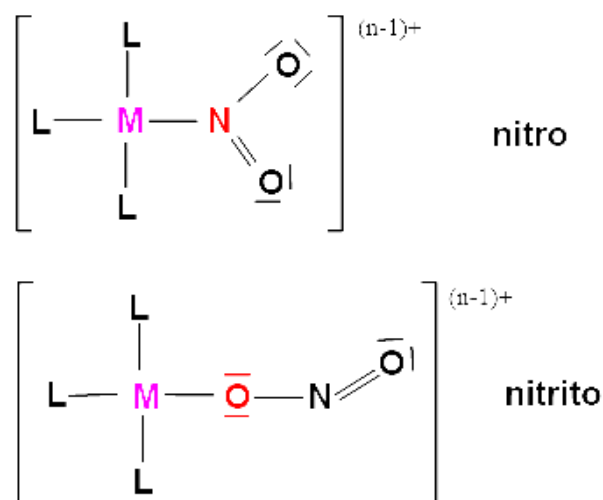


Schéma « 9 » : Complexe avec ligand ambidenté

Aussi il y a des ligands qui peuvent se lier au métal par un atome d'oxygène ou par l'atome d'azote. Ce ligand se nomme « nitro » s'il est lié par l'atome d'azote et « nitrito » s'il est lié par un atome d'oxygène.

### I.2.3. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes :

A la fin des années 1950, Ahrlund, Chatt et Davies ont proposé une classification empirique des ions métalliques selon trois groupes : classes A, B et « frontière » (en anglais : «borderline»).

Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands possédant des atomes donateurs des groupes V (N, P), VI (O, S) et VII (halogènes).

Les classes A et B correspondent à la notion d'acides respectivement durs (A) et mous (B) de Pearson.

Les **métaux de la classe A** forment des complexes plus stables avec les atomes donateurs localisés au sommet des colonnes V, VI et VII, le contraire étant observé pour les **métaux de la classe B**.

D'une manière générale, les métaux A sont fortement électropositifs et forment des liaisons à forte composante électrostatique avec des ligands possédant des atomes donateurs fortement électronégatifs, d'où l'émergence de la tendance de stabilité :  $F > Cl > Br > I$ .

En revanche, les cations de la classe B sont moins électropositifs et forment plutôt des liaisons covalentes avec des atomes donateurs peu électronégatifs, d'où la tendance de stabilité inverse:

$I > Br > Cl > F$ .

La classification de quelques cations métalliques est donnée ci-dessous. [19]

Lorsque qu'il y a interaction entre deux partenaires dont l'un est dur et l'autre mou, celle-ci est faible et les complexes résultants peu stables.

Une interaction entre un métal mou peu électropositif et un ligand mou peu électronégatif maximise la contribution covalente et produit des complexes stables. Un exemple intéressant est la protection des cellules contre certains ions métalliques toxiques comme Cd(II), Hg(II), Pb(II) et Tl(I), tous des ions mous, par des protéines contenant plusieurs groupes sulfurés, les métallothionéines

La classe	Les cations	Tendance de stabilité des ligands
A (durs)	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> Ln <sup>3+</sup> (Ln=La-Lu) Ti <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	N>>P>As>Sb O>>S>Se>Te F>Cl>Br>I
Frontière	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	
B (mous)	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Tl <sup>3+</sup>	N<<P<As<Sb O<<S≈Se≈Te F<Cl<Br<I

Tableau -2- : Classification des cations

Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs. Souvent, la stabilité des complexes augmente avec la basicité de Bronsted des ligands.

Les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous.

On peut résumer la relation entre stabilité des complexes, la nature des cations et ligands.

	Ligands durs	Ligands mous
Cations durs (A)	Complexes stables	Complexes peu stables
Cations mous (B)	Complexes peu stables	Complexes stables

Tableau -3- : Stabilité des complexes

# *CHAPITRE II :*

*Les dithiolethiones*



## II.1. Introduction :

Le soufre, élément chimique non métallique, solide, inodore et de couleur jaune citron, de symbole S et de numéro atomique 16. Le soufre appartient au groupe VIA (colonne 16) de la classification périodique et il est situé dans la troisième période. Sa masse atomique est égale à 32,065, il existe dans la nature sous quatre isotopes  $^{32}\text{S}$ ,  $^{33}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$  avec une abondance respectivement 94.93, 0.76, 4.29, 0.02 %. Le soufre est moins électronégatif que l'oxygène. Il a des valences de deux, quatre et six, mises en évidence par les composés respectifs suivants : le sulfite ferreux  $\text{FeS}$ , le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et le sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ . Il forme des sulfures avec tous les éléments métalliques sauf l'or ; avec l'hydrogène, il se combine pour donner l'acide sulfydrique ( $\text{H}_2\text{S}$ ) qui a une odeur caractéristique. Dans les dérivés oxygénés (alcools, éthers, composés carbonylés), l'oxygène modifie le comportement chimique du carbone auquel il est lié. Dans le cas du soufre, il est observé des effets analogues mais la grande majorité des réactions se fait sur l'atome de soufre lui-même

Atome	Rayon de valence	Electronégativité
O	0,74	3,50
S	1,03	2,44
Se	1,17	2,48

Le soufre est moins électronégatif que l'oxygène. Il possède des électrons sur la 3ème couche dont des électrons d, de ce fait, le soufre est plus volumineux que l'oxygène (polarisabilité plus importante). [30] Les ligands soufrés sont très célèbres dans la chimie de coordination, parmi eux on trouve les 1,2-dithiole-3-thiones. Ce sont des composés hétérocycliques flexibles continents trois atomes de soufre dont l'une est une fonction thione, selon le radical  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  on peut distinguer plusieurs dérivés de cette classe des dithiolethiones dont la formule générale est la suivante.

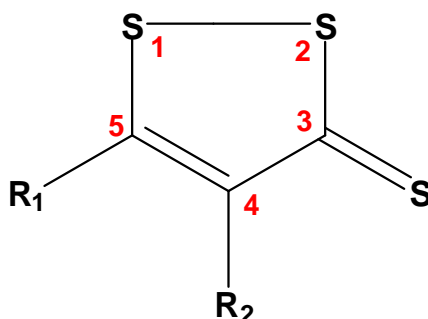


Schéma « 1 » : La forme générale de 1,2-dithiole-3-thione

Selon les radicaux  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  on distingue plusieurs composés des dithiolethiones.

Il y a principalement deux types des 1,2-dithiole-3-thiones (Schéma « 2 ») : [21]

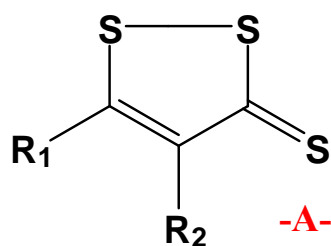
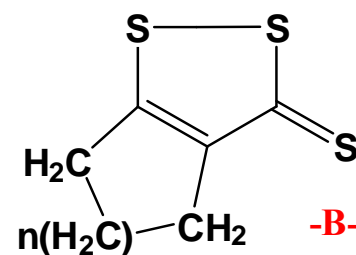


Schéma « 2 » :

Les formes les plus célèbres  
de 1,2-dithiole-3-thione

No :	Composé	Nom Abrégé	Structure	La form	[R]
1	1,2-Dithiole-3-thione	<b>D3T</b>	R1 =R2 =H	A	21,24, 25
2	5-Methyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>5-Methyl</b>	R1 =CH3, R2 =H	A	21,24
3	4,5-Dimethyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>4,5-Dimethyl</b>	R1 =R2 =CH3	A	21,24
4	4-Chloro-5-methyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>4-Chloro-5-methyl</b>	R1 =CH3, R2 =Cl	A	21,24
5	5,6-Dihydrocyclopenta[c]-1,2-dithiole-3-thione	<b>Cyclopenta</b>	n = 1	B	21,24
6	4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[c]-1,2-dithiole-3-thione	<b>Cyclohexa</b>	n = 2	B	21,24 15.18
7	4-Phenyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>4-Phenyl</b>	R1 =H, R2 = phenyl	A	21,24
8	5-Phenyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>5-Phenyl</b>	R1 = phenyl, R2 =H	A	21,24, 25
9	4-Methyl-5-pyrazinyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>Oltipraz</b>	R1 = pyrazinyl, R2 =CH3	A	21,24, 26
10	5 - (4-methoxyphenyl) - 1,2-dithiole-3-thione	<b>Sulfarlem ou ADT</b>	R1= 4-methoxyphenyl, R2=H	A	22,24, 25,26
11	5-ethyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>5-ethyl</b>	R1=H, R2=ethyl	A	22,24
12	4-ethyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>4-ethyl</b>	R1 = ethyl, R2 = H	A	22,24
13	5-tert-butyl-1,2-dithiole-3-thione	<b>5-t-butyl</b>	R1 = H, R2 = t-butyl	A	22,24
14	4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione	<b>4,5-benzo</b>	n = 2	/	24
15	5-amino-4-cyano-1,2-dithiole-3-thione	<b>5-amino-4-cyano</b>	R1= amino, R2 = cyano	A	27
16	2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]benzeneacetic acid 4-(1,2-dithiol-3-thione-5-yl)phenyl ester	<b>S-diclofenac (diclofenac ester)</b>	R2 = H	A	28,29

Tableau -4- : Quelques composés de 1,2-dithiole-3-thione  
([R] = référence)

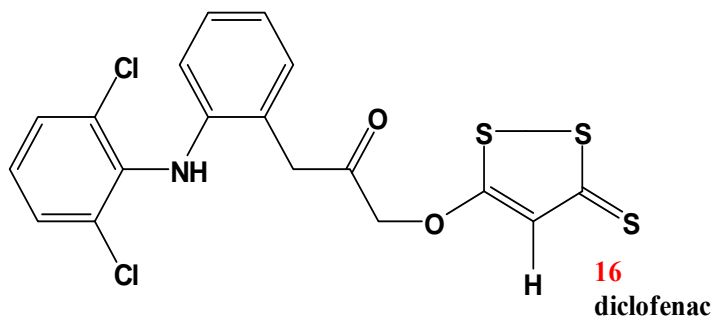
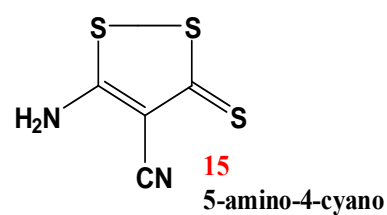
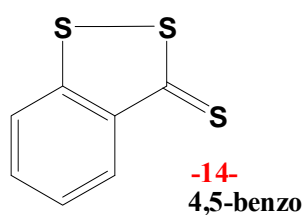
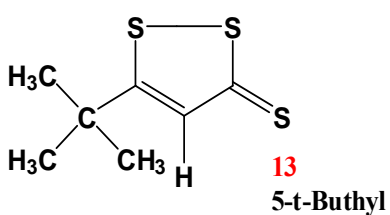
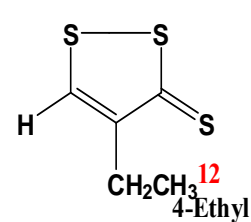
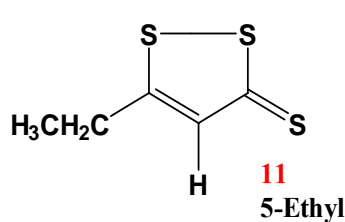
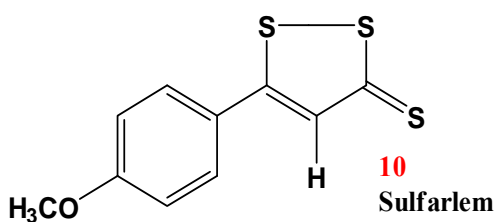
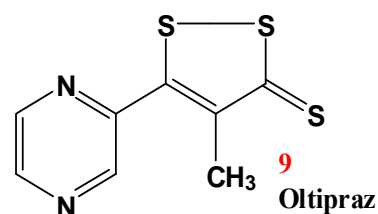
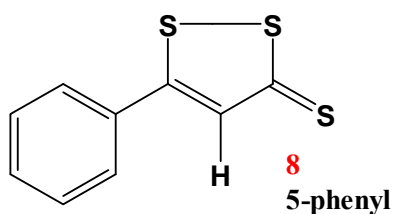
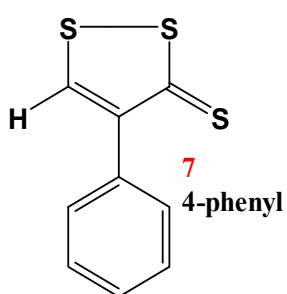
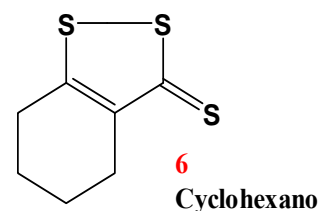
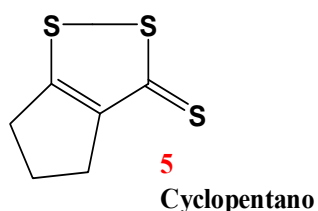
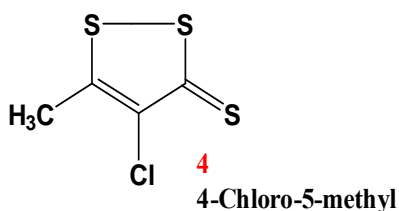
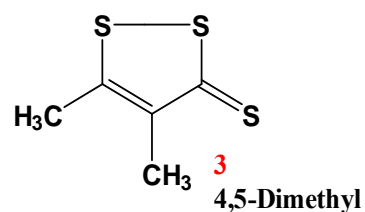
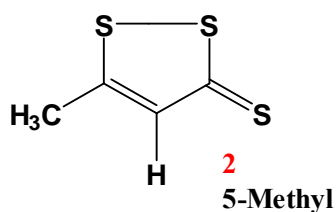
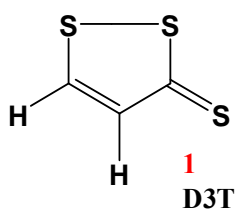


Schéma « 3 » : Quelques 1,2-dithiole-3-thiones les plus célèbres

**II.2. Les propriétés thérapeutiques des 1,2-dithiole-3-thiones :**

Les dithiolethiones jouent un rôle très important dans plusieurs domaines, elles sont utilisées

Comme des promoteurs dans le champ de la pharmacologie ou la sulfarlem (ADT) a été utilisées pendant longtemps comme médicament thérapeutique aussi l'oltipraz (OPZ) qui possède la propriété d'un inhibiteur efficace au HIV-1. Aussi le composé diclofenac qui a été utilisé pendant longtemps comme anti-inflammatoire et traitement pour les malades du rhumatisme surtout chez les personnes âgés.

Un grand nombre des dithiolethiones sont connus comme des agents chimioprotecteurs, et peuvent être accomplis par l'usage de produits chimiques naturels et synthétiques pour retarder, bloquer ou renverser le processus cancérigène.

Nous citons quelques dithiolethiones qu'elles sont utilisées actuellement comme des médicaments efficaces pour un grand nombre de maladies voir tableau suivant :

No :	Composés	Utilisation thérapeutique	référence
9	Oltipraz	Traitement de sida : Inhibiteur efficace de la reproduction du HIV-1 par inactivation de la transcriptase inverse	31, 32, 33, 34, 35
		Contre la fibrose du foie	36, 37
		Agents chimioprotecteurs, Utilisés pour traiter une grande gamme de cancer, peau touchante, foie, poitrine, poumon....	40, 54, 55
		Susceptible de contrer la résistance à l'insuline dans les cas de maladies du foie.	56
		Traitement de Schistosome ou bilharzia : (parasite chronique qui provoque les cancers vésicaux).	55, 60
		Antioxydant (Substance capable de neutraliser ou de réduire les dommages causés par les radicaux libres dans l'organisme).	61
10	Sulfarlem Anetholedithione ADT	Comme cholérétique : toute substance qui augmente le débit de la sécrétion biliaire (active la sécrétion de la bile) utilisé depuis longtemps	62, 63
		Agents chimioprotecteurs	64, 65, 66
16	S-diclofenac	Anti-inflammatoire	28
1	D3T	Agents chimioprotecteurs	68, 69, 70, 71
		Antioxydant	72, 73, 74
		Possibilité de protéger les cellules nerveuses	75

Tableau -5- : Les propriétés thérapeutiques de quelques 1,2-dithiole-3-thiones.

### II.3. Préparation des Dithiolethiones :

Vu l'importance accordée aux dithiolethiones et ses dérivés, plusieurs méthodes sont citées pour la préparation des dithiolethiones, nous décrivons quelques méthodes ci dessous :

#### II.3.1. La méthode générale de la préparation des dithiolethiones [76]:

Les dithiolethiones et ses dérivés ont attiré l'attention depuis plusieurs années pour leurs activités biologiques considérables, cette importance nécessite des méthodes de préparation efficace.

Les procédures habituelles pour la synthèse des dithiolethiones sont l'utilisation de la réaction d'un 3-oxoester avec  $P_4S_{10}$  et le soufre, dans le toluène bouillant ou xylène.

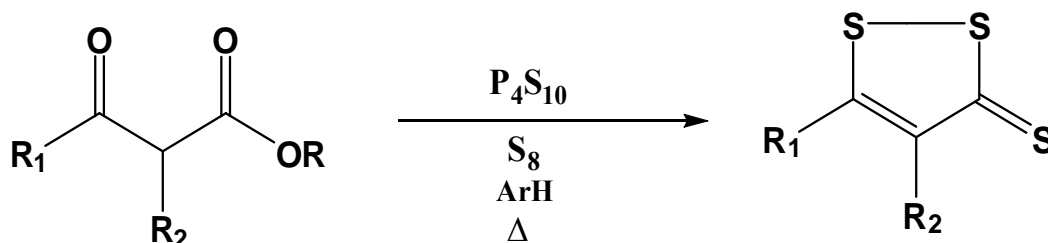


Schéma « 4 » : La méthode générale de la préparation des dithiolethiones

#### II.3.2. Tendance pour l'amélioration du rendement :

Malheureusement, les méthodes anciennes ne donnent pas beaucoup de rendement surtout pour la préparation des grandes quantités répondant au besoin nécessaire pour des essais biologiques, c'est ainsi que le chercheur Lawesson propose une solution au problème de rendement en remplaçant le  $P_4S_{10}$  avec le réactif 2,4-bis (4-méthoxyphényl) -1,3,2,4-dithiadiphosphetane-2,4-disulfide, un bon rendement a été signalé. [77], si le problème de rendement a été réglé par Lawesson, alors il se pose un autre qui est la purification des produits obtenu. C'est ainsi que l'addition d'hexamethyldisiloxane (HMDO) au mélange  $P_4S_{10}$ -sulfur, résout le problème de rendement et même de purification. [78].

No :	Nom :	Temps de réaction <sup>a</sup>	Rendement (%)		
			HPLC <sup>b</sup>	Séparation <sup>c</sup>	R. Lawesson <sup>d</sup>
2	5-méthyl	1	98	80	84
11	5-éthyl	2	98	74	/
8	5-phenyl	1	83	70	80
13	5-t-buthyl	8	93	83	79
3	4,5-diméthyl	2	95	87	/
6	Cyclohexa	1	98	86	73
5	Cyclopenta	2	83	71	/
9	Oltipraz	1	19	/	2.5

a) Temps de réaction dans le xylène à reflux (heure).

b) Rendement déterminé par HPLC.

c) Rendement de cristallisation ou distillation

d) Le rendement HPLC maximal a obtenu avec le réactif de Lawesson

Tableau -6- :

Préparation de dithiolethione à partir de 3-oxoester,  $P_4S_{10}$ , sulfure, et HMDO

### II.3.3. Préparation des dithiolethiones à partir de cyclanone :

A.THUILLIER et J.VIALLE [79] ont montré qu'il était possible de condenser une molécule de sulfure de carbone, avec une cyclanone (1) et d'obtenir après méthylation le composé  $\alpha$  [bis (methylthio)-méthylène]-cyclanone (2).

Par action du pentasulfure de phosphore sur la cétone précédente (2), ils obtiennent les 1,2-dithiole-3-thione (3).

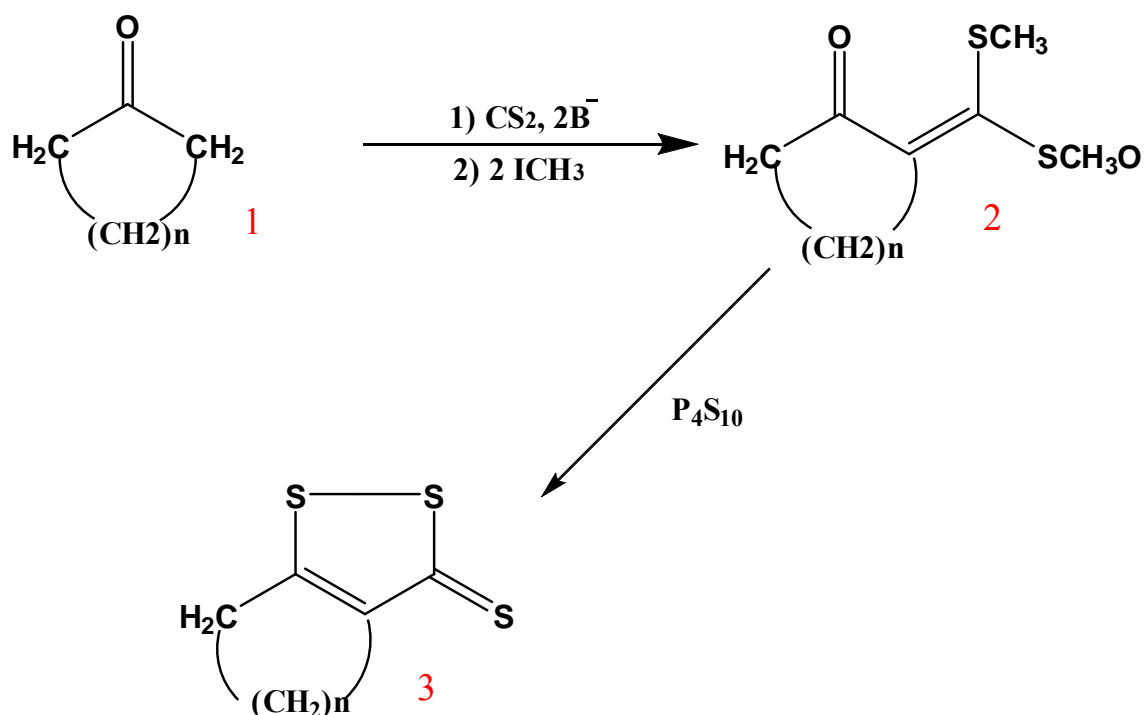


Schéma « 5 » : Préparation des dithiolethiones à partir de cyclanone

On prépare l'(éthylènedithiométhylène)-2 cyclopentanone par la méthode décrite par A.THUILLIER et J.VIALLE [80]; en la traitant par le pentasulfure de phosphore dans le benzène, donne l'(éthylène-dithiométhylène)-2 cyclopentanethione déjà décrite par J.MAIGNAN [81].

Cette dernière traitée par le sulfure de carbone, dans le diméthylformamide, en présence de soufre et de triéthylamine, selon la technique de R.COUTURIER, D.PAQUER et A.THUILLIER [82] conduit à la dithiolethione (A) et à l'isodithiolethione (B) isomère, qui sont séparées par chromatographie sur alumine.



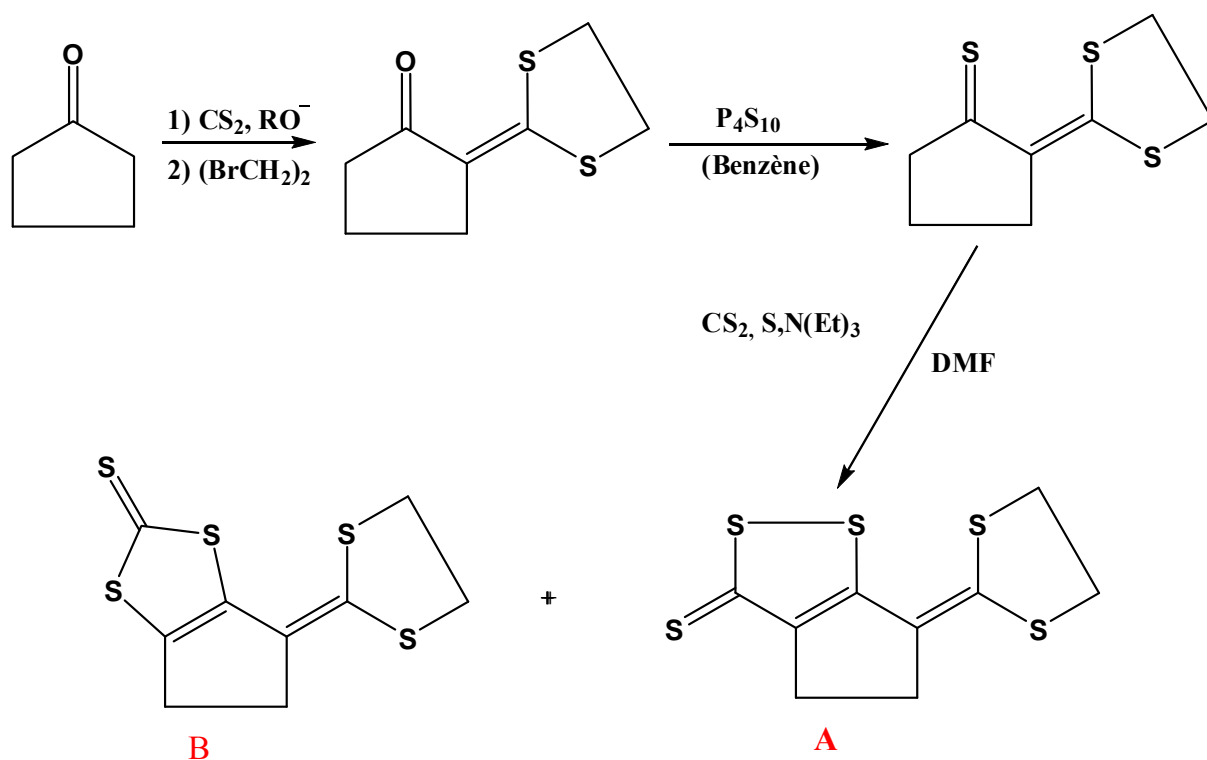


Schéma « 6 »

### II.3.4. Méthodes spécifiques pour préparer les 1,2-dithiole-3-thiones :

#### II.3.4.1. Préparation de la 5-phenyl-1,2-dithiole-3-thione [83] (4) :

La synthèse des dérivés de 1,2-dithiole-3-thiones a été remplacée par une variété de méthodes différentes, ou la dérivé, 5-phenyl-1,2-dithiole-3-thione a été obtenue par action du PhCOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et sur P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, récemment une autre méthode pour la préparation de la 5-phényl à partir des complexes de la dithiopropiolato, tel que :

[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>) Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -S<sub>2</sub>CC≡CPh)], et leur conversion aux composés

-oxo[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>) Mo(O)( $\eta^3$ -S<sub>2</sub>CC≡CPh)] (R=H or Me) obtenue par photolyses en présence d'air [84]. Cette méthode nécessite une réaction du [( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -S<sub>2</sub>CC≡CPh)] avec 4 équivalent de triméthylamine-N-oxyde hydraté (TMNO.2H<sub>2</sub>O) à 65 C° donnant le 5-phenyl-1,2-dithiole-3-thione avec un très bon rendement. Comme le montre le tableau ci-dessous.

Complexes (A)	R	R'	Rendement %
L1	H	Me	80
L2	H	H	33
L3	Me	Me	44

Tableau -7- : Le rendement

Dans les mêmes conditions le traitement du composé, oxo[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>) Mo (O) ( $\eta^3$ -S<sub>2</sub>CC $\equiv$ CPh)] par le TMNO.2H<sub>2</sub>O donne aussi un bon rendement :

Complexes (B)	R	R'	Rendement %
L1	H	Me	83
L2	H	H	47
L3	Me	Me	43

Tableau -8- : Le rendement

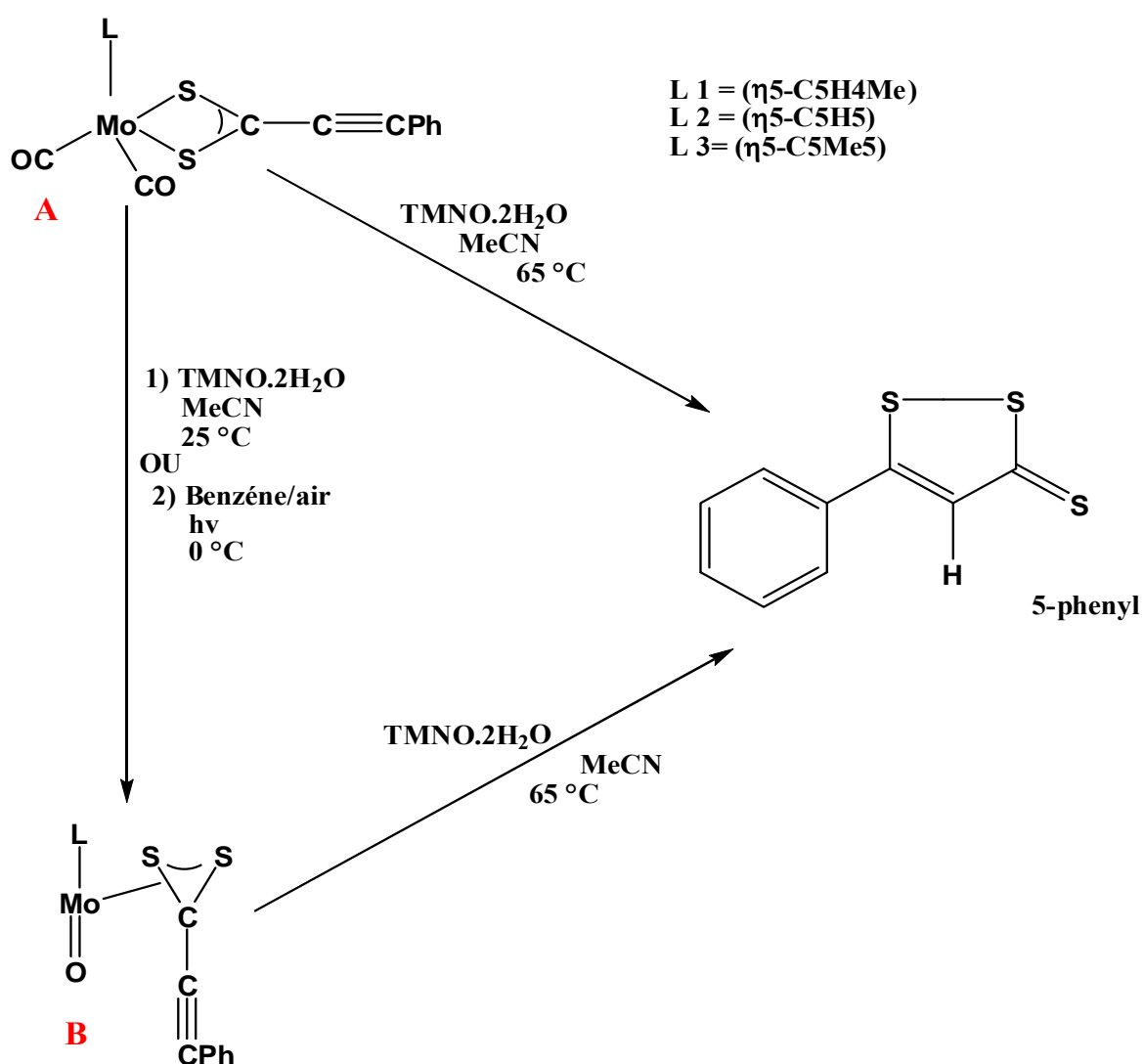


Schéma « 7 » :

Préparation de 5-Phényl à partir des complexes de dithiopropiolato.

### II.3.4.2. Préparation du 1,2-dithiole-3-thione à partir de l'acétophénone [85]:

La réaction d'acétophénone avec CS<sub>2</sub> en présence de 2 équivalents de KH dans une solution de THF/DMPU (N, N'-diméthylpropylèneurea) puis par le HMDT (hexaméthyldisilathiane) et C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, donne des dithiolethiones avec un bon rendement.

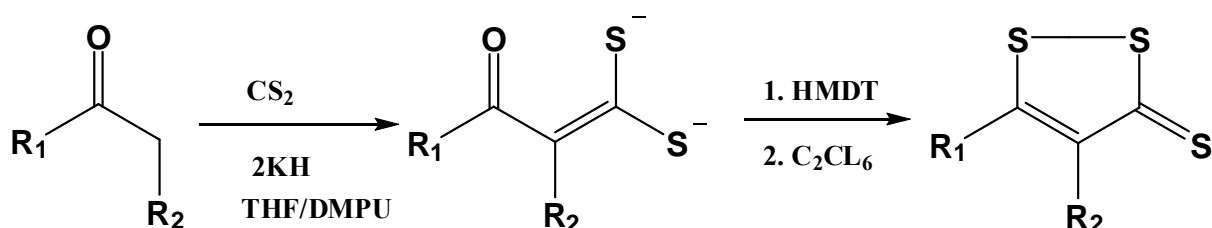


Schéma « 8 » : Préparation du 1,2-dithiole-3-thione à partir de l'acétophénone

### II.3.4.3. Préparation du fluorure de 1,2-dithiole-3-thione [86] :

Dans cette méthodes de préparation on utilise les perfluoroketenes diethylthioacetal (1) de manganèse suivie d'une sulfuration à 210 C° le rendement arrive jusqu'à 99%.

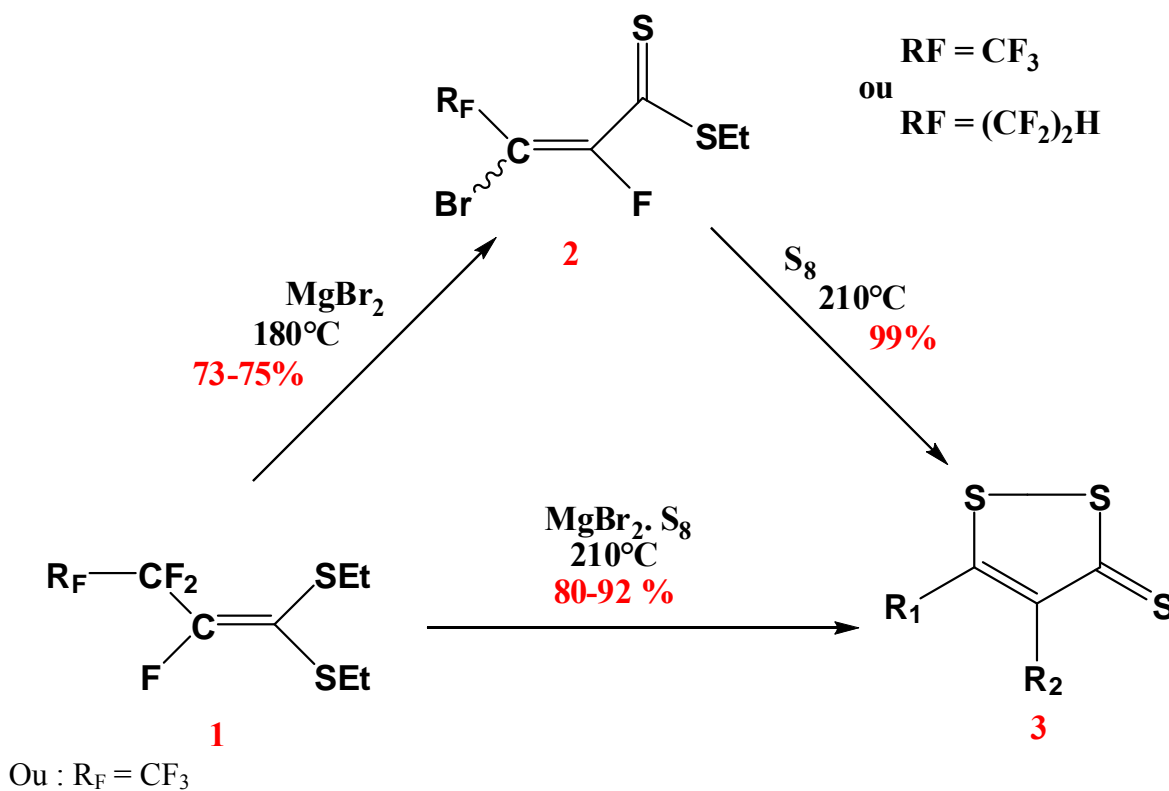


Schéma « 9 » : fluorure de 1,2-dithiole-3-thione

Le chauffage de perfluoroketene diethylthioacetal (1) avec  $\text{MgBr}_2 + \text{S}_8$  à  $210^\circ\text{C}$  pour une durée supérieure à 5 min nous donne un produit insoluble, c'est le 4-fluoro-5-trifluoromethyl-1,2-dithiole-3-thione (3).

Cette réaction passe par un intermédiaire de  $\beta$ -bromo- $\beta$ -dithiocrotonic du trifluoromethyl (2), qui devient après 5 minutes de réaction le 4-fluoro-5-trifluoromethyl-1,2-dithiole-3-thione.

Le composé (2) peut être obtenu avec un bon rendement en chauffant le mélange à  $180^\circ$ .

*PARTIE II :*

*Discussion*

# *CHAPITRE I :*

*Préparation des Dithiolethiones et d'autres  
ligands soufrés azotés.*

### I.1. Préparation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione :

Dans le but de réaliser des réactions de complexation des dithiolethiones avec des sels des métaux de transition des différentes catégories selon Pearson nous avons préparé quelques ligands des dithiolethiones.

La réaction de l'acide 2,2'-dithiodibenzoïque dans le xylène avec le pentasulfure de phosphore à reflux conduit au dithiolethione attendu selon le schéma réactionnel suivant :

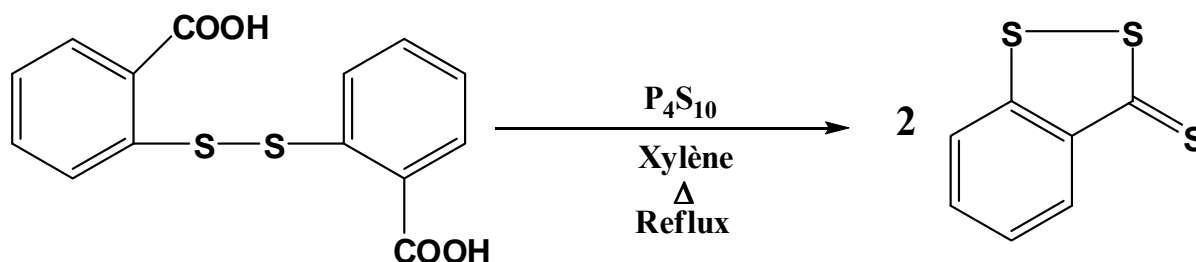


Figure-1-: Préparation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione

Le produit obtenu a été caractérisé par les différentes méthodes spectroscopiques à savoir

#### I.1.1. Etude par spectroscopie infrarouge :

En infrarouge on attribue la bande  $1011.40\text{ cm}^{-1}$  à la vibration de la liaison C=S de la fonction thione, une autre bande à  $516.9\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration S-S, et  $893.27\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison C<sub>3</sub>-S. Les bandes  $1579$ ,  $1544$ ,  $1444\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des carbones du cycle benzénique aussi on attribut la vibration de déformation à  $752.60\text{ cm}^{-1}$  à la liaison C-H du cycle benzénique voir spectre IR. (Spectre : « 1 »)

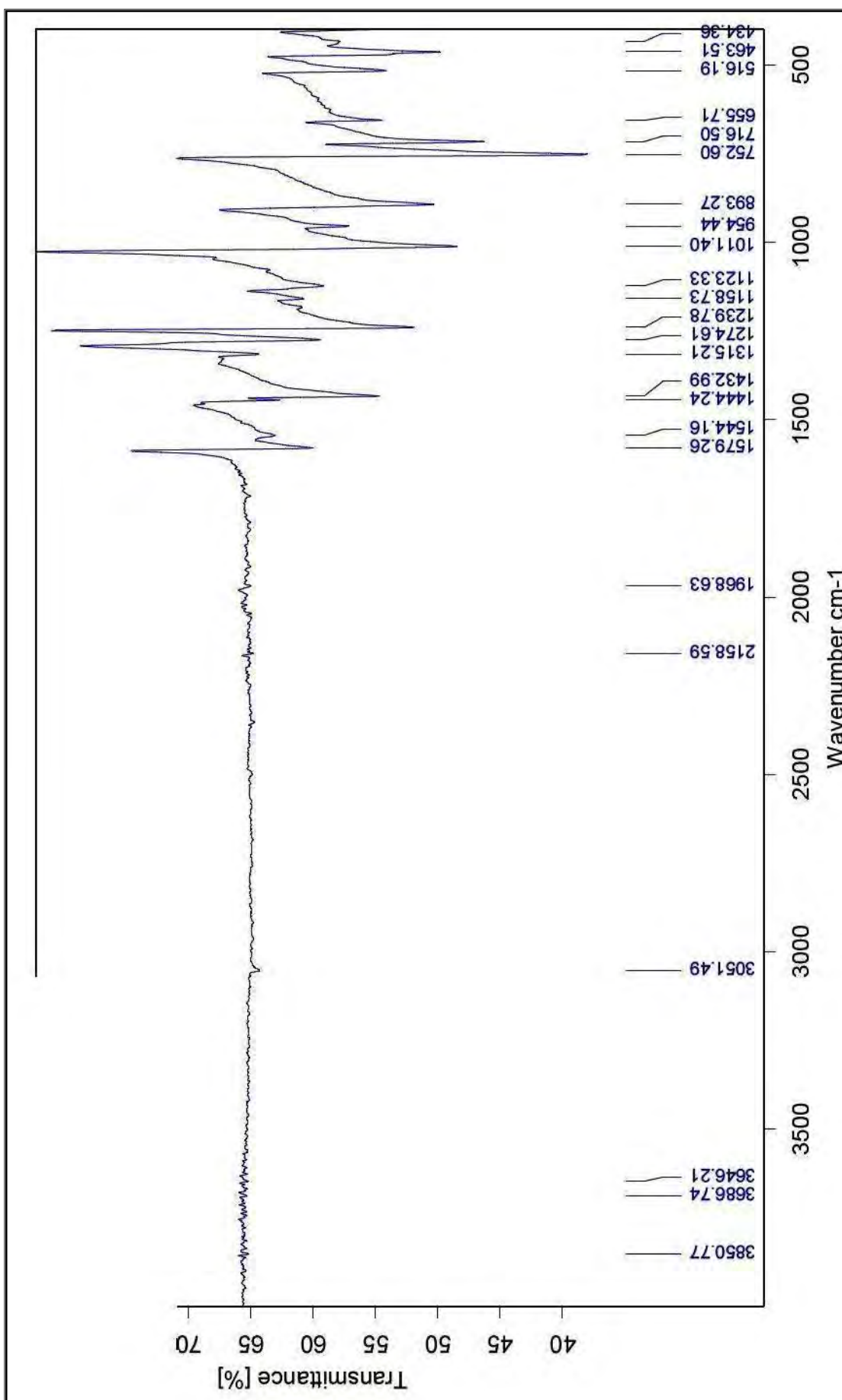
#### I.1.2. Etude par spectroscopie RMN H<sup>1</sup> et C<sup>13</sup> :

##### I.1.2.a. RMN H<sup>1</sup> (CD<sub>3</sub>CN) :

Si les protons H dans le benzène non substitué résonnent à  $7,33\text{ ppm}$ , dans notre composé on attribue le déplacement chimique à  $7,4$ - $8,4\text{ ppm}$  aux protons du cycle benzénique au lieu de  $7,33\text{ ppm}$  cette différence de déplacement explique la coordination du cycle au atome de soufre et à la fonction thione. (Spectre : « 2 »)

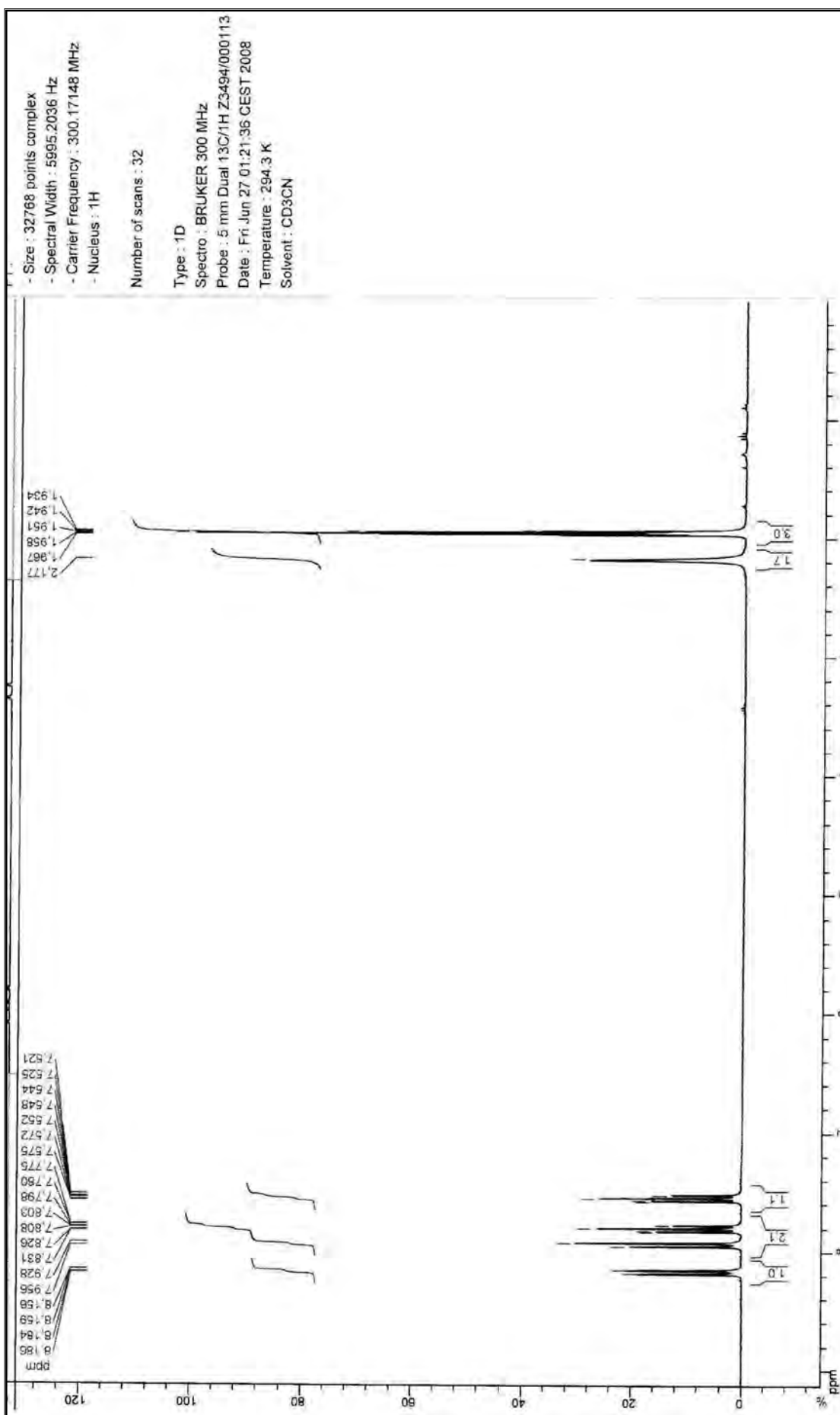
##### I.1.2.b. RMN C<sup>13</sup> (CDCl<sub>3</sub>) :

Le spectre RMN C<sup>13</sup> montre des pics à  $216,84\text{ ppm}$  caractérisant la fonction C=S de même aussi les pics de  $124$ ,  $126$ ,  $128$ ,  $132$ ,  $140$ , et  $152$  correspondent aux carbones du cycle benzénique. (Spectre « 3 »). Toutes ces données spectroscopiques confirment la structure du ligand 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione.

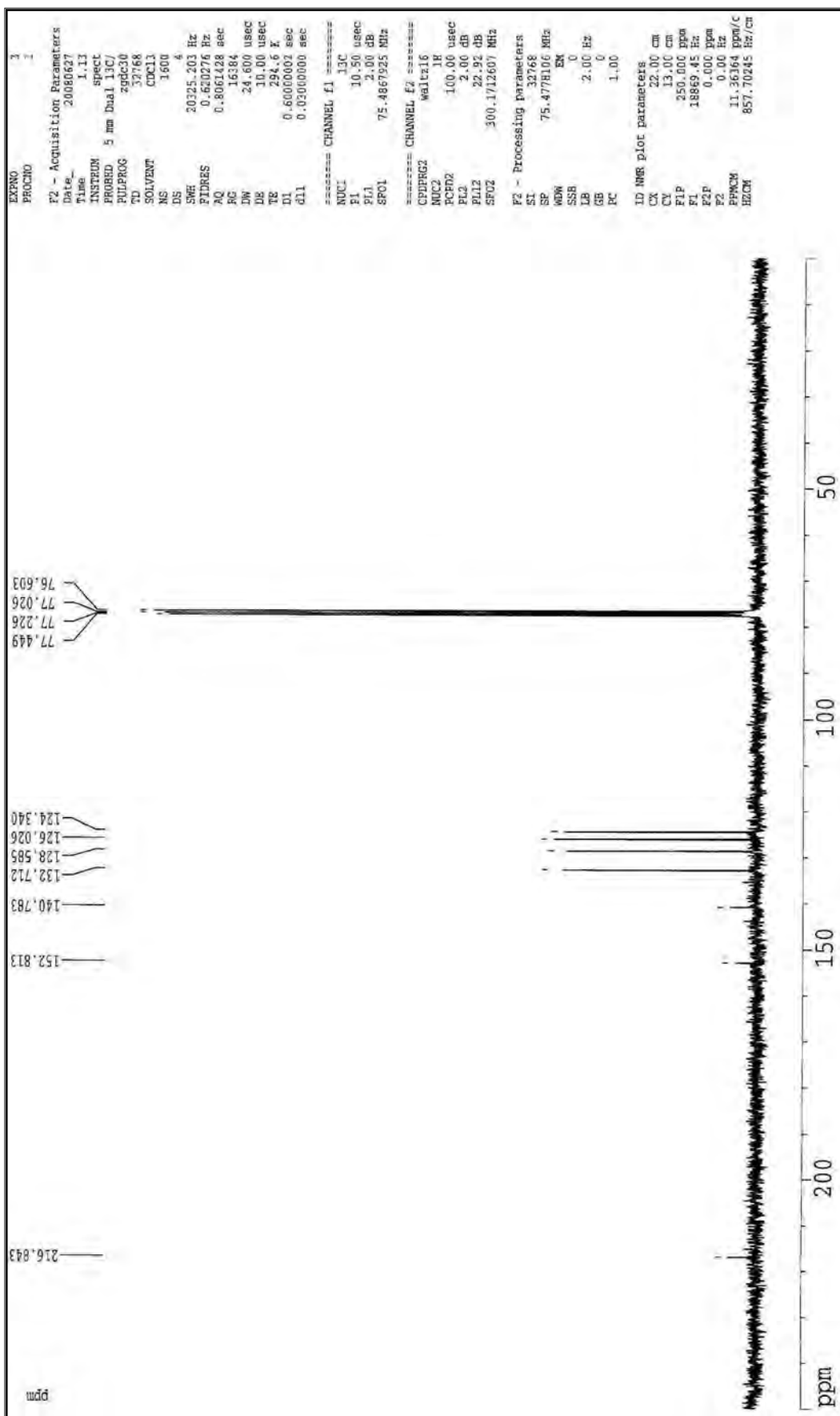


Spectre : « 1 » IR de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione





Spectre: « 2 » RMN H<sup>1</sup> de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione



Spectre: « 3 » RMN C<sup>13</sup> de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione

### I.1.3. Etude cristallographique :

L'analyse radiocristallographique a été réalisée à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS opérant en géométrie focalisante de type Bragg- Brentano. L'enregistrement de données s'effectue sur un domaine  $10^{\circ}$ - $80^{\circ}$  avec un pas de 0.02 ( $2\theta$ ) (**figure -1-**).

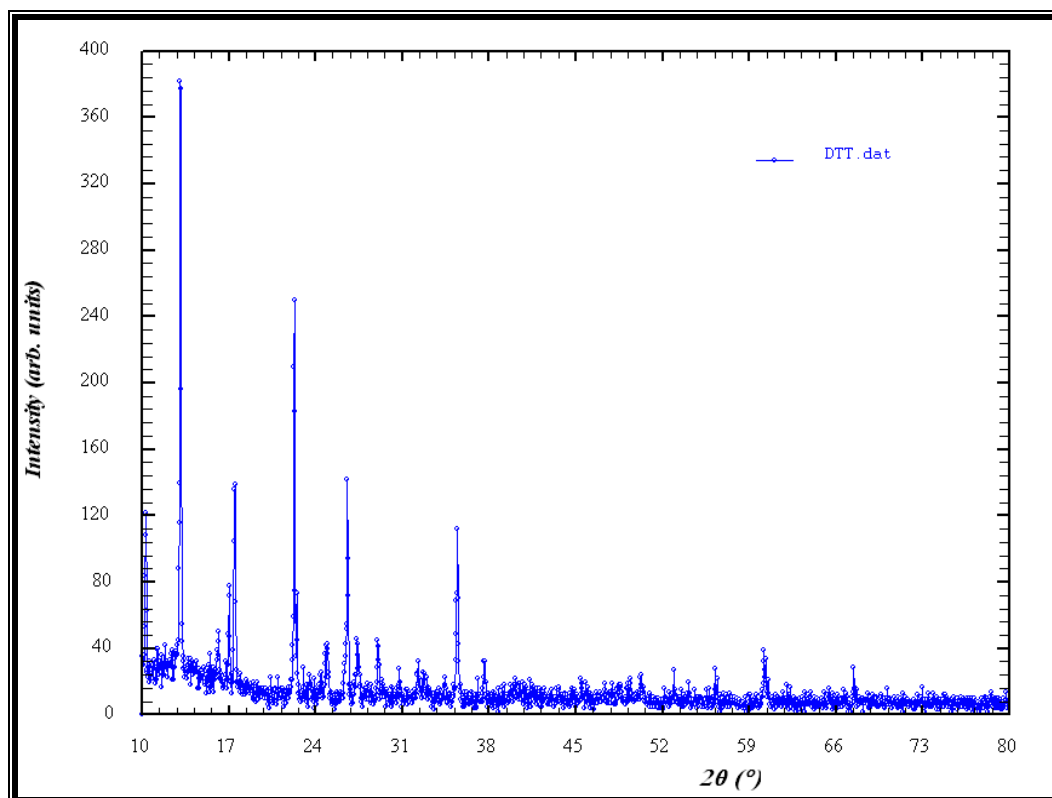


Figure -2- : Spectre de diffraction du composé

#### I.1.3.1. Détermination des positions des raies :

La détermination précise de la position des raies de diffraction a été réalisée à l'aide du programme de *fitting* « Win-fit » du logiciel Winplotr [87]. Les profils de raies ont été ajustés par une fonction pseudo-voigt et l'intensité relative des pics a été déterminée à partir de leur hauteur au-dessus du fond continu. Un exemple de la détermination des positions exactes des raies de diffraction de dithiolethione est illustré sur la figure -2- :

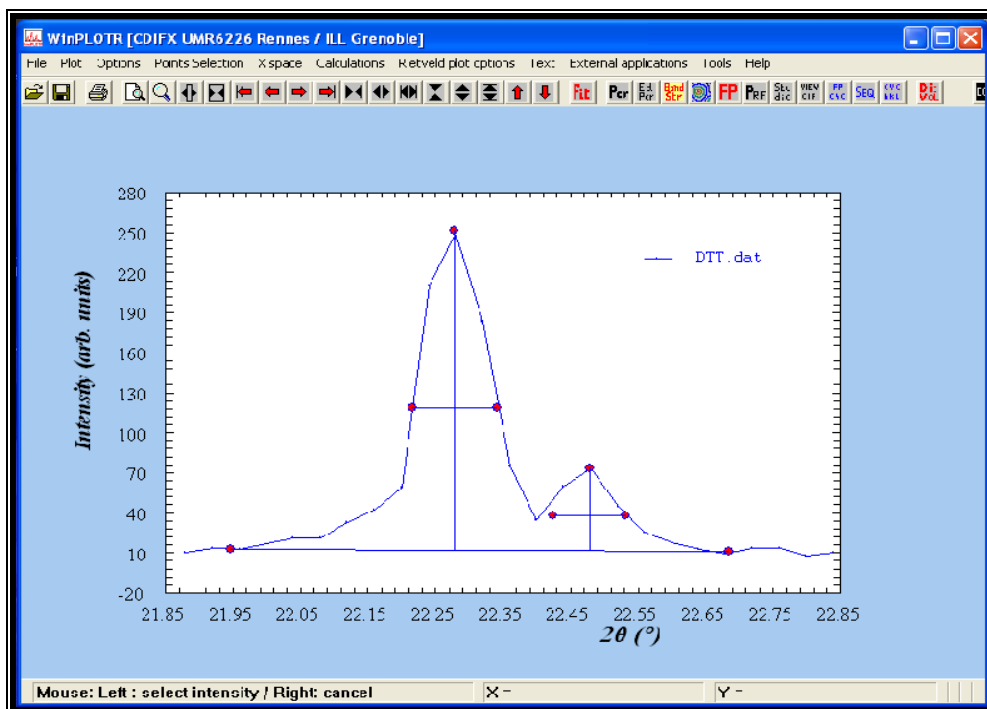


Figure -3- : Application du programme FIT (graphique) sur quelques raies de diffraction de dithiolethione

La figure -3- montre un bon ajustement entre la raie calculée et observée.

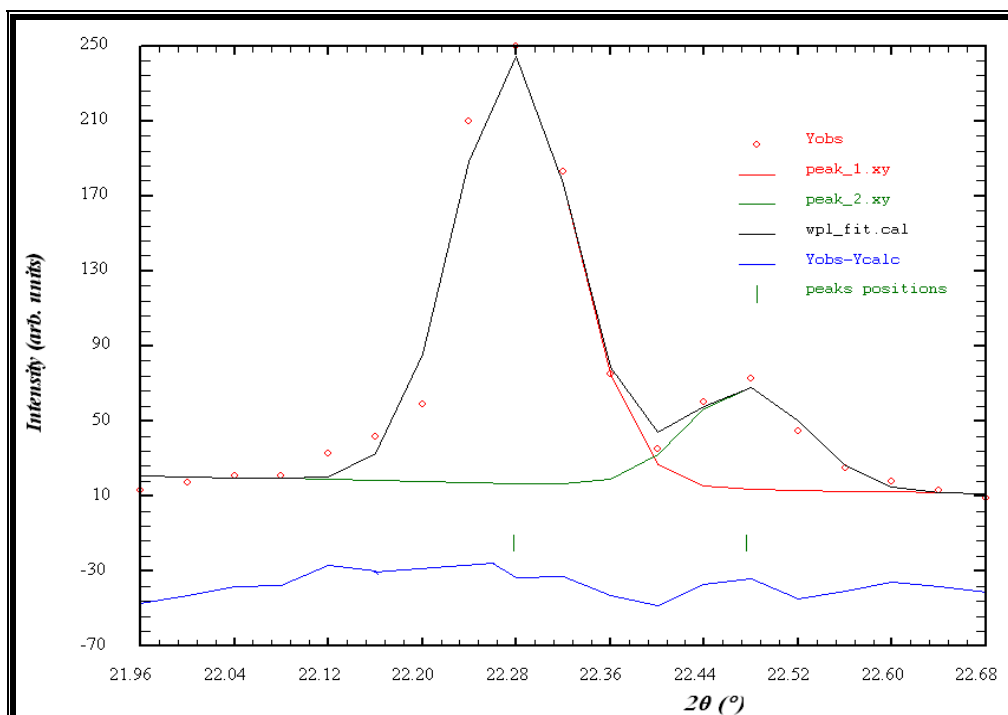


Figure -4- : Résultats de l'application du programme FIT sur le spectre de diffraction de dithiolethione

Les détails de l'application de fit (positions exactes des pics, intensités et les facteurs de qualité Rp et Rwp) sont résumés dans le Tableau suivant :

Les Positions 2θ (°)	Les Intensités I (u.a)	Facteur de qualité	
		Rp	Rwp
10.285	12.19	8.6	7.7
13.089	58.85	11.0	11.6
15.523	1.43	10.6	5.6
16.042	3.29		
16.173	2.85	5.1	2.1
16.353	1.41		
17.000	11.63	8.4	3.9
17.413	9.75		
17.512	9.78	6.9	3.7
20.390	3.86	7.6	3.9
22.298	33.75		
22.488	8.31	10.3	7.9
24.767	3.70		
24.907	4.87	10.4	2.9
26.326	4.07	9.5	5.7
29.064	5.33	13.8	2.6
30.568	1.01		
30.682	1.68	12	1.7
30.842	2.48		
32.011	1.41		
32.395	1.86	6.2	0.9
<b>Moyenne Générale de Rp et Rwp</b>		<b>Rp= 9.2</b>	<b>Rwp= 4.6</b>

Tableau -1- : Résultat de fitting obtenu par le logiciel Winplotr pour le composé dithiolethione

### I.1.3.2. Indexation de diagramme de poudre :

L'objectif de l'indexation est la détermination des paramètres de maille et le système cristallin. Lors de l'indexation avec le programme DICVOL 04 [88], les 20 premières raies du diagramme, pour lesquelles une erreur de  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) est imposée, sont considérées.

L'indexation du diagramme de poudre du composé dithiolethione réalisée à l'aide du programme DICVOL 04 [88] a conduit à une solution orthorhombique de paramètres :  $a = 21.902(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.214(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.708(1) \text{ \AA}$  et  $V = 2151.52 \text{ \AA}^3$ , avec les figures de mérites  $M_{21}=16.5$  et  $F_{21}= 27.1$  (**0,0091 ; 85**). Ces valeurs ont été ensuite affinées à l'aide du programme NBS\*AIDS83 [89]. Les paramètres obtenus après affinement valent respectivement :  $a = 21.906(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.193(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.709(1) \text{ \AA}$  et  $V= 2150.18 (2) \text{ \AA}^3$ . Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, le groupe d'espace possible a été déduit à partir des extinctions systématiques.

Les facteurs de qualités finaux, tenant compte du groupe d'espace sont  $M(20) = 21.8$  et  $F(21) = 34.7$  (**0 .0098 ; 86**). L'absence systématique des réflexions est compatible avec le groupe d'espace : Pnmm. Le tableau-2- rassemble les résultats de l'affinement par NBS\*AIDS83 du composé dithiolethione

N	D <sub>CAL</sub>	D <sub>OBS</sub>	HKL	2 $\theta$ <sub>OBS</sub>	2 $\theta$ <sub>CAL</sub>	$\Delta 2\theta$
1	8.6072	8.5939	0 2 0	10.285	10.269	-0.016
2	6.7671	6.7585	2 2 0	13.089	13.072	-0.017
3	5.7080	5.7038	0 0 1	15.523	15.512	-0.011
4	5.5235	5.5204	1 0 1	16.042	16.033	-0.009
5	5.4755	5.4760	4 0 0	16.173	16.174	0.001
6	5.4179	5.4161	0 1 1	16.353	16.348	-0.005
7	5.2179	5.2114	4 1 0	17.000	16.979	-0.021
8	5.0827	5.0887	2 3 0	17.413	17.434	0.021
9	5.0617	5.0602	2 0 1	17.512	17.507	-0.005
10	4.3507	4.3520	3 1 1	20.390	20.396	0.006
11	3.9856	3.9837	3 2 1	22.298	22.287	-0.011
12	3.9514	3.9505	4 0 1	22.488	22.483	-0.005
13	3.5911	3.5919	4 2 1	24.767	24.773	0.006
14	3.5709	3.5720	6 1 0	24.907	24.915	0.008
15	3.3836	3.3826	4 4 0	26.326	26.318	-0.008
16	3.0699	3.0699	5 4 0	29.064	29.064	0.000
17	2.9218	2.9222	1 5 1	30.568	30.572	0.004
18	2.9106	2.9116	4 4 1	30.682	30.692	0.010
19	2.8960	2.8968	6 2 1	30.842	30.852	0.010
20	2.7926	2.7939	1 1 2	32.011	32.024	0.013
21	2.7617	2.7614	2 0 2	32.395	32.391	-0.004
<b>M (20)</b>			<b>22</b>			
<b>F (21)</b>			<b>35</b>			

Tableau -2- : Indexation du diagramme de diffraction X du composé  
dithiolethione

## **I.1.4. Etude théorique :**

### **I.1.3.1. Introduction :**

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'oeuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [90].

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [90]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [91].



**I.1.3.2. Comparaison des bandes de vibrations de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione:**

Si la modélisation moléculaire permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Il nous a semblé très intéressant de faire une étude théorique pour essayer d'expliquer des vibrations des liaisons là où il y a plusieurs interprétations pour la même liaison et dans la même molécule.

C'est ainsi que la comparaison des valeurs des vibrations données par les spectres IR et les valeurs calculées théoriquement semblent plus proches ce qui explique l'approche théorique et pratique de nos composés synthétisés et confirme encore une fois les structures proposées pour certains composés.

La comparaison des bandes de vibrations des différentes liaisons calculées à partir du spectre IR d'une part et théoriquement d'autre part sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

<b>La liaison</b>	<b>vibrations calculées théoriquement <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>vibrations (spectre) <math>\text{cm}^{-1}</math></b>
<b>S-S</b>	<b>497.66</b>	<b>516.60</b>
<b>C3-S</b>	<b>890.51</b>	<b>893.27</b>
<b>C3-C4</b>	<b>1318.44</b>	<b>1315.21</b>
<b>C5-S</b>	<b>709.30</b>	<b>712.90</b>
<b>C=S</b>	<b>1011.52</b>	<b>1011.40</b>
<b>C=C et C-C cycle benzénique</b>	<b>1406.13, 1452.88, 1473.10, 1583.90, 1615.61</b>	<b>1432.99, 1432.99, 1444.24, 1544.16, 1579.26</b>
<b>C-H cycle benzénique</b>	<b>725.69, 747.72, 3092.10, 3114.67, 3142.97...</b>	<b>716.50, 752.60, 3051.49</b>

Tableau -3- : Les vibrations de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione

## I.2. Préparation du 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one :

La 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one réagit avec la 4-méthyl aniline en présence du bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  dans le méthanol après 20h d'agitation il se précipite un composé de couleur jaune.

La recristallisation dans l'acétate d'éthyle et recristallisation dans le dichloro méthane donne le produit attendu de point de fusion  $184^\circ\text{C}$  avec un rendement de 90 %.

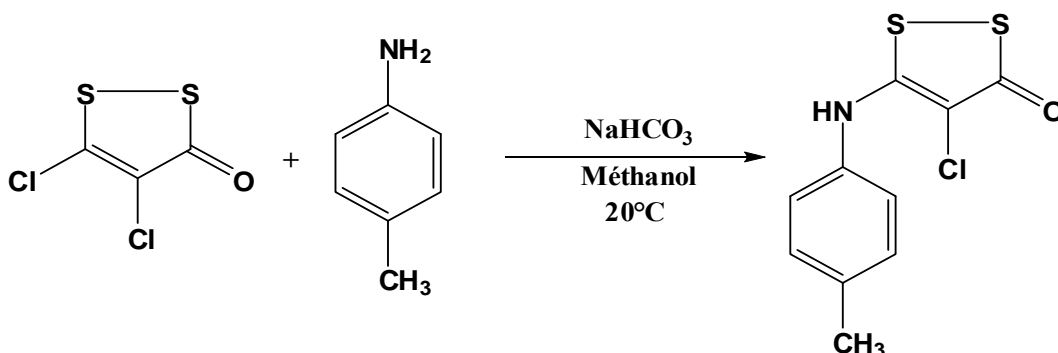


Figure-5- : Préparation de 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one

Les études spectroscopiques RMN  $\text{H}^1$  et RMN  $\text{C}^{13}$  du composé obtenu sont.

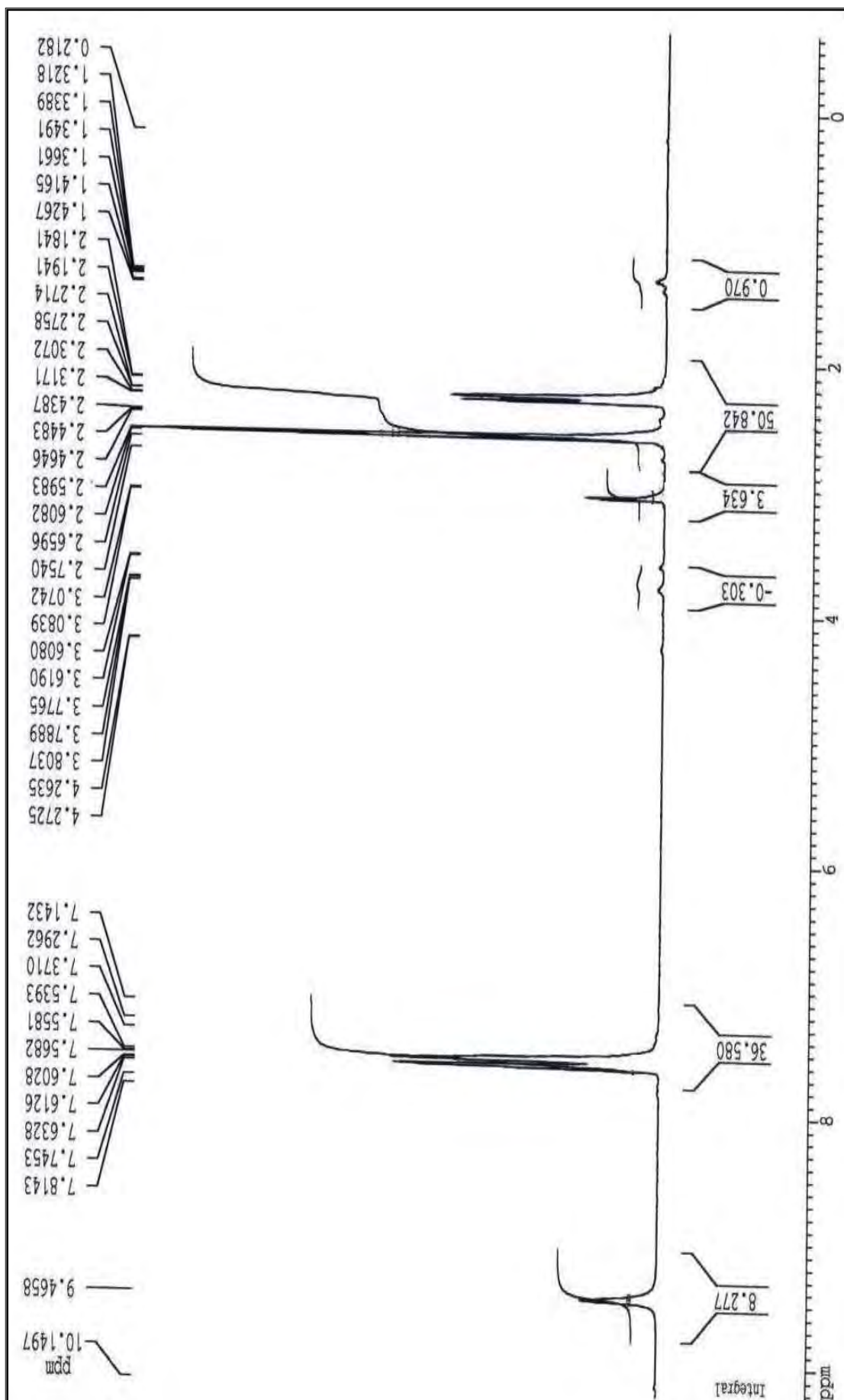
### I.2.1. Etude spectroscopique :

#### I.2.1.a. Etude par RMN $\text{H}^1$ ( $\text{CDCl}_3$ ) :

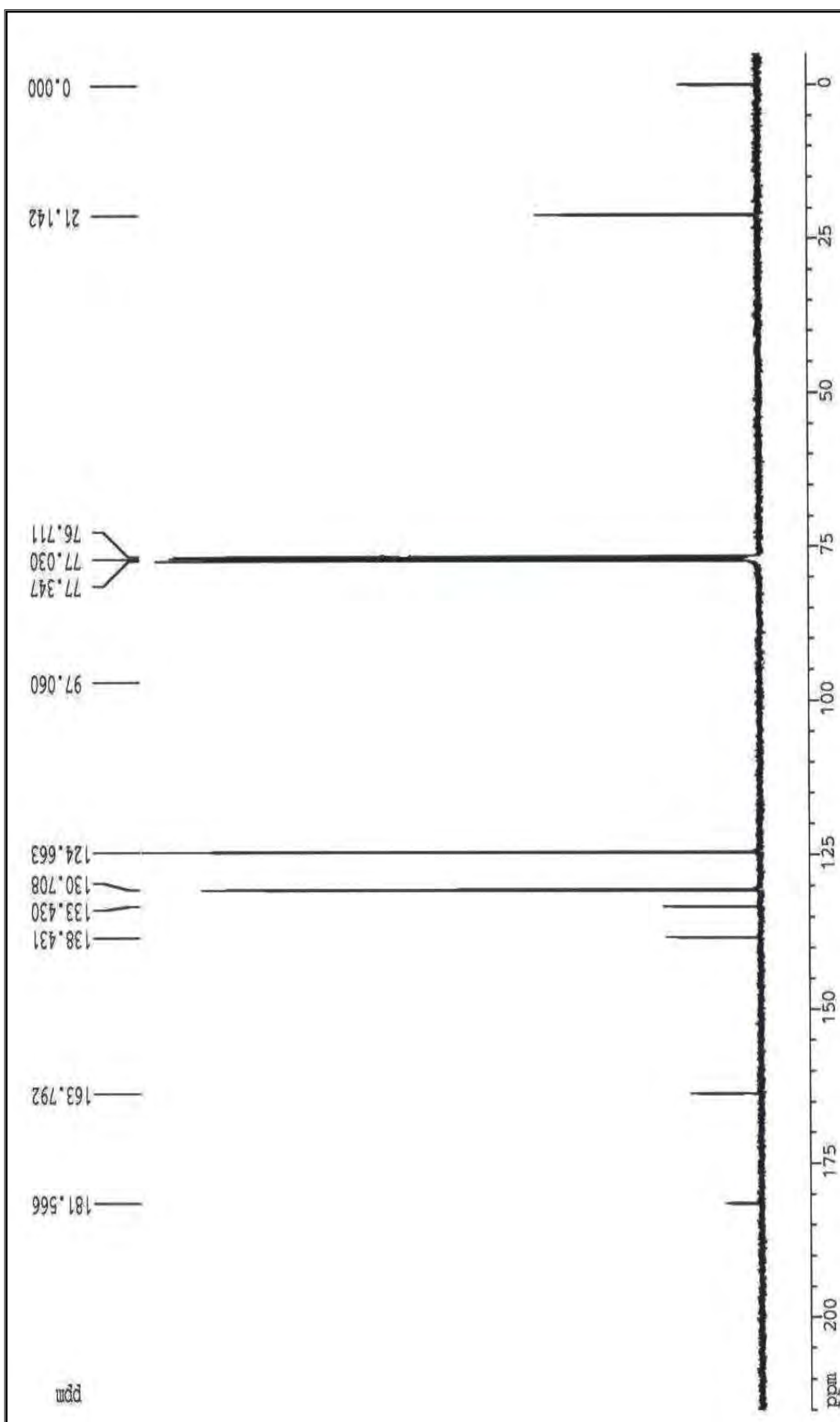
Les quatre protons du cycle benzénique raisonnent de 7.14 à 7.81 ppm, le déplacement chimique à 9,46 caractérise le proton de la fonction amine, aussi le  $\text{CH}_3$  qui est caractérisé par un déplacement chimique de 2.59 à 2.60 ppm. (Spectre « 4 »)

#### I.2.1.b. Etude par RMN $\text{C}^{13}$ ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ ) :

Le spectre RMN  $\text{C}^{13}$  dans le ( $\text{CDCl}_3$ ) montre des pics à 181.55 ppm caractérisants la fonction  $\text{C}=\text{O}$ , le pic 163.70 ppm caractérise la liaison  $\text{C}-\text{Cl}$ , de même aussi les pics de 124.67, 130.71, 133.44 et 138.43 correspondent aux carbones du cycle benzénique, le pic à 47.07 relié au  $\text{C}-\text{N}$  et le pic à 21.14 est attribué au carbone du radical  $\text{CH}_3$ . (Spectre « 5 »).



Spectre « 4 » RMN H<sup>1</sup> de 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one



Spectre « 5 » RMN C<sup>13</sup> de 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one

### **I.3. Conclusion :**

Dans cette partie de notre travail nous avons préparé 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione ligand soufré du type dithiolethione, et le 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one un autre ligand soufré azoté du type dithiole-one.

Les différents produits obtenus ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques classiques à savoir (IR, RMN, CCM, Point de fusion). Ainsi que la comparaison avec des échantillons authentiques.

Les résultats obtenus par l'expérience sont les mêmes que ceux obtenus théoriquement ce qui confirme l'approche théorique et expérimentale.

L'étude cristallographique de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione nous donne les paramètres de mail suivant :  $a = 21.906(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.193(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.709(1) \text{ \AA}$  et  $V = 2150.18 (2) \text{ \AA}^3$ .

Le composé soufré 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione a été utilisé comme ligand dans les réactions de complexation dans notre mémoire.

## *CHAPITRE II :*

*Complexation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione*

*avec le  $\text{SnCl}_4$*

*(Cation Dur)*

## **II.1. Introduction :**

Quelques complexes du SnCl<sub>4</sub> ont été étudiés par spectroscopies infrarouge [92-101].

Des renseignements très intéressants peuvent être déduits de l'interprétation des données spectroscopiques, notamment la connaissance des isomères (cis ou trans) et aussi l'atome liant des ligands. Tudéla et al. [102] ont proposé des intervalles pour les valeurs du déplacement isomère que suivant l'atome donneur dans les complexes du type SnX<sub>2</sub>L (L : ligand O-, N-, ou S donneur).

Le ligand SCN est souvent N-donneur dans les complexes des métaux de la 1<sup>er</sup> série des éléments de transition (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et S-donneur dans ceux des métaux de la 2<sup>ème</sup> et de la 3<sup>ème</sup> série des éléments de transition (Rh, Pd, Ag, Cd, Pt, Hg et Au) [103] d'autres facteurs, tels que l'état d'oxydation du métal, la nature des autres ligands dans les complexes et les effets stériques influencent aussi le mode de coordination du thiocyanate [104].

La majorité des complexes obtenus avec SnCl<sub>4</sub> ont un environnement octaédrique.

Dans le but d'étudier la coordination du ligand 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le SnCl<sub>4</sub>, une étude par infrarouge, RMN, analyse centésimale, étude théorique et aussi une étude des propriétés électriques ont été faites sur le composé obtenu par complexation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le SnCl<sub>4</sub>.

## **II.2. Synthèse :**

Jusqu'à ce jour, ce sont essentiellement les complexes avec les sels des métaux lourds qui ont été isolés avec les DTT (1,2-dithiole-3-thiones) et plus [105-108] particulièrement PtCl<sub>4</sub>, PdCl<sub>4</sub>, CdI<sub>2</sub> c'est-à-dire en majorité des composés avec les ions métalliques de la classe (B) définie par Ahrend, Chattel et Davies [109], ceci en raison de leur attrait pour l'atome de soufre polarisable.

Il se trouve que peu de composés aux degrés deux et trois ont été mentionnés [110] comme exemple Fe<sup>3+</sup>.

Le tétrachlorure d'étain réagit avec la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione dans le tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) pour donner un composé de couleur orangé stable à l'air, selon le schéma réactionnel suivant :

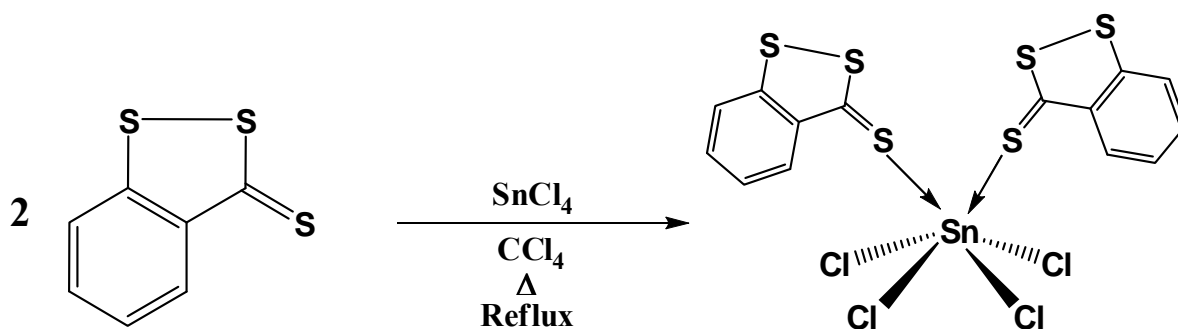


Figure-6-:

### Préparation de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV)

Pour les complexes du Sn(IV) deux types de structure peuvent être essentiellement retenus vu la structure électronique de l'étain: Une structure tétraédrique du type  $\text{SnCl}_2\text{DTT}_2$  ou une autre structure du type octaédrique  $\text{SnCl}_4\text{DTT}_2$ .

La détermination structurale exige une analyse spectroscopique.

## II.3. Etude spectroscopique :

### II.3.1. Etude par spectroscopie infrarouge :

Les absorptions caractéristiques des vibrations  $\nu_{\text{Sn-Cl}}$  sont généralement très fortes et très large ou la bande Sn-Br apparaît à des fréquences plus basses que celles de Sn-Cl, il est très facile de les identifier. La bande d'absorption correspondante à la liaison Sn-Cl est située à  $269 \text{ cm}^{-1}$  [111] or dans notre composé elle est à  $223.44 \text{ cm}^{-1}$  valeur déterminée théoriquement.

Les bandes de vibrations situées entre  $400$  et  $500 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques à la liaison S-S. Effectivement la bande d'absorption à  $478 \text{ cm}^{-1}$  sur le diagramme de notre composé caractérise la liaison S-S. La bande de vibration à  $712 \text{ cm}^{-1}$  est attribuable à la liaison  $\text{C}_5\text{-S}$  cette valeur coïncide avec les données bibliographiques [112] et celle calculée théoriquement. Nous avons observé une forte bande d'absorption à  $1004 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{C}=\text{S}$  dans le complexe. Cette dernière est  $1011 \text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre.

La variation dans la valeur de la vibration entre le ligand libre et le composé explique une coordination par l'intermédiaire du soufre de la fonction thione  $\text{C}=\text{S}$ . (Spectre « 6 »)

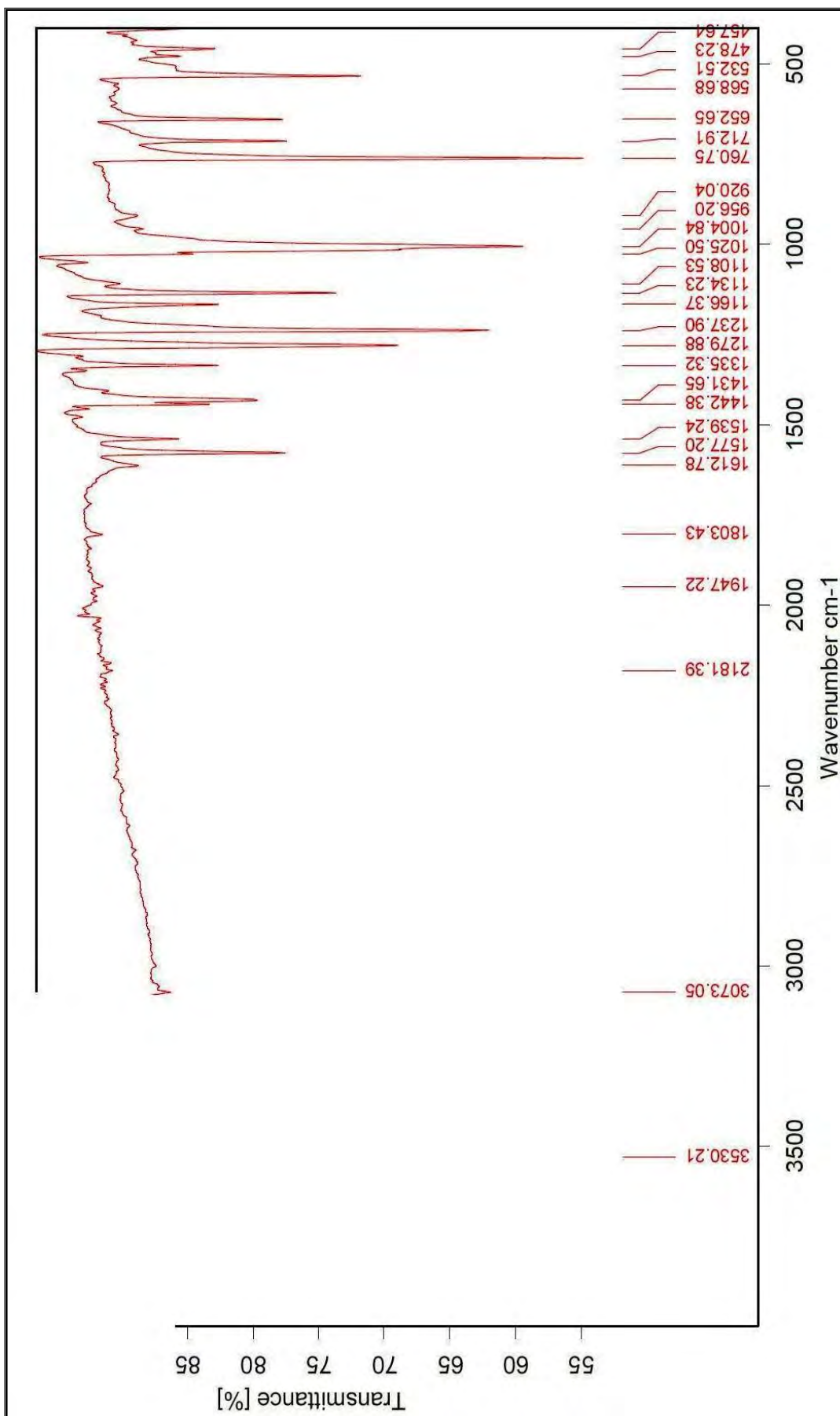


Pour essayer de confirmer les attributions des bandes de vibrations, une étude théorique a été faite sur le composé obtenu par réaction de la dithiolethione avec Sn. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau de comparaison des bandes de vibrations du composé SnCl<sub>4</sub>DTT<sub>2</sub> calculées théoriquement et à partir du spectre IR.

<b>La liaison</b>	<b>vibrations calculées théoriquement cm<sup>-1</sup></b>	<b>Vibration théorique (dithiolethione) cm<sup>-1</sup></b>	<b>vibrations (spectre) cm<sup>-1</sup></b>
<b>Sn-Cl terminal</b>	<b>223.44, 286.92, 335.73</b>	<b>/</b>	<b>/</b>
<b>S-S</b>	<b>481.09, 606.31</b>	<b>497.66</b>	<b>478, 568</b>
<b>C3-S</b>	<b>880.06, 925.15</b>	<b>890.51</b>	<b>920.04</b>
<b>C3-C4</b>	<b>1321.83, 1324.70</b>	<b>1318.44</b>	<b>1335.32</b>
<b>C5-S</b>	<b>717.72</b>	<b>709.30</b>	<b>712.90</b>
<b>C=S</b>	<b>982.16, 994.45, 1001.28</b>	<b>1011.52</b>	<b>1004.84</b>
<b>S-Sn</b>	<b>300.42, 384.83, 410.79</b>	<b>/</b>	<b>/</b>
<b>C=C et C-C cycle benzénique</b>	<b>1186.56, 1440.04, 1566.32, 1577.90, 1620.43, 1621.13</b>	<b>1406.13, 1452.88, 1473.10, 1583.90, 1615.61</b>	<b>1166.37, 1431.65, 1442.38, 1577.20, 1612.78</b>
<b>C-H cycle benzénique</b>	<b>775.28, 812.26, 1022.96, 3100.94-3160.99</b>	<b>725.69, 747.72, 3092.10, 3114.67, 3142.97...</b>	<b>760.75, 1025.50, 3073.05</b>

Tableaux -4- :  
Les vibrations de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV)



Spectre « 6 » : IR de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV)

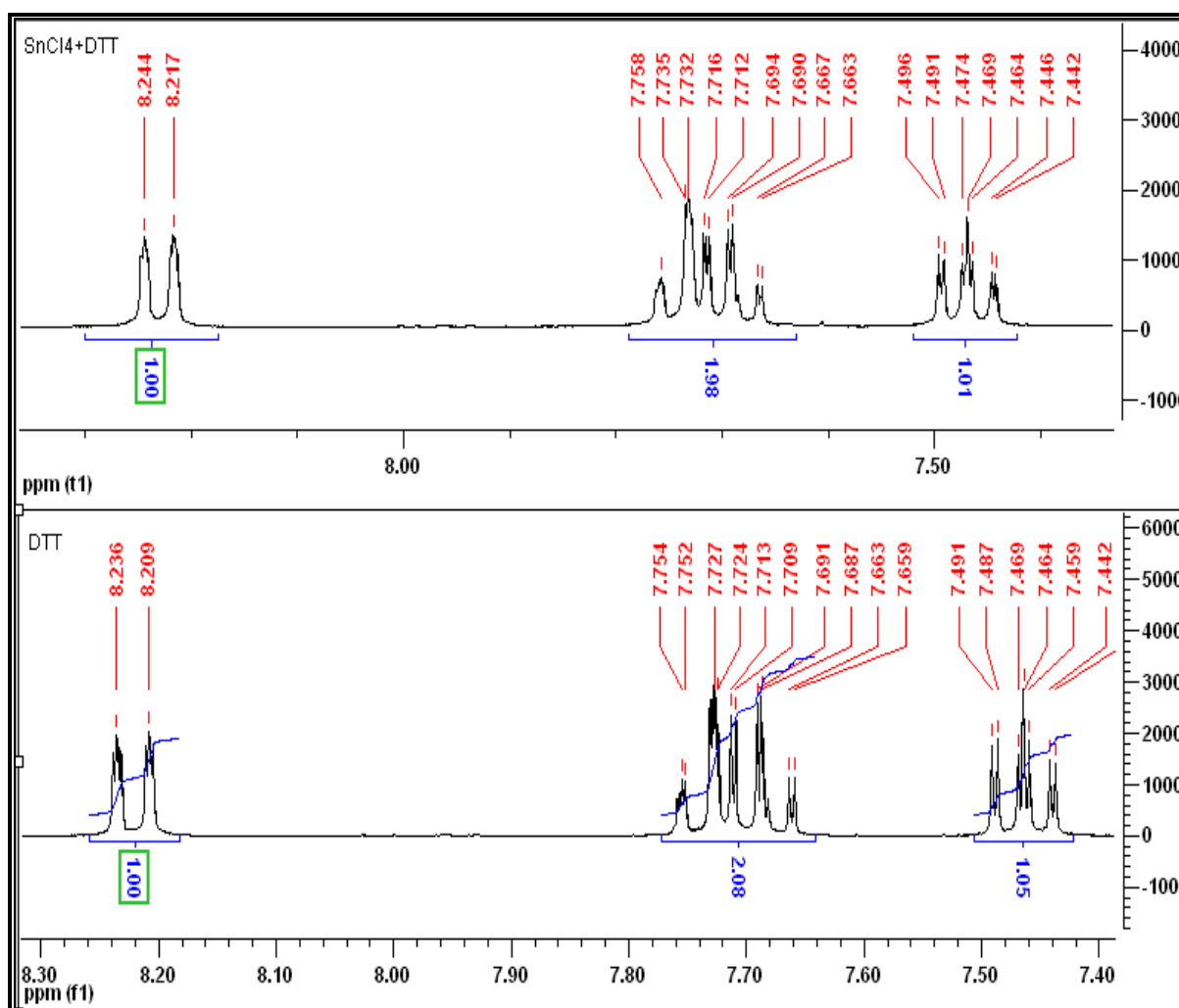
### II.3.2. Etude par RMN H<sup>1</sup> :

Le spectre RMN (<sup>1</sup>H), montre des pics à 7,44 ppm et 8.25 ppm caractérisant la présence du cycle benzénique du ligand dithiolethione.

La coordination du ligand au métal peut-être se traduit par un très faible déblindage des protons du cycle benzénique (7.33 ppm RMN H<sup>1</sup> du benzène libre).

Le spectre RMN H<sup>1</sup> du complexe présente un faible décalage de ces protons (entre 0 et 0.008 ppm en maximum). Dans ce cas il n'y pas de déplacement chimique. **(Spectre « 7 »)**

Toutes ces méthodes ne sont pas suffisantes pour donner la structure exacte du composé, une analyse élémentaire est nécessaire pour la détermination structurale



Spectre « 7 » : RMN H<sup>1</sup> de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) et de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione

#### II.4. Composition centésimale :

Les résultats d'analyse centésimale nous donnent les pourcentages massiques suivants :

Atome :	% calculer :	% mesuré :
Sn	18,87	18,85
Cl	22,54	22,42
S	30,58	30,60
C	26,73	26,65
H	01,28	01,30

Tableau -5- : Composition centésimale de SnCl<sub>4</sub>DTT<sub>2</sub>

Sur la base des données spectroscopies, analyse élémentaire et étude théorique nous proposons une structure de type octaédrique du complexe SnCl<sub>4</sub>DTT<sub>2</sub>

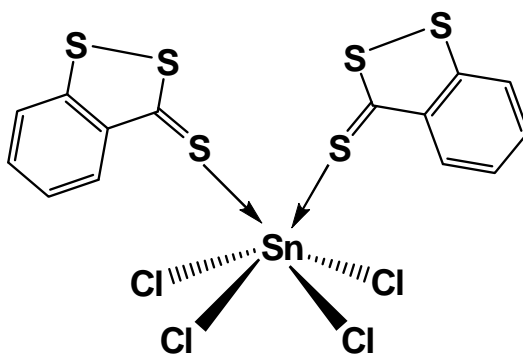


Figure-7-:

Le complexe de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain(IV)

L'étude théorique de simulation nous donne une structure de type octaédrique où les ligands sont dans deux plans différents par rapport au cation Sn.

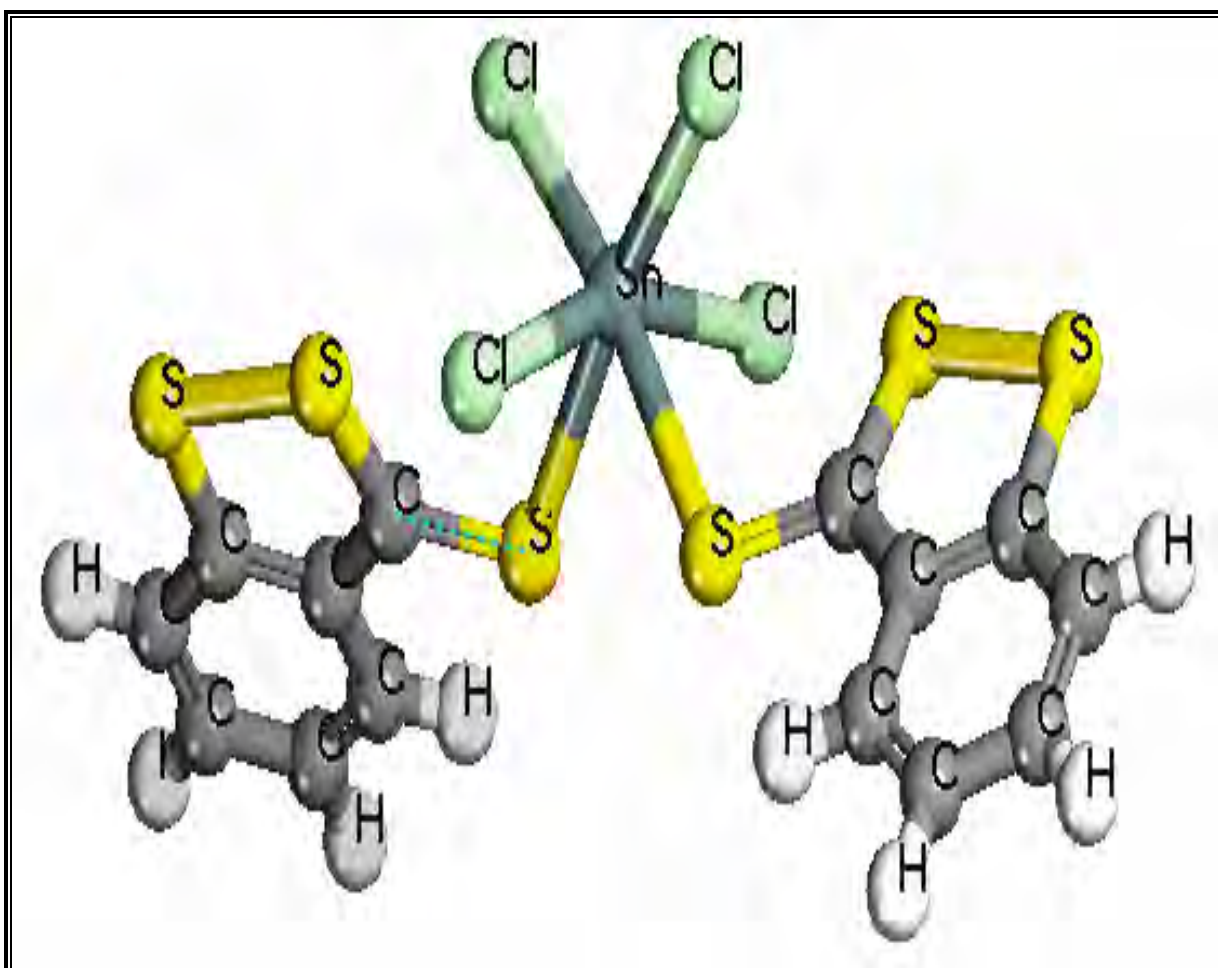


Figure -8-: La structure du tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) obtenue théoriquement

## II.5. Propriétés physiques :

### II.5.1. Propriétés électriques du complexe :

Les propriétés électriques du complexe ont été mesurées dans le laboratoire de Couches minces et interfaces de l'Université Mentouri Constantine, à l'aide d'un électromètre, ce dernier nous a permis de mesurer la résistance et la capacité du complexe qui a été utilisé sous forme de pastille. A partir de ces mesures nous avons déduit la résistivité et le constant diélectrique du complexe élaboré.

#### II.5.1.1. La résistivité :

La mesure de la résistivité a été faite sur des pastilles figure ci-dessous. Les contacts ont été faits avec la laque d'argent.

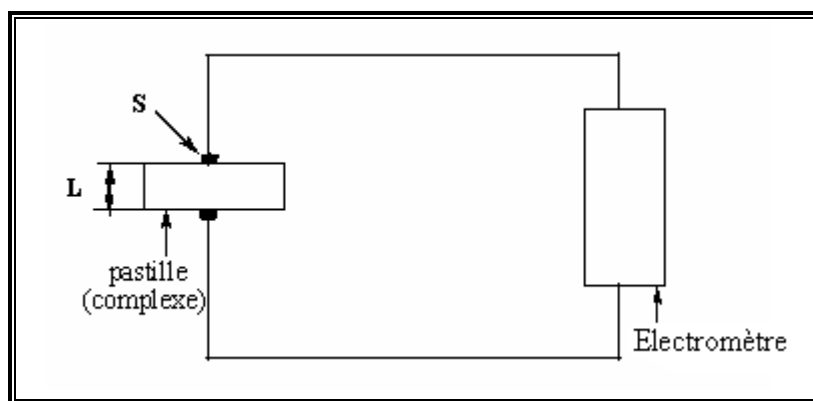


Figure-9- : Présentation du montage de mesure utilisé

La résistance d'un corps est une grandeur caractéristique, qui dépend du matériau d'une part, et de sa forme géométrique d'autre part.

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

$R$  : la résistance.

$L$  : épaisseur de la pastille.

$S$  : la surface de contact.

$\rho$  : la résistivité (en  $\Omega\text{m}$ , caractéristique du matériau).

Selon les valeurs de  $\rho$  on distingue plusieurs types de matériaux :

### **II.5.1.1. a. Les conducteurs $\rho < 10^{-6} \Omega\text{m}$**

Une partie des électrons possèdent une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ces électrons libres sont les électrons de conduction des métaux. Leur niveau d'énergie est situé dans la bande de conduction.

### **II.5.1.1.b. Les isolants $\rho > 10^{10} \Omega\text{m}$**

Les électrons de la couche externe sont fortement liés aux atomes du cristal. L'énergie nécessaire pour les libérer est très élevée en particulier devant l'énergie thermique ou électrostatique qu'on peut fournir en élevant la température ou en appliquant un champ électrique. Leur mobilité est nulle.

### **II.5.1.1.c. Les semi-conducteurs**

Ils ont une résistivité intermédiaire entre les conducteurs et les isolants et sont isolants au zéro absolu.

La résistivité d'un métal peut être de l'ordre de  $10^{-12} \Omega\text{m}$  à 1K (Kelvin) sans parler de la supraconductivité où la résistivité est rigoureusement nulle. La résistivité d'un bon isolant peut atteindre  $10^{20} \Omega\text{m}$ . On a donc un rapport de  $10^{32}$  entre un très bon conducteur et un très bon isolant.

### **II.5.1.2. Les mesures expérimentales de la résistance :**

On a mesuré **I** l'intensité du courant en fonction de **V** la différence de potentielle :

<b>V (mV)</b>	<b>I (mA)</b>
<b>38</b>	<b>0.62</b>
<b>90</b>	<b>1.38</b>
<b>138</b>	<b>2.10</b>
<b>190</b>	<b>2.90</b>
<b>266</b>	<b>4.10</b>
<b>314</b>	<b>5.12</b>

Tableau -6- : Les mesures expérimentales

La courbe représentant la variation du courant en fonction de la différence de potentielle est une ligne droite.

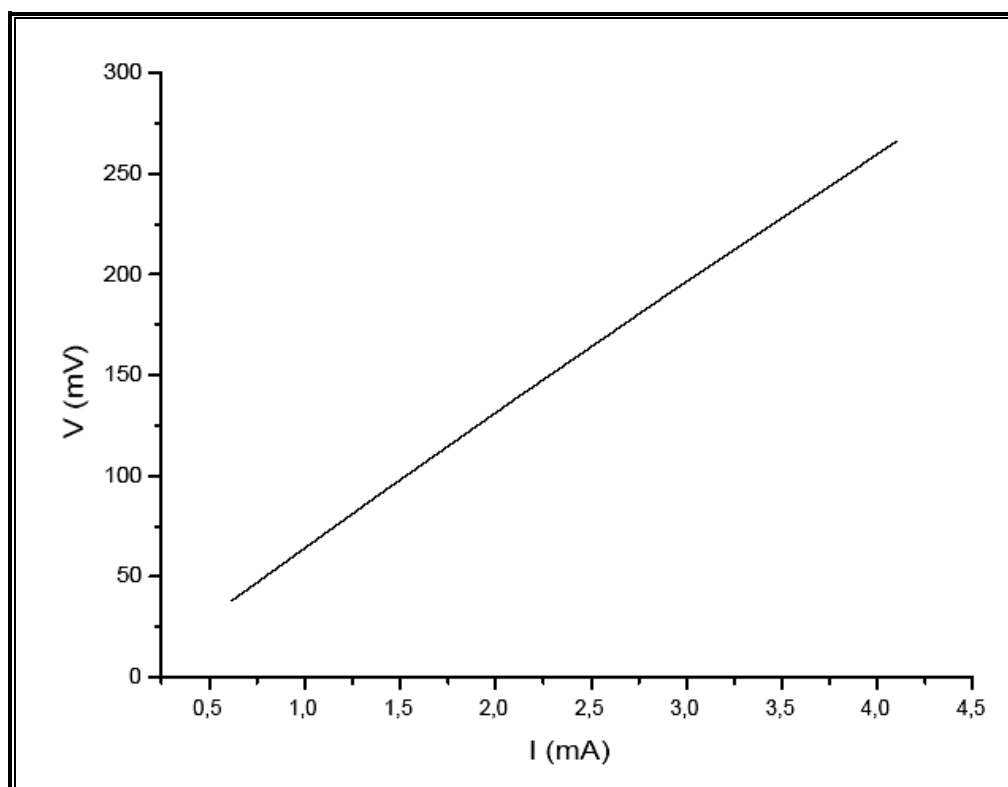


Figure-10- : Courbe de  $V = F(I)$

A partir de cette courbe nous calculons la résistivité

$$L = 1.8 \text{ mm}, \quad S = 3.14 \text{ mm}^2$$

$$V = RI \rightarrow R = V/I = 68.42 \Omega \quad \text{tg (la courbe du } V=f(I)) = R$$

$$R = \rho L/S \quad (L = \text{la hauteur de pastille, } S \text{ est la surface de pastille)}$$

$$\rho = \frac{RS}{L} = 119.35 \times 10^{-3} \Omega \text{m}$$

$$\text{La conductivité} = \frac{1}{\rho} = 8.37 (\Omega \text{m})^{-1}$$

La valeur trouvée de la conductivité nous a permis de classer le complexe dans la rangée des semi-conducteurs.



## **II.6. Conclusion :**

Le ligand choisi, 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione coordinat à soufre donneur, « base molle » selon PEARSON réagit avec le sel SnCl<sub>4</sub> tétrachlorure d'étain pour donner le complexe du type MX<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, X=Cl.

Ce composé a été étudié à l'état solide. Un entourage octaédrique du métal a été proposé.

Le déplacement dans le complexe de la bande attribuée à la vibration  $\nu_{C=S}$ , concorde avec une liaison faible métal soufre de la fonction thione. Aussi l'absence des bandes caractérisants des ligands ponteurs élimine une telle structure avec des coordinats ponteurs.

L'étude théorique sur le même composé nous a donnée les mêmes résultats que celle obtenus par les méthodes spectroscopiques classiques à savoir une structure octaédrique du complexe sous une forme.

Aussi les mesures des propriétés électriques du complexe le rangent dans la gamme des semi conducteurs avec une conductivité égale à **8.37 ( $\Omega\text{m}$ )<sup>-1</sup>**

# *CHAPITRE III :*

*Complexation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione  
avec  $\text{CoCl}_2$  et  $\text{CuI}$*

### **III.1. Réaction de complexation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le $\text{CoCl}_2$ :**

#### **III.1.1. Introduction :**

Le cobalt est un élément de transition de symbole Co possède cinq isotopes porte le numéro atomique 27 et présente la structure électronique  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$  cette configuration permet les états d'oxydation (+II), (+III) pour ce métal sous lesquels se trouvent les composés du cobalt, sels, oxydes ou complexes.

Vu l'importance accordée à cet élément qui peut être utilisé dans plusieurs domaines, source de rayons bêta en raison de sa demi-vie relativement courte 5.27 ans plus facile à éliminer en comparaison d'autres isotopes émetteurs de telles particules.

- pour la radiothérapie
- dans le traitement par radiation de la nourriture pour stérilisation.
- pour la radiographie industrielle pour repérer les défauts des pièces.

A dose infime, c'est un oligoélément (présent, dans la vitamine B12, et utilisé contre l'anémie, car favorisant les globules rouges.

Utilisé pour la recherche et en médecine nucléaire sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses.

Le cobalt est classé comme ion métallique intermédiaire entre la dureté et la mollesse selon PEARSON [3]. Plusieurs complexes du cobalt avec la dithiocarbonate et benzimidazole ont été signalés et caractérisés par IR, moment magnétique, TGA et DTA), ils sont utilisés comme fongicide [103, 116, 117], bactéricides [115,117], acaricide [118] nematocides [119] et d'autres produits pharmaceutiques [121,122].

Compte tenu, de ce fait, notre travail concerne la synthèse de nouveaux complexes de la dithiolethione avec le cobalt ion classé comme intermédiaire entre la dureté et la mollesse selon PEARSON [117, 119, 113]

Le chlorure de cobalt réagit avec le dithiolethione dans l'acétone pour donner un composé de couleur orangé, selon le schéma réactionnel suivant :

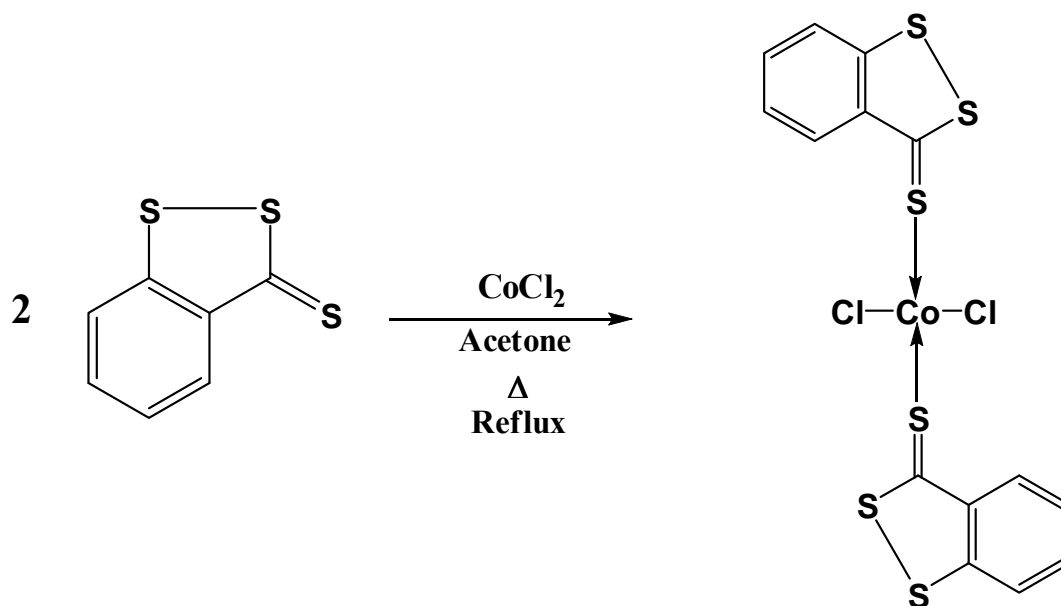


Figure-11-:

### Préparation de dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II)

La caractérisation du composé par les différentes techniques spectroscopiques, IR, analyse élémentaire, nous laisse suggérer une structure du type  $\text{MX}_2\text{L}_2$ .

#### III.1.2. Etude spectroscopique :

##### III.1.2.1. Etude par infrarouge : (Spectre « 8 »)

La bande caractéristique de la vibration  $\nu_{\text{Co-Cl}}$  est située à des fréquences  $325.50 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $310 \text{ cm}^{-1}$  selon Coates et Parkin [126] dans des complexes de NICKEL. Aucune bande intense supplémentaire n'est à signaler dans cette région.

Les bandes d'absorption situées vers ( $357$  et  $381 \text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées à la liaison  $\text{Co-S}$  [127].

La liaison molécule organique peut s'effectuer selon deux modes : ou le cobalt est coordonné à la dithiolethione par un soufre, ou il est lié par une coordination  $\pi$  perpendiculaire à la liaison  $\text{C}=\text{S}$ . L'absence de bande intense supplémentaire située en dessous de  $200 \text{ cm}^{-1}$  élimine une coordination  $\pi$ . Dans le cas d'une telle liaison une structure peut être envisagée à laquelle correspond dans l'hypothèse généralement admise d'une coordination bidenté [127]. La perturbation de la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$  est  $1010.6 \text{ cm}^{-1}$  au lieu de  $1011.40 \text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre) [128,129] confirme une coordination du métal (Co) par le soufre de la fonction thione [119]. La variation de la vibration est une résultante d'un drainage des électrons du cycle aromatique de la dithiolethione vers le métal, drainage qui compense au maximum la

diminution de l'ordre de la liaison  $\nu_{C=S}$  suite de la coordination le même phénomène a été observé dans le cas des calculs théoriques.

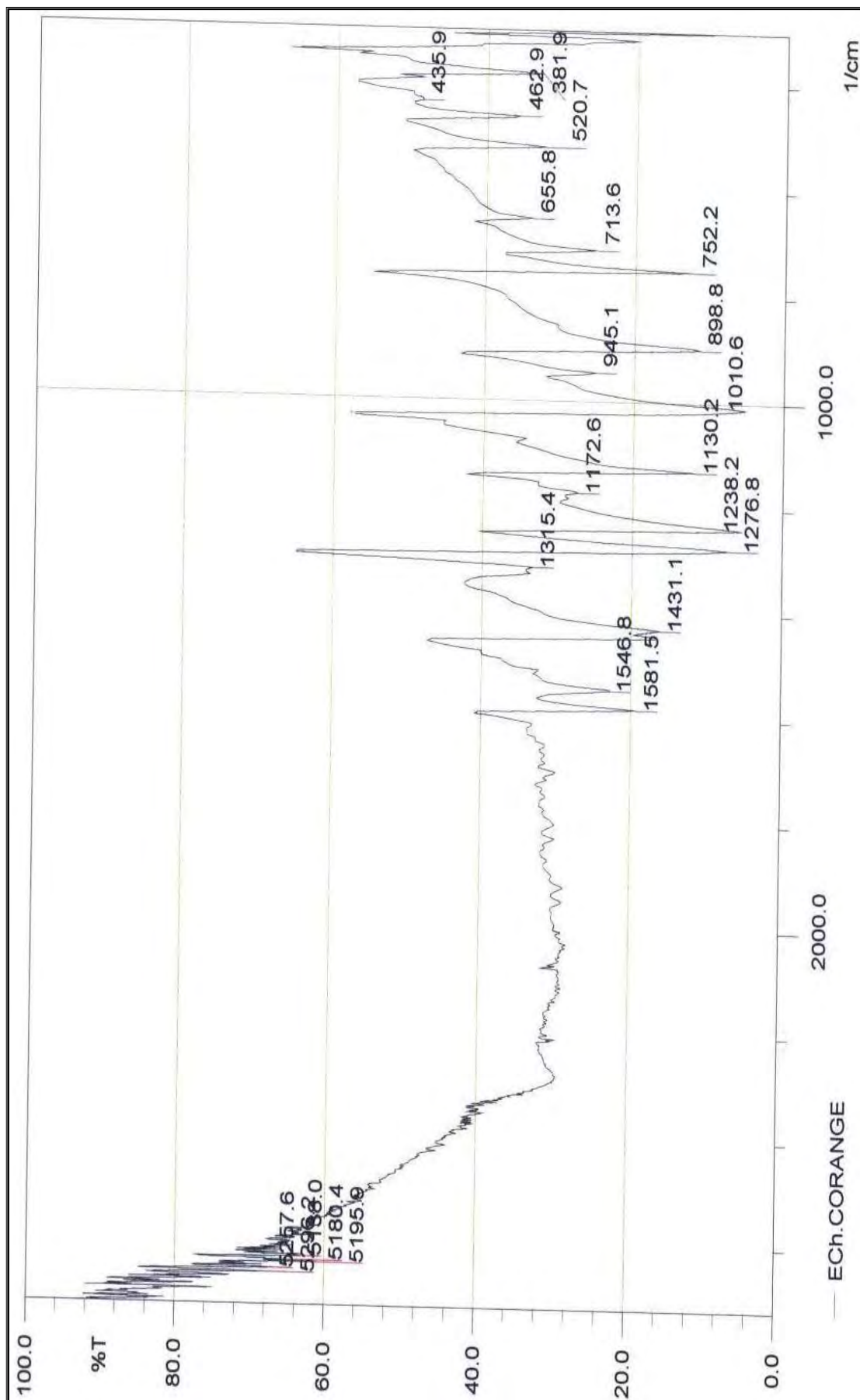
Pour compléter l'analyse du spectre IR et identifier les différentes vibrations, une étude théorique semble a priori indispensable.

Le tableau suivant résume la comparaison des valeurs de vibration calculées théoriquement et celles données par le spectre IR TF.

<b>La liaison</b>	<b>vibrations calculées théoriquement cm<sup>-1</sup></b>	<b>Vibration théorique (dithiolethione) cm<sup>-1</sup></b>	<b>vibrations (spectre) cm<sup>-1</sup></b>
<b>Co-Cl terminal</b>	<b>360.23</b>	<b>/</b>	<b>/</b>
<b>S-S</b>	<b>483.18, 491.45</b>	<b>497.66</b>	<b>520.7</b>
<b>C3-S</b>	<b>933.67, 941.86</b>	<b>890.51</b>	<b>945.1</b>
<b>C3-C4</b>	<b>1318.43, 1319.88</b>	<b>1318.44</b>	<b>1315.4</b>
<b>C5-S</b>	<b>722.79, 725.66</b>	<b>717.72</b>	<b>713.6</b>
<b>C=S</b>	<b>995.79, 1018.35</b>	<b>1011.52</b>	<b>1010.6</b>
<b>S-Co</b>	<b>326.88, 303.94, 388.86</b>	<b>/</b>	<b>381.9</b>
<b>C=C et C-C cycle benzénique</b>	<b>1438.04, 1574.86, 1613.50, 1616.77, ...</b>	<b>1406.13, 1452.88, 1473.10, 1583.90, 1615.61</b>	<b>1431.1, 1545.8, 1581.5</b>
<b>C-H cycle benzénique</b>	<b>734.72, 742.72, 3101.35, 3129.73</b>	<b>725.69, 747.72, 3092.10, 3114.67, 3142.97...</b>	<b>752.2</b>

Tableaux -7- :

Les vibrations de dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II)



Spectre : « 8 » IR de dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II)

### III.1.3. Composition centésimale :

Les résultats d'analyse centésimale donne les pourcentages massiques suivants :

Atome :	% calculer :	% mesuré :
Co	11.82	11.74
Cl	14.22	14.20
S	38.60	38.58
C	33.74	33.65
H	01.60	01.62

Tableau -8- : Composition centésimal

Sur la base des données spectroscopies, analyse élémentaire et calcule théorique nous proposons une structure tétraédrique du complexe  $\text{CoCl}_2\text{DTT}_2$

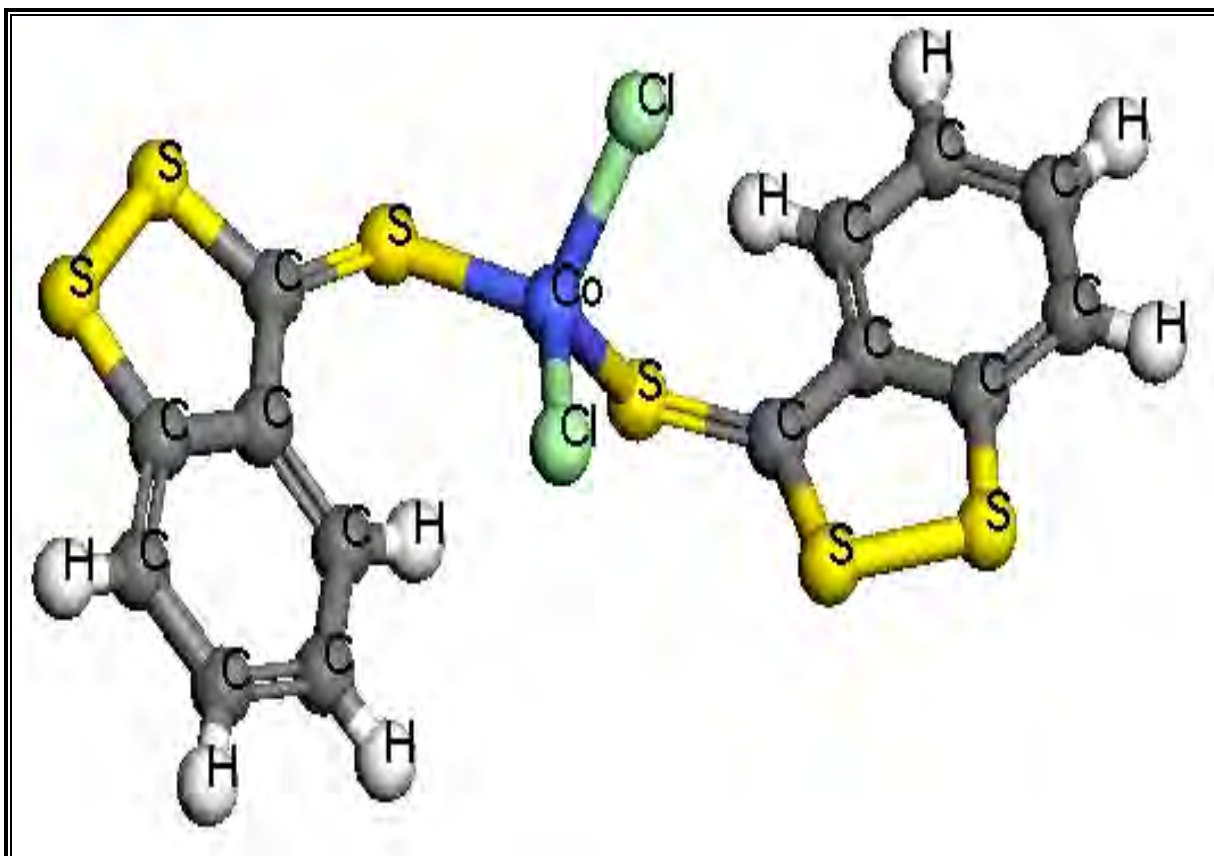


Figure-12-:

La structure de dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II) obtenue théoriquement.

#### III.1.4. Conclusion :

Le ligand choisi, 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione coordinat à soufre donneur, « base molle » selon PEARSON réagit avec le sel CoCl<sub>2</sub> dichlorure de cobalt pour donner le complexe du type MX<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, X=Cl.

Ce composé a été étudié à l'état solide. Un entourage tétraédrique du métal a été proposé.

Le déplacement dans le complexe de la bande attribuée à la vibration  $\nu_{C=S}$ , concorde avec une liaison faible métal soufre de la fonction thione. Aussi l'absence des bandes caractérisants des ligands ponteurs élimine une telle structure avec des coordinats ponteurs.



## III.2. Réaction de complexation de 4,5benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le CuI :

### III.2.1. Introduction :

Si la dithiolethione réagit avec le Co (acide intermédiaire selon Pearson) comme nous venons de voir, le cuivre élément possédant 29 électrons avec une structure électronique (Ar) 4s<sup>2</sup> 3d<sup>9</sup> devient 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup> structure électronique qui donne une stabilité supplémentaire au métal.

Le rôle potentiel joué par les ions de cuivre dans les sites actifs d'un grand nombre de métalloprotéines a stimulé des efforts visant à concevoir et de caractériser les complexes de cuivre entant que modèles pour une meilleur compréhension des systèmes biologiques et pour l'aide au développement homogène de nouveau catalyseur pour l'oxydation sélective.

En particulier la chimie de coordination et de réactivités de cuivre, complexes faisant intervenir le soufre comme ligand donneur a reçu une attention considérable.[130]

L'étude de la coordination du cuivre (I) figure 1 avec les soufres donneurs a été également étudiée avec 4,5-bis (methylthio)-1,3-dithiole-3-thione [131].

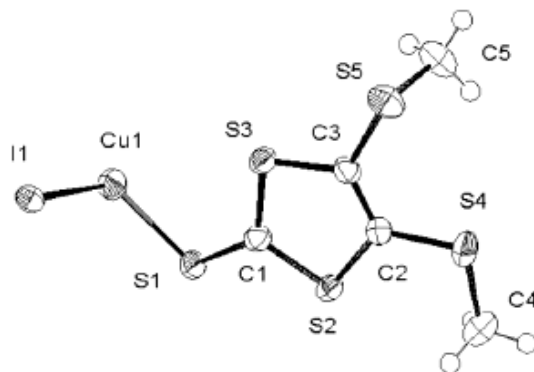


Figure-13-: complexe [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>S<sub>5</sub>CuI]

Le complexe (CuN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) est présent dans le bleu de cuivre tels que les protéines plastoyanine [132] et de cuivre (II) les chélates de SNNS ligands sont été trouvées au antinéoplasique et qui ont de activités d'interagir avec les systèmes biologiques [133].

La réaction de la dithiolethione dans l'éthanol sur le CuI dans le même solvant a été étudiée au reflux pendant 1 heure selon le mode opératoire [134] cette réaction conduite à une précipitation immédiate d'un solide noir stable à l'air et peu soluble dans les divers solvants.

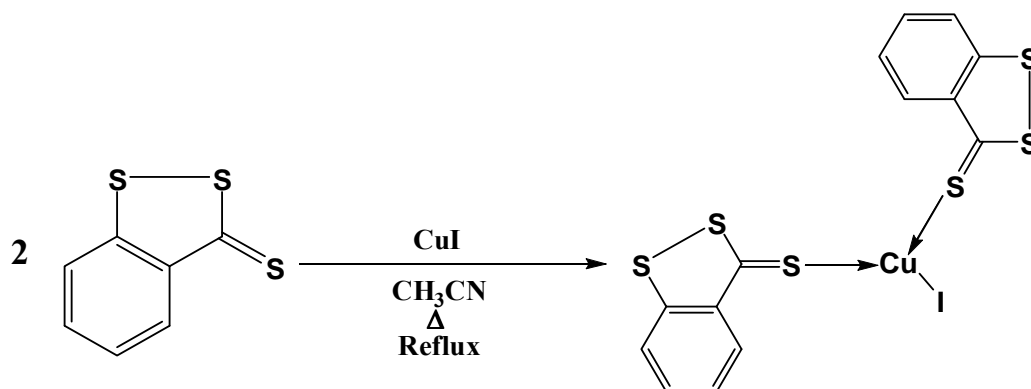


Figure-14- : Préparation de Iodo bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cuivre(I)  
 Pour déterminer la structure du complexe nous avons utilisé les méthodes spectroscopiques suivantes :

### III.2.2. Etude spectroscopique :

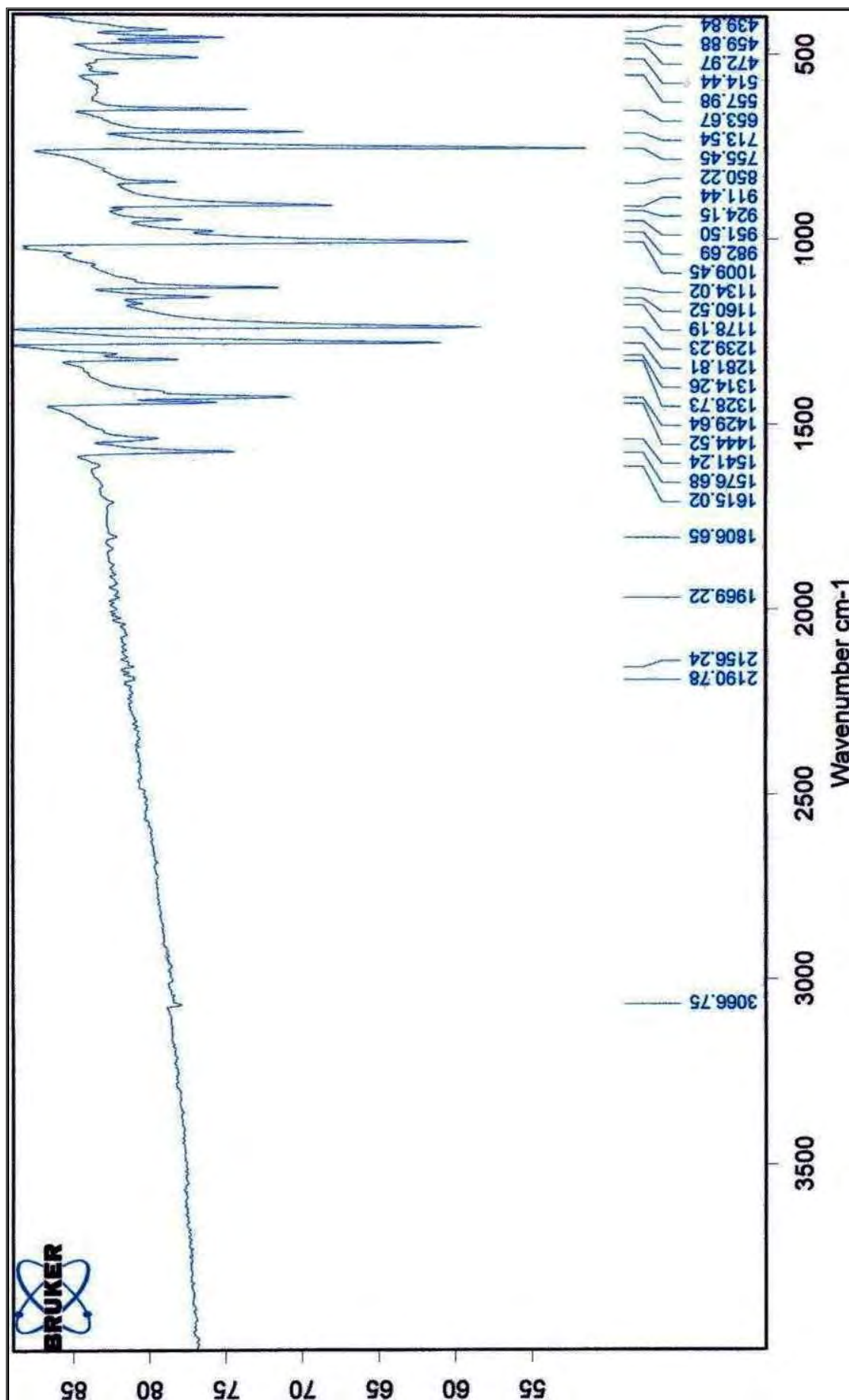
#### III.2.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge : (Spectre : « 10 »)

Nous avons observé une forte bande d'absorption à  $1009.40 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{C}=\text{S}$  dans le complexe cette dernière est  $1011.40 \text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre cette déplacement explique une coordination par l'intermédiaire du soufre de la fonction thione  $\text{C}=\text{S}$ . Les bandes  $1178, 1328, 1541$  à  $1576 \text{ cm}^{-1}$  ont caractéristiques au noyau benzénique. La bande  $754 \text{ cm}^{-1}$  caractérise la liaison  $\text{C}-\text{S}$  au lieu de  $752 \text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre. Toutes les données IR expliquent une coordination du ligand DTT au métal de transition  $\text{Cu}$  mais n'explique pas la structure réelle du complexe attendu.

La liaison	La vibration calculer théoriquement $\text{cm}^{-1}$	La vibration enregistrer (spectre) $\text{cm}^{-1}$
<b>Cu-I terminal</b>	<b>190.97</b>	/
<b>S-S</b>	<b>480.32, 475.44</b>	<b>472.97, 459, 514</b>
<b>C3-S</b>	<b>912.88, 919.20</b>	<b>911.44, 924.15</b>
<b>C3-C4</b>	<b>1290.58, 1297.41</b>	<b>1281.81, 1314.26</b>
<b>C5-S</b>	<b>726.84, 729.56</b>	<b>713.54</b>
<b>C=S</b>	<b>1007.28, 1014.57</b>	<b>1009.45</b>
<b>S-Cu</b>	<b>336.13, 343.02, 386.53</b>	/
<b>C=C et C-C cycle benzénique</b>	<b>1435.77, 1437.30, 1574.69, 1613.85, 1614.85</b>	<b>1429.64, 1444.52, 1541.24, 1576.68, 1615.02</b>
<b>C-H cycle benzénique</b>	<b>713.80, 726.10, 744.38, 754.543, 3097.69, 3122.31...</b>	<b>755.45, 3066.75</b>

Tableaux -9- :

Les vibrations d'Iodo bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cuivre (I)



Spectre « 9 » : IR de Iodo bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cuivre (I)

Toutes ces données spectroscopiques sont cependant insuffisantes pour déterminer la structure du complexe. Pour enlever toute ambiguïté et déterminer la structure exacte du complexe une analyse élémentaire semble a priori nécessaire.

### III.2.3. Etude composition centésimale :

L'analyse centésimale nous donne les pourcentages massiques suivants :

Atome :	% calculer :	% mesuré :
<b>Cu</b>	<b>10.82</b>	<b>11.36</b>
<b>I</b>	<b>21.62</b>	<b>23.24</b>
<b>S</b>	<b>32.77</b>	<b>32.41</b>
<b>C</b>	<b>32.73</b>	<b>30.58</b>
<b>H</b>	<b>02.06</b>	<b>01.43</b>

Tableau -10- : Composition centésimal

Sur la base de données spectroscopie, analyse élémentaire et calcul théorique nous proposons une structure du complexe  $\text{CuIDTT}_2$  suivante :

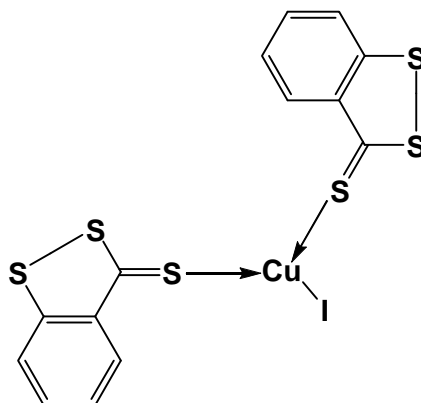


Figure-15-: Iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole1-3-thione)cuivre(I)

La simulation théorique de notre complexe de cuivre nous donne géométrie suivante :

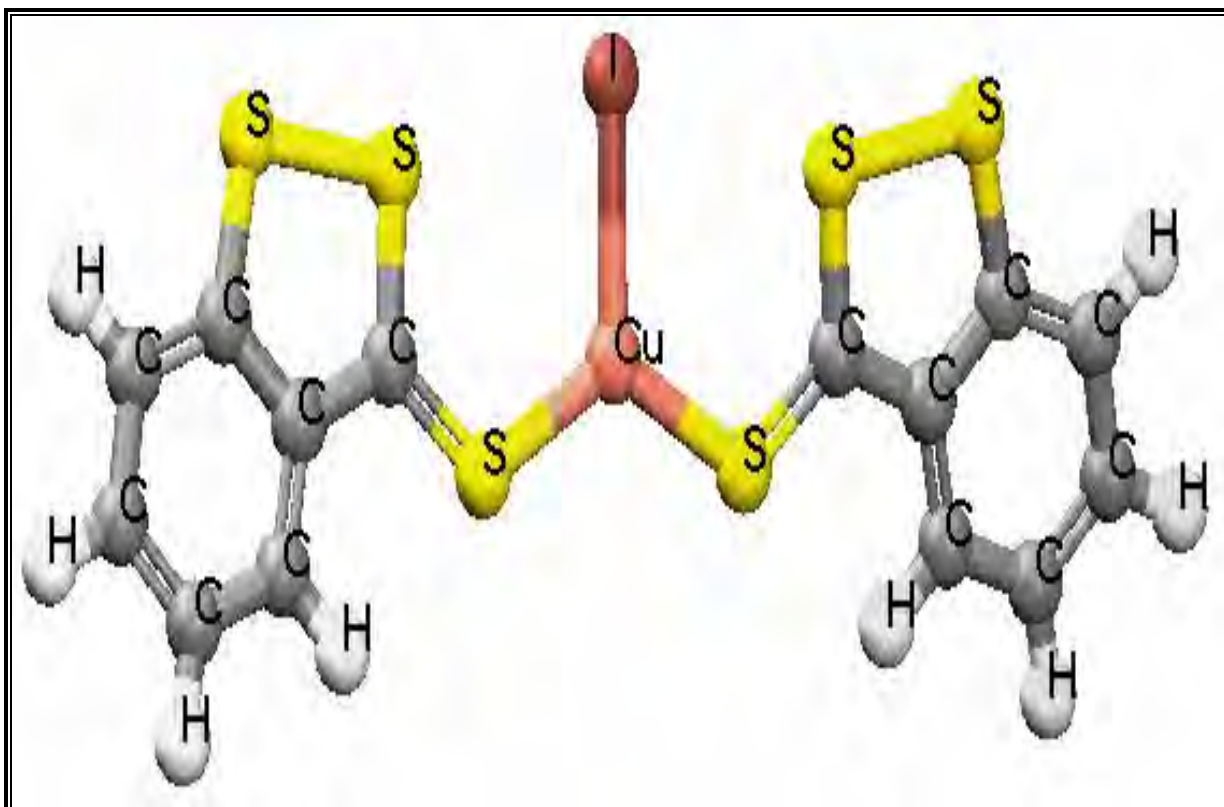


Figure-16-: La structure d'Iodo bis (4,5-benzo-1,2-dithiole1-3-thione)cuivre (I) obtenue théoriquement

#### **III.2.4. Conclusion :**

Le ligand choisi, 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione coordinat à soufre donneur, « base molle » selon PEARSON réagit avec le sel  $\text{CuI}$  iodure de cuivre pour donner le complexe du type  $\text{MXL}_2$ ,  $\text{X}=\text{I}$

Ce composé a été étudié à l'état solide. Un entourage triangulaire plane du métal a été proposé.

Le déplacement dans le complexe de la bande attribuée à la vibration  $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ , concorde avec une liaison faible métal soufre de la fonction thione. Aussi l'absence des bandes caractérisants des ligands ponteurs élimine une telle structure avec des coordinats ponteurs

# *CHAPITRE IV*

*Complexation de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione*

*avec le  $\text{HgBr}_2$*

*(Cation Mou)*

## IV.1. Introduction :

Si la dithiolethione réagit avec le chlorure de mercure et l'iodure de mercure en donnant des complexes tétraédriques avec des halogènes ponteurs. Le brome est un halogène qui possède une électronégativité supérieure à celle d'iode et inférieure à celle du chlore, cette caractéristique laisse prévoir une réactivité importante du bromure de mercure avec la dithiolethione (polarisabilité supérieure à celle du chlorure de mercure).

C'est ainsi que la réaction d'addition de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione, sur le bromure de mercure se déroule dans l'acétone, à température ambiante et à l'air libre selon le mode opératoire décrit dans [135], il se forme immédiatement un précipité de couleur jaune orangé, après l'addition du ligand.

Le mélange réactionnel est filtré, la poudre obtenue avec un rendement considérable, stable à l'air, présente une solubilité considérable, dans les solvants polaires comme le THF(tetrahydrofurane), dichlorométhane mais moins soluble dans les solvants polaires portiques comme l'éthanol et le méthanol.

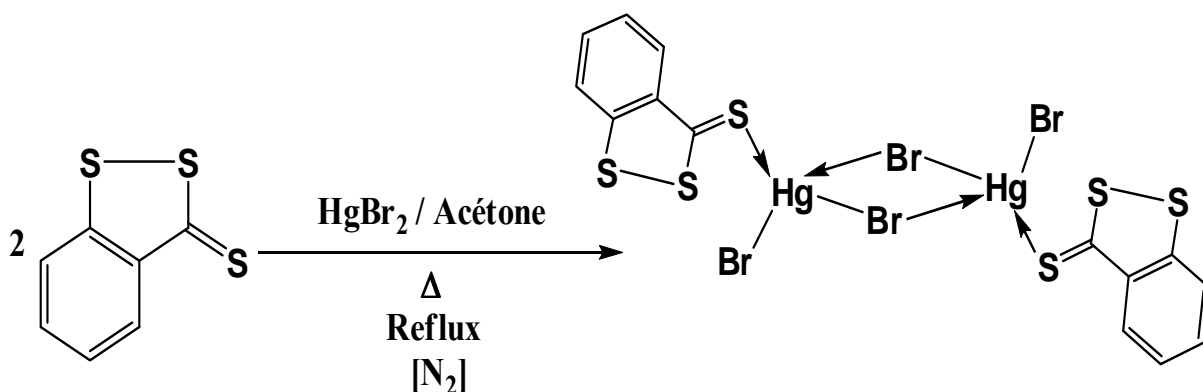


Figure-17-: préparation de Trans di- $\mu$ -bromo bis(bromo(4,5-benzo -1,2 dithiole-3 thione)) mercure(II)

## IV.2. Etude spectroscopique :

### IV.2.1. Etude par spectroscopie infrarouge :

La bande forte d'absorption à  $998.1\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison C=S dans le complexe cette dernière est  $1011.40\text{ cm}^{-1}$  dans le ligand libre ce déplacement vers les petites valeurs de vibrations explique une diminution de l'ordre de liaison thione (C=S) suite à la coordination par l'intermédiaire du soufre de la fonction thione C=S, la présence de la bande  $322.1\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Hg-S de même on attribue les bandes  $1431.1$ ,  $1537.2$  et  $1580.6\text{ cm}^{-1}$  au noyau benzénique. La bande  $716.5\text{ cm}^{-1}$  caractérise la liaison C<sub>5</sub>-S au lieu de  $712\text{ cm}^{-1}$  dans le



ligand libre et la bande 960.5 cm<sup>-1</sup> caractérise aussi la liaison C<sub>3</sub>-S, cette vibration est de 893.27cm<sup>-1</sup> dans le ligand libre. Toutes les données IR expliquent une coordination du ligand dithiolethione au métal de transition Hg.

Pour essayer de confirmer les attributions des bandes de vibrations, une étude théorique a été faite sur le composé obtenu par réaction de la dithiolethione avec Hg. Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

<b>La liaison</b>	<b>vibrations calculées théoriquement cm<sup>-1</sup></b>	<b>Vibration théorique (dithiolethione) cm<sup>-1</sup></b>	<b>vibrations (spectre) cm<sup>-1</sup></b>
<b>Hg-Br terminal</b>	<b>272.25, 281.76</b>	/	/
<b>Hg-Br ponté</b>	<b>157.58, 188.71, 204.65, 223.58</b>	/	/
<b>S-S</b>	<b>237.64, 318.94</b>	<b>497.66</b>	<b>339.4</b>
<b>C3-S</b>	<b>905.01, 915.62</b>	<b>890.51</b>	<b>960.5</b>
<b>C3-C4</b>	<b>1304.73, 1308.49</b>	<b>1318.44</b>	<b>1298.0, 1338.5</b>
<b>C5-S</b>	<b>699.66, 704.67</b>	<b>709.30</b>	<b>716.5</b>
<b>C=S</b>	<b>934.55, 942.82</b>	<b>1011.52</b>	<b>998.1</b>
<b>S-Hg</b>	<b>297.14, 297.84, 330.71, 334.89</b>	/	<b>322.1</b>
<b>C=C et C-C cycle benzénique</b>	<b>1391.42, 1431.12, 1605.97, 1609.24</b>	<b>1406.13, 1452.88, 1473.10, 1583.90, 1615.61</b>	<b>1431.1, 1537.2, 1580.6</b>
<b>C-H cycle benzénique</b>	<b>766.06, 766.66, 3099.89, 3118.24, 3122.86</b>	<b>725.69, 747.72, 3092.10, 3114.67, 3142.97</b>	<b>766.7</b>

Tableau -11- :

Les vibrations de Trans di-μ-bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)) mercure(II)

Sur la base d'une étude théorique, et les structures obtenues dans un travail récent fait par nous même sur la complexation des dithiolethiones avec les chlorures et les iodures de mercure et les résultats IR FT nous proposons une structure tétraédrique déformée du type Hg<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>DTT<sub>2</sub> avec des halogènes ponteurs.

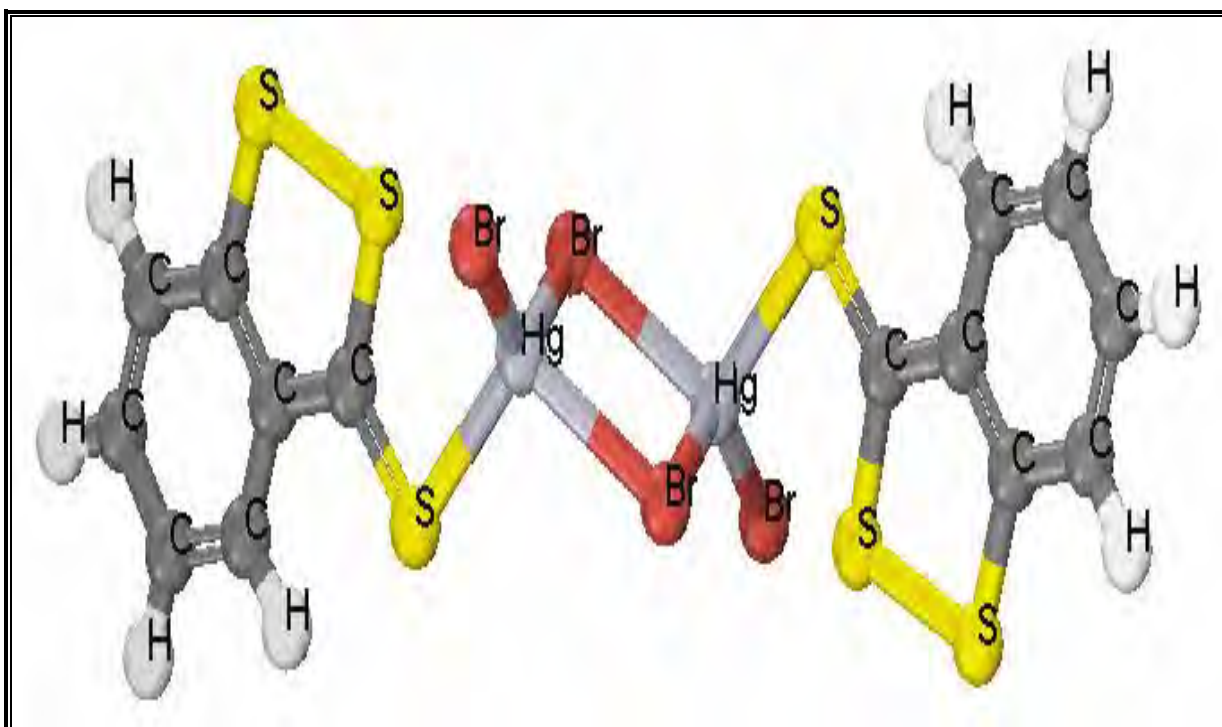
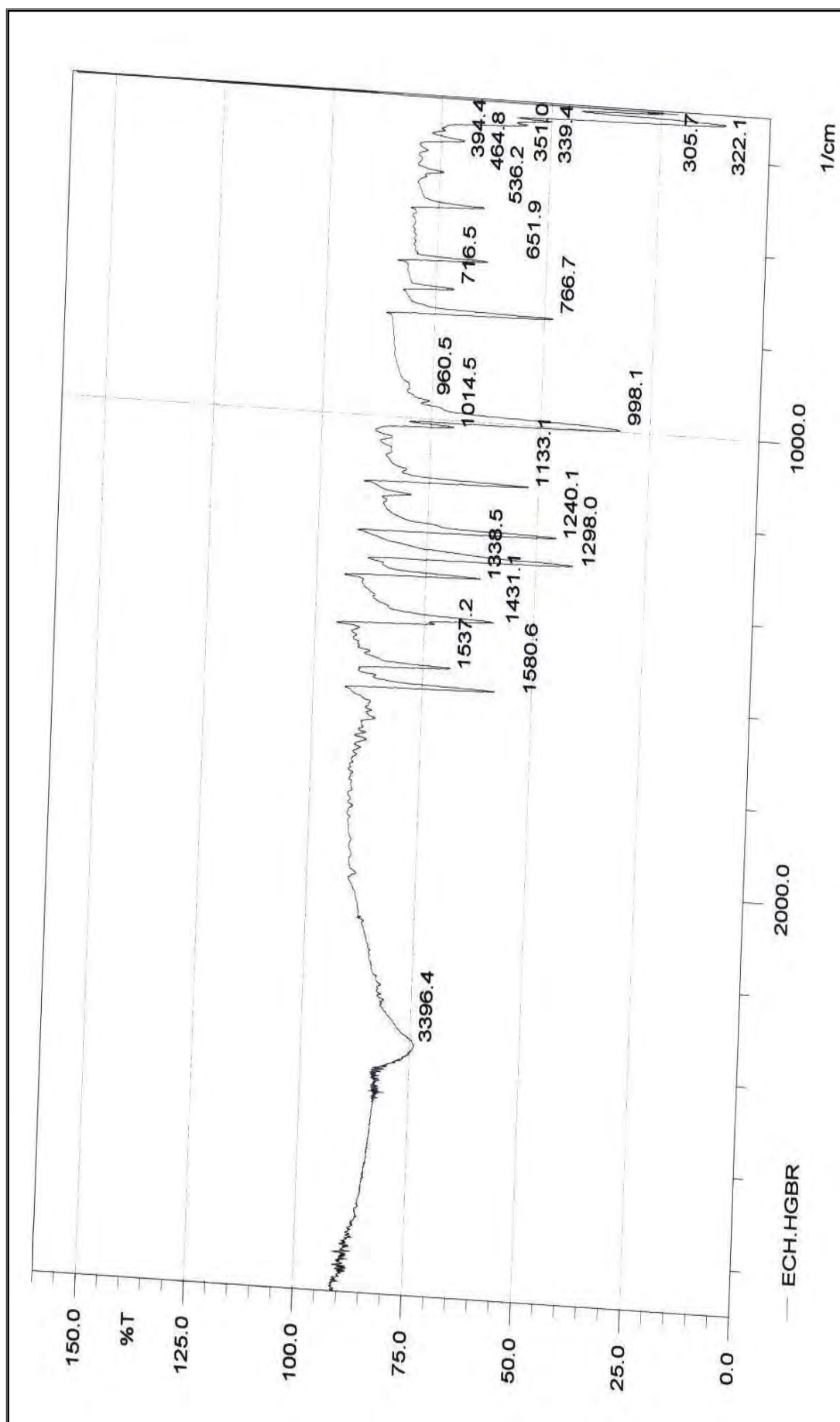


Figure-18-:

La structure de Trans di- $\mu$ -bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II) obtenue théoriquement



Spectre « 11 » : IR detrans di-μ-bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II)

Les deux complexes préparés récemment par nous même dans notre laboratoire ou le mercure dans chaque complexe est tétracoordonné avec des halogènes ponteurs.

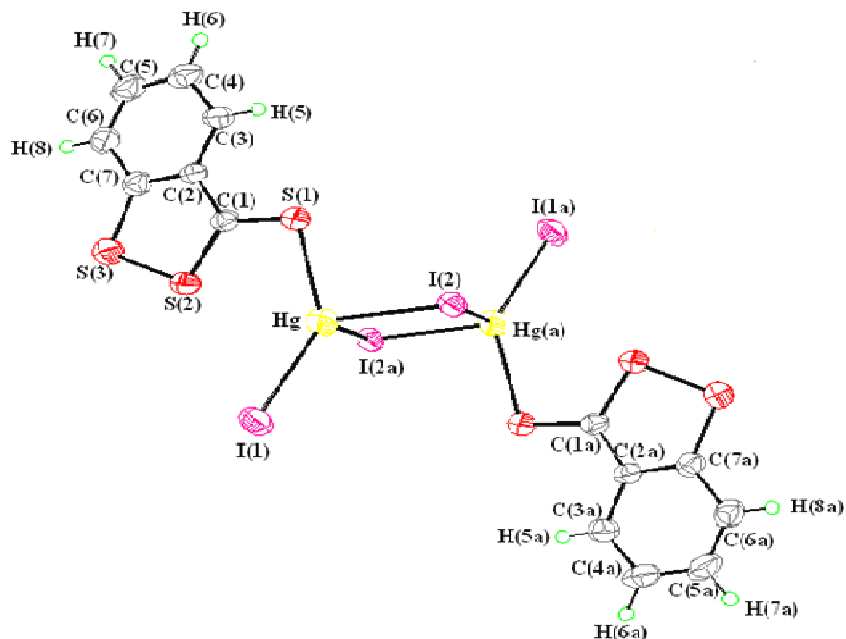


Figure-19-: Ortep du complexe

Trans di- $\mu$ -iodobis(iodo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)) mercure(II)

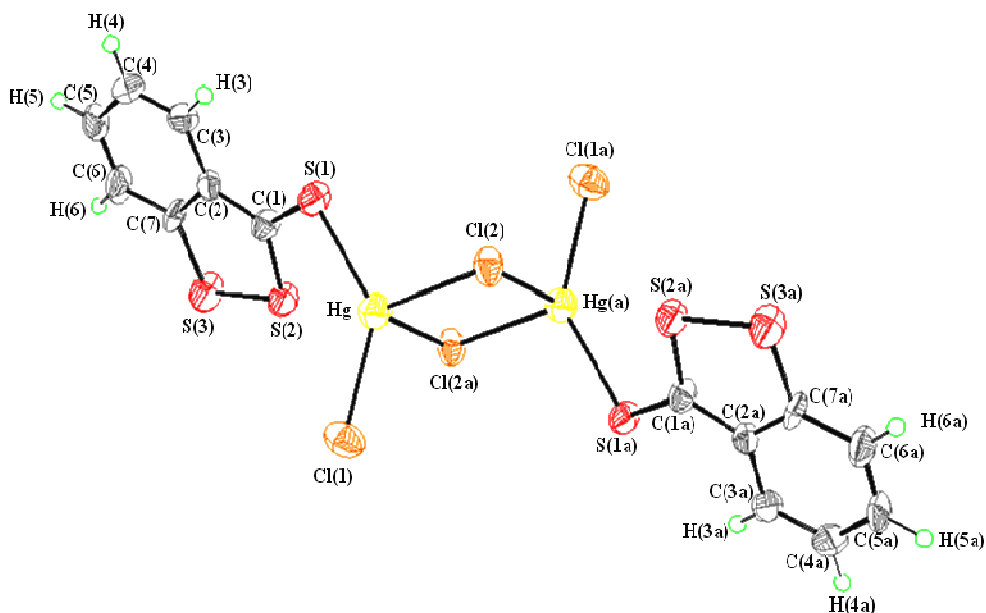


Figure-20-: Ortep du complexe

trans (di- $\mu$ -chlorobis(chloro (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)) mercure (II)

### **IV.3. Conclusion :**

Le ligand choisi, 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione coordinat à soufre donneur, « base molle » selon PEARSON réagit avec le sel HgBr<sub>2</sub> Di bromure de mercure pour donner le complexe du type M<sub>2</sub>X<sub>4</sub>L<sub>2</sub>, X=Br

Ce composé a été étudié à l'état solide. Un entourage octaédrique du métal a été proposé et confirmé par une étude théorique.

Le déplacement dans le complexe de la bande attribuée à la vibration  $\nu_{C=S}$ , concorde avec une liaison faible métal soufre de la fonction thione. Aussi l'existence des bandes caractérisants des ligands ponteurs confirme structure.

# CHAPITRE V :

*Matériels et méthodes expérimentales*

**V.1. Préparation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione :****Mode opératoire :**

A une solution de 20g d'acide 2,2'-dithiodibenzoïque dans 200 ml de xylène, on ajoute 20g de pentasulfure de phosphore (P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>). Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement, la solution est diluée avec de l'eau, puis filtré. Le résidu orangé obtenu est lavé avec de l'éthanol préalablement refroidi dans la glace, puis recristallisé dans l'heptane.

Ce ligand a été préparé avec un rendement de **60%**.

**Caractéristiques spectroscopiques :**

T<sub>fus</sub> = 95°C.

RF = 0,6

**RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CD<sub>3</sub>CN, δppm/TMS) :**

7.521-7.575 (t, 1H) ; 7.775-7.831 (t, 1H) ; 7.928-7.956 (d, 1H) ; 8.156-8.186(d,1H)

**RMN <sup>13</sup>C (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, δppm/TMS) :**

216.84 C (3) ; 152.81-140.78-132.71-128.58-126.03-124.34 C (4-9).

**IR (cm<sup>-1</sup>):** C=S: 1011.4; S-S : 516; C-H: 716.50, 752.60, 3051.49; C du cycle 1432.99, 1432.99, 1444.24, 1544.16, 1579.26.

**V.2. Préparation du 5-(méthyl-4-aniline)-4-chloro-1,2-dithiole-3-one :****Mode opératoire :**

A une suspension de 0,5g du 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one et 0,29g de bicarbonate de sodium NaHCO<sub>3</sub> dans 20ml méthanol, on ajoute 0,39g de 4-méthyl aniline.

Après 20 h d'agitation à température ambiante (voisine de 20°C), on coule 40 cm<sup>3</sup> d'eau distillée dans le mélange réactionnel, le produit insoluble est séparé par filtration et lavé 3 fois à l'eau distillée.

Par recristallisation dans l'acétate d'éthyle et recristallisation pour une deuxième fois dans le dichloro méthane on obtient le produit de point de fusion 184°C de quantité 0,45 g de produit avec un rendement de 90 %.

**Caractéristiques spectroscopiques**

**Point de fusion : 184°C.**

**RMN C<sup>13</sup> (300MHz, CDCl<sub>3</sub> ; δPPM/TMS) :** 181.55, 163.3, 138.43, 133.44, 130.71, 124.67, 97.07, 21.14.

**RMN H<sup>1</sup> (300MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O ; δPPM/TMS) :** 7.33 (S.1H) ; 7.25 (m.4H, Ph) ; 2.35(S.3H).

### V.3. Préparation de tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain(IV) :

#### Mode opératoire :

On ajoute 0.001 mole de  $\text{SnCl}_4$  (0.261g) dans 20 ml de tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ), à 0.001 mole de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione (0.184g) dans 20 ml du même solvant 0.001 mol le mélange est chauffé à reflux pendant 45 min avec agitation, il se forme immédiatement un précipité jaune.

Après filtration et lavage avec  $\text{CCl}_4$  (tétrachlorure de carbone), on obtient avec un bon rendement une poudre de couleur jaune stable à l'air, présente une grande solubilité dans les solvants polaires protiques ce que montre que le composé est polarisé.

#### Caractéristiques spectroscopiques :

$T_f = 170^\circ\text{C}$

#### RMN $^1\text{H}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta\text{ppm/TMS}$ ) :

7.442-7.496 (t, 1H); 7.663-7.753831 (t, 1H) ; 7.716-7.732(d,1H) ; 8.217-8.244(d,1H)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): S-S: 487.23; C=S: 1004.84; C-H: 760.75, 1025.50, 3073.05; C du cycle benzénique: 1166.37, 1431.65, 1442.38, 1577.20, 1612.78

#### Composition centésimale :

Sn = 18.85 %, Cl = 22.42 %, S = 30.60 %, C = 26.65 %, H = 01.30%.

### V.4. Préparation de dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cobalt (II) :

#### Mode opératoire :

Dans 20 ml acétone, on met 0.001 mole de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.238g), on lui ajoute 0.001mole de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione (0.184g) dans 20 ml du même solvant, le mélange est chauffé au reflux sous agitation pendant 40 min.

L'évaporation lente du solvant donne un mélange de cristaux orangés et roses.

#### Caractéristiques spectroscopiques :

#### RMN $^1\text{H}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta\text{ppm/TMS}$ ) :

7.551 (t, 1H); 7.807 (t, 1H); 7.937(d,1H); 8.154(d,1H)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): S-Co: 225, 381; S-S: 484; C=S: 1011.9; C-H: 752.2; C cycle benzénique 1431.1, 1545.8, 1581.5.

#### Composition centésimale :

Co = 11.74 %, Cl = 14.20 %, S = 38.58 %, C = 33.65 %, H = 01.62 %.



**V.5. Préparation de iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cuivre(I):****Mode opératoire :**

Dans 10 ml acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), on met 0.001 mol de  $\text{CuI}$  (0.194g), à laquelle on ajoute 0.001 mol de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione (0.184g) dans 10 ml du même solvant acétonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), le mélange réactionnel est chauffé et agité au reflux pendant 40 min, il se forme immédiatement un précipité noir.

Après filtration et lavage avec  $\text{CH}_3\text{CN}$  (acétonitrile), on obtient une poudre de couleur noir stable à l'air, peu soluble dans les solvants non polaires aprotiques et insoluble dans les solvants polaire protique.

**Caractéristiques spectroscopiques :****RMN  $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta\text{ppm/TMS}$ ) :**

7.526-7.576 (t, 1H); 7.781-7.835 (t,1H) ; 7.940-7.967(d,1H) ; 8.153-8.180(d,1H)

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** C=S: 1009.45; S-S: 911.44, 924.15; C-H: 755.45, 3066.75 ; C du cycle benzénique: 1429.64, 1444.52, 1541.24, 1576.68, 1615.02

**Composition centésimale:**

Cu =11.36%, I = 23.24 %, S = 34.41 %, C = 30.58 %, H = 01.43 %

**V.6. di- $\mu$ -bromo bis(bromo(4,5-benzo -1,2-dithiole-3-thione))mercure(II) :****Mode opératoire :**

Dans un ballon bicole on introduit 0.184 g (0.001mole) de la 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec 15 ml d'acétone on maintient l'agitation, après dissolution complète de la dithiolethione on ajoute 0.360g (0.001mole) de  $\text{HgBr}_2$  anhydre dissout dans 20 ml d'acétone. On a constaté la formation d'un précipité jaune après le mélange des deux réactifs, l'agitation est maintenue pendant 24 jours. Le mélange réactionnel est filtré, le résidu est lavé avec l'éther de pétrole. L'évaporation lente du solvant donne une poudre jaune orangée.

Plusieurs essais de recristallisation dans THF puis dans dichloromethane pour avoir des monocristaux convenables pour une étude cristallographique.

**Caractéristiques spectroscopiques :**

$T_f = 230^\circ\text{C}$ .

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):** S-Hg: 322.1; S-S: 339.4; C-H: 766.7; C cycle benzénique: 1431.1, 1537.2 et 1580.6.

## V.7. Les techniques expérimentales :

Au cours de notre travail, les techniques suivantes ont été utilisées lors de la synthèse ou pour caractériser les produits préparés.

### V.7.1. POINT DE FUSION :

Les températures de fusion ont été déterminées à l'aide d'un microscope à platine chauffante (REICHERT), et à l'aide d'un banc chauffant de KOFLER.

### V.7.2. CHROMATOGRAPHIE :

Le suivi des réactions a été réalisé par les CCM. Ces analyses chromatographiques ont été effectuées sur plaques de gel de silice (MERCH 60 F254 de 0.2 mm d'épaisseur. Sur support d'aluminium.

### V.7.3. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformateur de Fourier NICOLET 205 et BRUKER. Les échantillons ont été examinés dans l'état solide (poudres) sous forme de pastilles.

### V.7.4. SPECTROSCOPIE RMN $H^1$ ET $C^{13}$ :

Les spectres RMN  $H^1$  et  $C^{13}$  ont été enregistrés à l'aide de BRUKER 300 MHz

### V.7.5. LOGICIELS :

Mestrec, Chem draw, accelrys (MS Modling), les logiciels bureautique, fullprof.

### V.7.6. RAYON X ET ANALYSES ELEMENTAIRES :

L'enregistrement de spectre RX poudre a été réalisé à l'aide du diffractomètre D500 SIEMENS.

Les analyses élémentaires ont été faites au laboratoire de chimie à (ENSCR) RENNES France.

## Conclusion générale :

Notre mémoire rassemble les résultats de notre travail consacré à la synthèse des ligands soufrés et azotés, ensuite la complexation de ces ligands par les cations des métaux de transitions classés comme cations durs, mous, et intermédiaires.

Ces résultats sont présentés dans deux parties.

La première partie traite un rappel bibliographique sur les complexes organométalliques.

La deuxième partie porte sur la discussion des résultats de la synthèse.

Ces deux parties ne sont pas indépendantes.

Dans le premier chapitre nous nous sommes intéressés à une introduction générale sur les complexes organométalliques, leurs préparations, nomenclatures, types des complexes, stabilités ainsi que leurs utilisations dans plusieurs domaines.

Dans le deuxième chapitre nous décrivons les ligands soufrés du type dithiolethione et à leurs préparations et applications dans le domaine pharmaceutique et industrielles.

La deuxième partie est partagée en quatre chapitres, dans le premier chapitre nous décrivons deux méthodes de préparation des dithiolethiones et leurs identifications par les différentes méthodes spectroscopiques IR, RMN, RX.

Le deuxième chapitre porte sur les réactions de complexation des 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le chlorure d'étain (IV), le complexe obtenu tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) de couleur jaune orangé a été identifié par les différentes méthodes spectroscopiques, IR, RMN, compositions centésimale. Pour compléter l'identification du composé, une étude théorique a été faite sur le même composé, les résultats des vibrations IR (spectre) et celle donnée théoriquement sont identiques.

Tous les résultats d'analyses sont en accord avec une structure octaédrique du complexe obtenu ( $MX_4L_2$ ). Le complexe possède des propriétés électriques qu'on peut le classer dans la gamme des semi-conducteurs.

Le troisième chapitre est consacré à une autre catégorie de cations qui sont les cations intermédiaires. Ou le chlorure de cobalt et l'iodure de cuivre réagissent avec les ligands dithiolethiones, le résultat obtenu montrent que les composés iodo bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cuivre(I) et dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II) ont une structure trigonale pour le cuivre ( $MXL_2$ ) et tétraédrique pour le cobalt ( $MX_2L_2$ ).

Le quatrième chapitre est réservé pour la complexation de 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione avec le  $HgBr_2$ , le complexe obtenu est de type ( $M_2X_4L_2$ ). En plus, un cinquième chapitre pour les méthodes expérimentales, et la préparation des différents ligands et aux complexes.

# *Bibliographie*

- [1] H. Ivring, R.J.P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953**,3192-3210
- [2] S. Arhaland, J. Chatt, N.R. Davies *Quart Rev. Chem. Soc.* **1958**,12,265-267
- [3] R.G. Pearson, *J. Am Chem Soc.* **1963**,85,3533-3539
- [4] A) E.W. Adel e B.C. Crosse, *Organomet. Chem. Rev.*, 2(1967)443.  
B) L. Marko and B. M. Monostory, « Complexes with sulfur containing ligands », dans E. A K. Van Gustaf, F. W. Grevels and J. Fischer, « the organic of Iron » Academic press, New York, vol2 (**1981**) 283.
- [5] M.S. Levi, R.F. Borne, J.S. Williamson, *Curr. Med. Chem.* **8** (**2001**) 1349.
- [6] D.D. Morrison, D.P. Thomson, D.R. Semeyne et J.L. Bennett, *Biochem.Pharmacol.*, 36 (**1987**) 1169.
- [7] J. Marck, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, 4ème edition, (1991).
- [8] W. C. Zeise, *Pogg. Ann.*, (**1827**), 9, 632.
- [9] J. A. Wenderlch and D. P. Millor, *Acta Cristallogr.*, (**1954**), 7, 130.
- [10] J. A. J. Jarvis, B. T. K. Kilbourn and P. G. Owston, *Acta Cristallogr.*, (**1971**), 27b, 366.
- [11] A.W. Parkins, Poller, R.C. *An Introduction to Organometallic Chemistry*; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (**1986**); 21, 36, 63, 75, 104.
- [12] T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature*, (**1951**), 168, 1039.
- [13] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (**1952**), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (**1983**), 60, 185.
- [14] G.Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem Soc.* (**1952**), 74, 2125.
- [15] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* (**1952**), 7, 377.
- [16] J. D. Dunitz, *Origins Life and Evolution of the Biosphere* (**1997**), 27, 421. See also "Forty Years of Ferrocene": J. D. Dunitz in *Organic Chemistry: Its Language and Its State of the Art* (Ed.: M. V. Kisakurek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, (**1993**), 9.
- [17] L. E. Orgel, J. D. Dunitz, *Nature* (**1953**), 171, 121.
- [18] The felicitous coining of the name "ferrocene" is due to Mark Whiting and occurs in the second Harvard paper, R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* (**1952**), 74, 3458
- [19] Prof. J.-C. Bünzli, *Chimie de coordination*, *Chimie de coordination-2005/6* Ch.1
- [20] Prof. Franzpeter Emmenegger, *Les réactions de transfert de ligands*, Université de Fribourg Département de Chimie.

- [21] Rex Munday, Yuesheng Zhang, Christine M. Munday, Jun Li. *Chemico-Biological Interactions* 160 (2006) 115–122.
- [22] B.D.Roebuck, Thomas J.Curphey, Yuan Li, Karen J.Baumgartner, Sridevi Bodreddigari, Jian Yan, Stephen J.Gange, Thomas W.Kensler and Thomas R.Sutter, Evaluation of the cancer chemopreventive potency of dithiolethione analogs of Oltipraz. *Carcinogenesis* vol.24 no.12 pp.1919±1928, 2003
- [23] Yuesheng Zhang, and Gary B. Gordon, A strategy for cancer prevention: Stimulation of the Nrf2-ARE signaling pathway. *Mol Cancer Ther* 2004;3(7):885–93.
- [24] Sylvain Gargadennec, Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgot, Raimund Mannhold, and Roelof F. Rekker, log P Estimation of 1,2-Dithiole-3-thiones and 1,2-Dithiole-3-ones: A Comparison of Experimental and Calculative Approaches, *Pharmaceutical Research*, Vol. 22, No. 6, June 2005. DOI: 10.1007/s11095-005-45823.
- [25] GILLES DOLLO, PASCAL LE CORRE, MARYLENE CHOLLET, FRANCOIS CHEVANNE, MARCEL BERTAULT, JEAN-LOUIS BURGOT, AND ROGER LE VERGE. Improvement in Solubility and Dissolution Rate of 1,2-Dithiole-3-thiones upon Complexation with  $\beta$ -Cyclodextrin and Its Hydroxypropyl and Sulfobutyl Ether-7 Derivatives. *Journal of Pharmaceutical Sciences* / 889. Vol. 88, No. 9, September 1999.
- [26] PHILIPPE BOUDEVILLE, MERIEM BONA, AND JEAN-LOUIS BURGOT, Correlations between n-Octanol/Water Partition Coefficients and RP-HPLC Capacity Factors of 1,2-Dithiole-3-thiones and 1,2-Dithiol-3-ones. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 85, No. 9, September 1996
- [27] Yanning Cao, Hanhui Zhang, Yiji Lin, Changcang Huang, Yiping Chen, Fengli Zhang, Jianshan Chen, One-pot synthesis, structure, theoretical study and vibrational spectroscopy of 5-amino-4-cyano-3H-1,2-dithiole-3-thione. *Journal of Molecular Structure* 888 (2008) 354–359.
- [28] Ling Li, Giuseppe Rossoni, Anna Sparatore, Lin Chiou Lee, Piero Del Soldato, Philip Keith Moore, Anti-inflammatory and gastrointestinal effects of a novel diclofenac derivative. *Free Radical Biology and Medicine* 42 (2007) 706–719.
- [29] Shannon D. Zanatta, David T. Manallack, Bevyn Jarrott, Spencer J. Williams, Synthesis and evaluation of dithiolethiones as novel cyclooxygenase inhibitors. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 19 (2009) 459–461.
- [30] Mohamed Nadir Bouchrit, *livre de chimie tableau périodique* (2005).

- [28] Ling Li, Giuseppe Rossoni, Anna Sparatore, Lin Chiou Lee, Piero Del Soldato, Philip Keith Moore. Anti-inflammatory and gastrointestinal effects of a novel diclofenac derivative. *Free Radical Biology and Medicine* 42 (2007) 706–719
- [31] K. C. Nelson, J. L. Carlson, M. L. Newman, P. Sternberg Jr, D. P. Jones, T. J. Kavanagh, D. Diaz, J. Cai, and M. Wu. Effect of Dietary Inducer Dimethylfumurate on Glutathione in Cultured Human Retinal Pigment Epithelial Cells *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, August 1, 1999; 40(9): 1927 - 1935.
- [32] HJ Prochaska, WG Bornmann, P Baron and B Polsky. Inhibition of human immunodeficiency virus type 1 replication by 7- methyl-6,8- bis(methylthio)pyrrolo [1,2a] pyrazine, an in vivo metabolite of Oltipraz. Volume 48, Issue 1, pp. 15-20, 07/01/1995.
- [33] Surendra J. Chavan, William G. Bornmann, Charles Flexner, and Hans J. Prochaska. Inactivation of Human Immunodeficiency Virus Type 1 Reverse Transcriptase by Oltipraz: Evidence for the Formation of a Stable Adduct1. *ARCHIVES OF BIOCHEMISTRY AND BIOPHYSICS*. Vol. 324, No. 1, December 1, pp. 143–152, 1995.
- [34] H. J. Prochaska, Y. Yek, P. Baron and B. Polsky, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1993, 90, 3953.
- [35] Prochaska, H. J.; Fernandes, C. L.; Pantoja, R. M.; Chavan, S. J. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 1996, 221, 548.
- [36] Keon Wook Kang, Yoon Gyoon Kim, Choon Won Kim, and Sang Geon Kim, The Anti-Fibrogenic Effect of a Pharmaceutical Composition of [5-(2-Pyrazinyl)-4-methyl-1,2-dithiol-3-thione] (Oltipraz) and Dimethyl-4,4'-dimethoxy-5,6,5',6' dimethylene dioxybiphenyl- 2,2'-dicarboxylate (DDB), *Arch Pharm Res* Vol 25, No 5, 655-663, 2002.
- [37] Keon Wook Kang, Sung Hee Choi, Jong Ryul Ha ,Choon Won Kim, Sang Geon Kim, Inhibition of dimethylnitrosamine-induced liver fibrosis by [5-(2-pyrazinyl)-4-methyl-1,2-dithiol-3-thione] (oltipraz) in rats: suppression of transforming growth factor- $\beta$ 1 and tumor necrosis factor- $\alpha$  expression, *Chemico-Biological Interactions* 139 (2002) 61–77
- [38] Lynnette R Ferguson , Silvio De Flora, Multiple drug resistance, antimutagenesis and anticarcinogenesis. *Mutation Research* 591 (2005) 24–33.
- [39] Jia-Sheng Wang, Xinnan Shen, Xia He, Yuan-Rong Zhu, Bao-Chu Zhang, Jin-Bing Wang, Geng-Sun Qian, Shuang-Yuan Kuang, Audrey Zarba, Patricia A. Egner, Lisa P. Jacobson, Alvaro Munoz, Kathy J. Helzlsouer, John D. Groopman, Thomas W. Kensler, Protective Alterations in Phase 1 and 2 Metabolism of Aflatoxin B1 by Oltipraz in Residents of Qidong. People's Republic of China. *Journal of the National Cancer Institute*, Vol. 91, No. 4, February 17, 1999.

- [40] Asok R. Karuri, Yong Huang, Sridevi Bodreddigari, Carrie Hayes Sutter, Bill D. Roebuck, Thomas W. Kensler, and Thomas R. Sutter. *THE JOURNAL OF PHARMACOLOGY AND EXPERIMENTAL THERAPEUTICS*, JPET 317:61–67, **2006**.
- [41] B.D. Roebuck, Thomas J. Curphey, Yuan Li, Karen J. Baumgartner, Sridevi Bodreddigari, Jian Yan, Stephen J. Gange, Thomas W. Kensler and Thomas R. Sutter, Evaluation of the cancer chemopreventive potency of dithiolethione analogs of Oltipraz. *Carcinogenesis* vol.24 no.12 pp.1919±1928, **2003**.
- [42] Gary J. Kelloff, Charles W. Boone, James A. Crowell, Vernon E. Steele, Ronald Lubet, and Caroline C. Sigman, *Chemopreventive Drug Development: Perspectives and Progress*, Vol. 3, 85-98, January/February **1994**.
- [43] DIANA J. AUYEUNG, FAY K. KESSLER, and JOSEPH K. RITTER, *The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics*, *Mol Pharmacol* 63:119–127, **2003**.
- [44] Tadao Kakizoe, *Chemoprevention of Cancer – Focusing on Clinical Trials*, *Jpn J Clin Oncol* **2003**;33(9)421–442.
- [45] Beatrice Pool-Zobel, Selvaraju Veeriah, Frank-D. Bohmer, *Modulation of xenobiotic metabolising enzymes by anticarcinogens—focus on glutathione S-transferases and their role as targets of dietary chemoprevention in colorectal carcinogenesis*. *Mutation Research* 591 (2005) 74–92.
- [46] Xiang Yu, Thomas Kensler, Nrf2 as a target for cancer chemoprevention. *Mutation Research* 591 (2005) 93–102.
- [47] Yuesheng Zhang, and Gary B. Gordon, *A strategy for cancer prevention: Stimulation of the Nrf2-ARE signaling pathway*. *Mol Cancer Ther* **2004**;3(7):885–93.
- [48] Michael J. Kelley, Elizabeth M. Glaser, James E. Herndon II, Frank Becker, Rajesh Bhagat, Yu-Jing Zhang, Regina M. Santella, Steven G. Carmella, Stephen S. Hecht, Lilia Gallot, Lawrence Schilder, James A. Crowell, Marjorie Perloff, Rodney J. Folz, and Raymond C. Bergan, *Safety and Efficacy of Weekly Oral Oltipraz in Chronic Smokers*. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* **2005**;14(4):892–9.
- [49] E. Christine Pietsch, Jefferson Y. Chan, Frank M. Torti, and Suzy V. Torti, *Nrf2 Mediates the Induction of Ferritin H in Response to Xenobiotics and Cancer Chemopreventive Dithiolethiones*. *THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY* Vol. 278, No. 4, Issue of January 24, pp. 2361–2369, **2003**.
- [50] Murugesan Velayutham, Rajendr B. Muthukumaran, Joe Z. Sostaric, John McCracken, James C. Fishbein, Jay L. Zweier, *Interactions of the major metabolite of the cancer*



chemopreventive drug oltipraz with cytochrome c: A novel pathway for cancer chemoprevention. *Free Radical Biology and Medicine* 43 (2007) 1076–108.

[51] Mi-Kyoung Kwak, Ken Itoh, Masayuki Yamamoto, Thomas R. Sutter and Thomas W. Kensler, Role of Transcription Factor Nrf2 in the Induction of Hepatic Phase 2 and Antioxidative Enzymes in vivo by the Cancer Chemoprotective Agent, 3H-1, 2-Dithiole-3-thione. *Molecular Medicine* 7(2): 135–145, 2001.

[52] Maxuitenko YY, Curphey TJ, Kensler TW, and Roebuck BD. Protection against aflatoxin B1-induced hepatic toxicity as short-term screen of cancer chemopreventive dithiolethiones. *Fundam Appl Toxicol* 32: 250–259, 1996.

[53] Myong Suk Ko, Seung Jin Lee, Jin Wan Kim, Jee Woong Lim, and Sang Geon Kim, DIFFERENTIAL EFFECTS OF THE OXIDIZED METABOLITES OF OLTIPRAZ ON THE ACTIVATION OF CCAAT/ENHANCER BINDING PROTEIN- $\beta$  AND NF-E2-RELATED FACTOR-2 FOR GSTA2 GENE INDUCTION. *DMD* 34:1353–1360, 2006.

[54] C. W. Nho and P. J. O'Dwyer. NF-KB activation by the chemopreventive dithiolethione oltipraz is exerted through stimulation of MEKK3 signaling. *J. Biol. Chem.* 279(25):26019Y26027 (2004).

[55] YULIA Y. MAXUITENKO, THOMAS J. CURPHEY, THOMAS W. KENSLER, AND B. D. ROEBUCK, Protection against Aflatoxin B<sub>1</sub>-Induced Hepatic Toxicity as a Short-Term Screen of Cancer Chemopreventive Dithiolethiones1. *FUNDAMENTAL AND APPLIED TOXICOLOGY* 32, 250-259 (1996), ARTICLE NO. 0128.

[56] Eun Ju Bae, Yoon Mee Yang, Jin Wan Kim, and Sang Geon Kim, Identification of a Novel Class of Dithiolethiones That Prevent Hepatic Insulin Resistance via the Adenosine Monophosphate–Activated Protein Kinase–p70 Ribosomal S6 Kinase-1 Pathway. *HEPATOLOGY* 2007;46:730-739.

[57] YULIA Y. MAXUITENKO, THOMAS J. CURPHEY, THOMAS W. KENSLER, AND B. D. ROEBUCK, Protection against Aflatoxin B<sub>1</sub>-Induced Hepatic Toxicity as a Short-Term Screen of Cancer Chemopreventive Dithiolethiones1, *FUNDAMENTAL AND APPLIED TOXICOLOGY* 32, 250-259 (1996), ARTICLE NO. 0128

[58] Alberto Izzotti, Maria Bagnasco, Cristina Cartiglia, Mariagrazia Longobardi, Anna Camoirano, Elena Tampa, Ronald A. Lubet, Silvio De Flora, Modulation of multigene expression and proteome profiles by chemopreventive agents. *Mutation Research* 591 (2005) 212–223.

[59] Yuesheng Zhang, and Gary B. Gordon, A strategy for cancer prevention: Stimulation of the Nrf2-ARE signaling pathway. *Mol Cancer Ther* 2004; 3(7):885–93.

- [60] Michael J. Kelley, Elizabeth M. Glaser, James E. Herndon II, Frank Becker, Rajesh Bhagat, Yu-Jing Zhang, Regina M. Santella, Steven G. Carmella, Stephen S. Hecht, Lilia Gallot, Lawrence Schilder, James A. Crowell, Marjorie Perloff, Rodney J. Folz, and Raymond C. Bergan, Safety and Efficacy of Weekly Oral Oltipraz in Chronic Smokers. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev* **2005**;14(4):892–9.
- [61] Ryan R. Konwinski, Ramsi Haddadb, Jamie A. Chun, Sarah Klenow, Sandra C. Larson, Brian B. Haab, Laura Lowe Furge, Oltipraz, 3H-1,2-dithiole-3-thione, and sulforaphane induce overlapping and protective antioxidant responses in murine microglial cells. *Toxicology Letters* 153 (2004) 343–355.
- [62] HSusler, R., and Ritschard, J. (1979). Clinical study with a sialagogue drug (Sulfarlem S 25 = TTPT) in the treatment of xerostomia. *Schweiz, Rundsch. Med. (Prax.)* 68, 1063-1068.
- [63] Khanna, S., C. K. Sen, S. Roy, M. O. Christen, and L. Packer. 1998. Protective effects of anethole dithiolethione against oxidative stress-induced cytotoxicity in human Jurkat T cells. *Biochem. Pharmacol.* 56:61–69.
- [64] R. C. Winterhalder, F. R. Hirsch, G. K. Kotantoulas, W. A. Franklin & P. A. Bunn Jr, Chemoprevention of lung cancer—from biology to clinical reality. *Annals of Oncology* 15: 185-196.2004.
- [65] Yuesheng Zhang, and Gary B. Gordon, A strategy for cancer prevention: Stimulation of the Nrf2-ARE signaling pathway, *Mol Cancer Ther* **2004**;3(7):885–93.
- [66] S. Lam, C. Macaulay, J.C. Leriche, Y. Dyachkova, A. Coldman, M. Guillaud, E. Hawk, M.O. Christen, A.F. Gadzar, *J. Nat. Cancer Inst.* 94 (2002) 1001.
- [67] S. Lam, C. Macaulay, J.C. Leriche, Y. Dyachkova, A. Coldman, M. Guillaud, E. Hawk, M.O. Christen, A.F. Gadzar, *PCT Int. Appl.* (2003), WO 2003068219.
- [68] E. Christine Pietsch, Jefferson Y. Chan, Frank M. Torti, and Suzy V. Torti, Nrf2 Mediates the Induction of Ferritin H in Response to Xenobiotics and Cancer Chemopreventive Dithiolethiones, *THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY* Vol. 278, No. 4. Issue of January 24, pp. 2361–2369, **2003**.
- [69] Kensler, T.W., Groopman, J.D., Sutter, T.R., Curphey, T.J., Roebuck, B.D., **1999**. Development of cancer chemopreventive agents: oltipraz as a paradigm. *Chem. Res. Toxicol.* 12, 113–126.
- [70] Sarala Manandhar, Jeong-Min Cho, Jung-Ae Kim, Thomas W. Kensler, Mi-Kyoung Kwak, Induction of Nrf2-regulated genes by 3H-1, 2-dithiole-3-thione through the ERK signaling pathway in murine keratinocytes. *European Journal of Pharmacology* 577 (2007) 17–27.

- [71] Zhenquan Jia, Hong Zhu, Michael A. Trush, Hara P. Misra, Yunbo Li, Generation of superoxide from reaction of 3H-1,2-dithiole-3-thione with thiols: implications for dithiolethione chemoprotection. *Mol Cell Biochem* (2008) 307:185–191.
- [72] G. Andringa, C.A.M. Jongenelen, L. Halfhide, B. Drukarch, The thiol antioxidant 1,2-dithiole-3-thione stimulates the expression of heat shock protein 70 in dopaminergic PC12 cells. *Neuroscience Letters* 416 (2007) 76–81.
- [73] Ryan R. Konwinski, Ramsi Haddadb, Jamie A. Chun, Sarah Klenow, Sandra C. Larson, Brian B. Haab, Laura Lowe Furge, Oltipraz, 3H-1,2-dithiole-3-thione, and sulforaphane induce overlapping and protective antioxidant responses in murine microglial cells. *Toxicology Letters* 153 (2004) 343–355.
- [74] Hyun-Min Park, Jeong-Min Cho, Hyang-Rim Lee, Gi-seoung Shim, Mi-Kyoung Kwak, Renal protection by 3H-1,2-dithiole-3-thione against cisplatin through the Nrf2-antioxidant pathway. *biochemical pharmacology* 76 ( 2008 ) 597– 607.
- [75] Zhenquan Jia , Bhaba R. Misra, Hong Zhu, Yunbo Li, Hara P. Misra, Upregulation of cellular glutathione by 3H-1,2-dithiole-3-thione as a possible treatment strategy for protecting against acrolein-induced neurocytotoxicity, *NeuroToxicology* 30 (2009) 1–9.
- [76] Xin He, Anne McElwee Reeve, Umesh R. Desai, Glen E.Kellogg, and Kevin A. Reynolds, *ANTIMICROBIAL AGENTS AND CHEMOTHERAPY*, Aug. 2004, p. 3093–3102}
- [77] Pedersen, B. S.; Lawesson, S. O. *Tetrahedron* 1978, 35, 2433–2437.
- [78] Thomas J. Curphey, A superior procedure for the conversion of 3-oxoesters to 3H-1,2-dithiole-3-thiones. *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 9963–9966.
- [79] H.PELSTER and E.MUCHBAUER – Brevet allemand n° 1 – 181 -205 (C.A . 1965, 62, 6398c).
- [80] Y.MOLLIER, F.TERRIER and N.LOZAC'H – *Bull.soc.chim.*, 1964, p. 1778
- [81] D.FESTAL, D.COULIBALLY, R.PINEL, C.ANDRIEU and Y.MOLLIER – *Bull.Soc.chim.*, 1970, p. 2943
- [82] R.J.S.BEER, D.CARTWRIGHT, R.J.GAIT, R.A.W.JOHNSTONE and S.D.WARD – *Chem.Comm.*, 1968? P. 68.
- [83] Pradeep Mathur, Vidya D. Avasare, Abhijit K. Ghosh, Shaikh M. Mobin, Formation of 5-phenyl-1,2-dithiole-3-thione from molybdenum dithiopropiolato complexes. *Journal of Organometallic Chemistry* 689 (2004) 1325–1327.
- [84] P. Mathur, A.K. Ghosh, S. Mukhopadhyay, C. Srinivasu, S.M.Mobin, *J. Organomet. Chem.* 678 (2003) 142.

- [85] Thomas J. Curphey, and Adam H. Libby, Dianions of 3-oxodithioic acids: preparation and conversion to 3H-1,2-dithiole-3 –thiones. *Tetrahedron Letters* 41 (2000) 6977±6980.
- [86] Vadim M. Timoshenko, Jean-Philippe Bouillon, Yuriy G. Shermolovich and Charles Portella, Fluorinated ketene dithioacetals. Part 9: Synthesis and some chemical properties of new fluorinated 3H-1,2-dithiole-3-thiones. *Tetrahedron Letters* 43 (2002) 5809–5812.
- [87] J. Rodriguez-Carvajal et T. Roisnel, Commission on powder diffrac., Inter. Union of Crystallo., Newsletter 20 (1998) 35.
- [88] A.Boultif et D. Louër, *J.Appl.Cryst.*, 37 (2004) 724-731.
- [89] A.D.Mighell, C.R.Hubbard et J.K.Stalick (1981).NBS\*AIDS80: A Fortran program for Crystallographic Data Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech.Note.1141.  
(NBS\*AIDS83 est une version améliorée de NBS\*AIDS80).
- [90] Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, 1996, 266
- [91] Rivail, J.L. *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, 1994
- [92] D. Cunningham, M.J. Frazer, J.D. Donaldson, *J. Chem. Soc. A*(1971) 2049.
- [93] A.J. Carty, T. Hinsperger, L. Mihichuk, H.D. Sharma, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2573.
- [94] P.A. Yeats, J.R. Sams, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 740.
- [95] D. Tudela, A.J. Maria, D. Cunningham, B. Timmins, *Inorg. Chim. Acta* 232 (1995) 195.
- [96] D. Tudela, M.A. Khan, J.J. Zuckerman, *Struct. Chem.* 2 (31) (1990) 239.
- [97] M. Sidibé, S. Bassene, L. Diop, B. Mahieu, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 16 (2003) 97.
- [98] A. Diassé-Sarr, C.A.K. Diop, D. De Barros, L. Diop, B. Mahieu, *J. Soc. Afr. Chim.* 14 (2002) 149.
- [99] O. Gueye, H. Qamar, L. Diop, C.A. Diop, U. Russo, *Polyhedron* 12 (1993) 1245.
- [100] M. Sidibé, H. Allouch, L. Diop, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 005e006 (1998) 131.
- [101] M. Sidibé, L. Diop, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim* 007 (1999) 33.
- [102] D. Tudela, L.M. Rodriguez-Lorenzo, N. Mendez, J.D. Tornero, *Inorg. Chim. Acta* 206 (1993) 83.
- [103] G. Griffiths, D.A. Thornton, *J. Mol. Struct.* 52 (1979) 39.
- [104] B.R. James, R.H. Morris, *Spectrochim. Acta* 34A (1978) 577.
- [105] N. LOZAC'H and O.Gamm. *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 225, 1162 (1947).
- [106] M. G. VORONKOV and F. P. TSIPER. *Z h. Anal. Khim.* 6, 331 (1951).2604  
CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY. VOL. 49, 1971
- [107] P. S. LANDIS and L. A. HAMILTON. *J. Org. Chem.* 25,1742 (1960).

- [108] B. BOTTCHER and A. L~RINGHA USA.n n. 89, 557(1947).
- [109] S. AHRAND, J. CHATT, and N. R. DAVIES. Quart.Rev. 12, 265 (1958).
- [110] M. G. VORONKOAV., S. BROUN and G. B. KARPENKO.J. Gen. Chem. U.R.S.S., 19, 1927 (1949).834 (1966).21. J. FABIA and N R. MAYER. Chem. Ind. 1962 (1966).
- [111] F.Pétillon and J.E. Guerchais and D.M.L Goodgame, J. Chem. Soc., Dalton trans., (1971) 1209.
- [112] F.Pétillon and J.E. Guerchais, Bull. Soc. Chim. Fr.,(1971) 2455
- [113] B.V. Kumar and V.M. Reddy, Indian J. Chem.: Sect. B 24B (1985), p. 1298.
- [114] J.F. Olin, [U.S. 3 (1975) 860], C.A., 82 (1975) 155907.
- [115] L. Mishra and S. Kagini, J. Indian Chem. Soc. 76 (1999), p. 500.
- [116] E.R. Gulgun, N. Altanlar, A. Akin, IlFarmaco, 51 (1996) 413; C.A., 125 (1996) 221699.
- [117] M. Tuncbilek, H. Goker, R. Ertan, R. Eryigit, E. Kendi, N. Altanlar, Arch. Pharm. (weinheim, Ger.), 330 (1997) 372.
- [118] Y. Maki, H. Kimoto, S. Fuji, H. Muramatsu, N. Hirata, K. Kamoshita, T. Yano, M. Hirano, [Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01, 135 (1989) 773 (89, 135, 773)]; C.A., 112 (1990) 7485.
- [119] W. Lunkenteimer, B. Baasner, F. Lieb, C. Erdelen, J. Hartwig, U. Wachendroff-Newmann, W. Stendel, V. Goergens, [Ger. Offen. DE 4, 237 (1994) 548]; C.A., 122 (1995) 160636.
- [120] X. Hansheng, F. Zice, L. Xiufang, S. Yaojun, Z. Baixin, Wuhan Dauxe Xuebao, Ziran Kexueban.; 71 (1990), C.A., 114 (1991) 62369.
- [121] S.E. Lazer, R.M. Matteo and J.G. Possanza, J. Med. Chem. 30 (1987), p. 726.
- [122] Z. Ejmocki, Z. Ochal, [Pol. PL 139m (1987) 912]; C.A., 109 (1988) 73428.
- [123] H.M.F. Madkour, A.A. Farag, S.Sh. Ramses and N.A. Ibrahim, Phosphorus, Sulfur Silicon 181 (2006), p. 255
- [124] D.M. Tremblay, B.G. Talbot and O. Garisse, Plant Dis. 87 (2003), p. 570.
- [125] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo and M. Bochmann, Advanced Inorganic Chemistry (Sixth ed.), Wiley, New York (1999).
- [126] M.K. Koley, S.C. Sivasubramanian, B. Varghese, P.T. Manoharan and A.P. Koley, Inorg. Chim. Acta 361 (2008), p. 1485
- [127] M. C. Baird and G. Wilkinson. J.Chem. Soc. (A).865 (1967).
- [128] D. gentric and P.Saumagne, J.Chem. Soc. (A).825 (1968).
- [129] J.Fabian and R.Mayer. Chem .Ind. 1962 (1966)
- [130] A) R. H. Holm, E. I. SOLOMON, Chem. Rev. 104 (2004) 347.

B) T. Ct Harrop, P. K. Mascharak, *Acc. Chem Res.* 37 (2004) 253

C) D. Sellmann, R. Prakash, F. W. Heinnmann, *Eur. J.Inorg. Chem* (2004)1847

[131] Jie Dai, Wei yang, Zhi Gaug leu, Qui-yu Zhin, Deing-Xian Jie *polyhedron* 23(2004) 1447-1451.

[132] R. H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2239

[133] D. T. Minkel, A. L. Saryan, D.H. Petering, *Cancer Rec.* 38 (1978) 124

[134] Jie Dai, Wei yang, Dug Zian Jie. *Polyhedron* 23(2004) 1447-1451.

[135] F.Petillon .J.E.Guerchais and D.M.L.Goodgame .J.C.S DaltonTrans.1209(1973).

# *ANNEXES*

**I. Les tableaux des vibrations calculées théoriquement :****I.1. 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione :**

<b>Fréquences / Intensité</b>	
<b>Cm<sup>-1</sup></b>	<b>/ km/mol</b>
82.7	0.62
107.8	0.83
173.3	1.03
200.2	1.37
298.2	2.80
380.2	1.35
404.5	1.10
432.9	2.87
448.1	0.84
465.1	3.73
497.7	6.71
560.7	0.21
659.9	4.34
709.3	2.12
725.7	5.93
747.7	45.53
854.1	0.36
890.5	30.46
953.5	1.13
992.2	1.39
1011.5	44.39
1035.5	3.09
1093.9	7.15
1138.2	6.36
1176.2	2.03
1292.0	28.53
1318.4	85.36
1406.1	5.84
1452.9	30.75
1473.1	31.41
1583.9	7.39
1615.5	32.69
3092.2	5.65
3114.8	1.75
3143.1	10.37
3162.9	5.66



## I.2. Tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) :

Fréquences / intensités					
cm <sup>-1</sup>	/ km/mol				
489.9	1.42	1566.3	18.45		
-20.4	0.12	494.3	2.69	1577.9	13.53
28.5	1.06	565.0	4.87	1620.4	48.30
34.5	0.46	567.3	0.35	1621.1	43.10
52.3	2.21	606.3	144.37	3101.1	0.91
61.3	0.55	639.3	5.49	3107.1	0.56
68.8	0.65	648.2	0.52	3107.8	3.48
75.8	4.35	717.7	2.04	3128.0	1.22
86.2	3.53	726.7	2.12	3128.6	1.83
94.5	1.98	748.8	0.44	3134.8	13.84
105.2	12.97	755.7	4.01	3141.2	5.10
106.8	5.33	775.3	49.13	3161.1	12.67
128.6	3.57	812.3	42.73		
138.8	2.88	880.1	60.43		
145.0	17.46	883.9	0.42		
158.9	14.02	907.9	0.82		
165.1	3.35	925.1	2.71		
173.6	5.72	982.2	84.68		
176.4	21.09	994.5	70.86		
190.0	47.75	1001.2	35.85		
193.9	18.10	1020.0	0.42		
207.0	3.72	1023.0	3.16		
223.4	28.68	1039.1	11.28		
230.2	1.18	1058.4	1.12		
286.9	12.97	1062.3	3.11		
300.4	39.95	1068.0	7.02		
324.1	62.72	1105.2	4.28		
333.1	18.13	1167.6	23.68		
335.7	63.22	1175.7	25.89		
343.5	11.25	1186.6	22.89		
366.8	70.70	1251.2	21.53		
369.4	38.03	1272.2	30.87		
381.8	3.94	1296.9	49.86		
384.8	58.82	1321.8	180.47		
410.8	44.18	1324.7	83.67		
416.1	4.90	1400.9	9.81		
421.8	5.47	1409.2	8.16		
433.2	5.50	1440.0	34.62		
451.5	11.25	1464.5	19.65		
479.8	2.23	1485.5	25.14		
481.1	20.33	1489.8	19.68		

## I.3. Dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II) :

Fréquences / intensité					
Cm <sup>-1</sup>	/ km/mol				
		556.5	0.42	1613.5	26.82
-8.4	1.37	660.4	6.89	1616.8	36.55
15.3	0.98	661.3	4.45	3094.4	1.18
25.6	0.17	706.0	47.07	3101.5	3.00
33.2	0.35	713.8	45.50	3103.6	0.09
39.7	0.30	722.8	5.13	3105.9	0.65
54.3	0.97	725.7	2.02	3114.1	1.27
57.1	0.41	735.0	18.61	3119.0	3.58
73.7	2.03	742.7	24.64	3123.0	10.32
84.8	6.73	819.3	0.10	3129.9	4.14
88.5	0.72	831.2	0.15		
97.9	3.03	910.7	0.04		
120.2	2.52	926.1	0.55		
125.9	0.78	933.7	45.54		
138.9	0.92	941.9	19.77		
152.1	2.29	947.9	0.86		
154.0	0.31	955.6	0.04		
181.7	1.20	995.8	117.76		
195.5	1.95	1018.3	101.80		
207.7	2.67	1035.9	42.99		
270.1	5.30	1038.7	5.81		
303.9	7.62	1080.7	2.45		
326.9	9.88	1087.3	5.61		
345.1	10.92	1130.0	23.53		
360.2	15.31	1131.7	18.73		
387.1	2.58	1152.5	7.45		
388.9	11.37	1159.6	6.24		
392.0	21.36	1239.9	31.14		
394.6	24.97	1241.3	25.84		
398.2	10.52	1318.4	134.72		
429.4	56.33	1319.9	73.20		
435.8	7.43	1403.0	2.35		
456.9	4.99	1404.3	0.84		
457.4	5.80	1438.0	48.66		
472.4	1.70	1439.9	31.17		
476.0	0.80	1455.7	26.88		
483.2	63.20	1458.0	14.49		
491.5	21.00	1571.5	10.01		
551.4	4.75	1574.8	28.84		

## I.4. Iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione)cuivre(I):

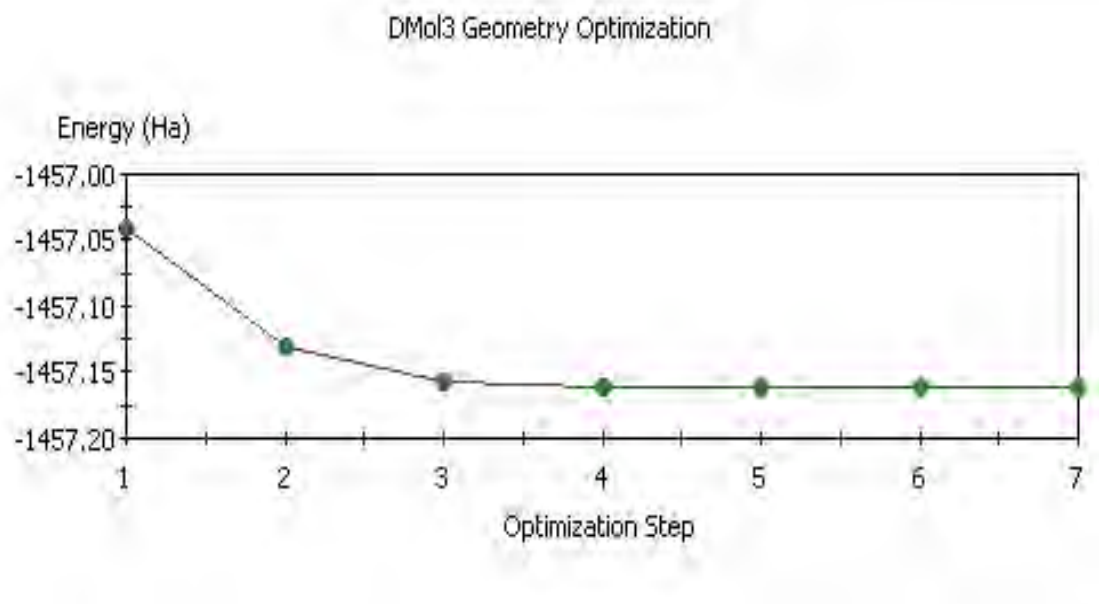
Frequencies / Intensités					
cm <sup>-1</sup>	/ km/mol				
		726.8	7.50	3118.4	1.86
14.3	0.38	729.6	9.01	3122.4	15.13
18.3	0.77	744.4	28.38	3125.9	14.39
28.9	2.07	754.6	35.69		
30.4	2.42	829.5	0.05		
40.1	1.44	850.8	0.11		
46.0	19.47	912.9	61.95		
85.1	1.60	919.2	14.95		
91.1	1.82	928.8	0.40		
100.8	6.64	941.5	1.48		
105.6	0.66	955.9	0.03		
117.1	0.17	969.5	0.22		
125.9	1.74	1007.3	102.15		
147.6	2.11	1014.6	62.05		
150.1	2.03	1032.3	22.52		
175.7	2.45	1037.0	17.44		
191.0	2.68	1087.2	7.97		
202.0	1.82	1089.6	5.52		
205.8	2.25	1121.6	18.06		
323.9	0.28	1127.8	9.06		
336.1	5.53	1149.0	8.66		
343.0	6.09	1151.2	8.21		
346.8	2.32	1229.5	27.22		
386.5	113.38	1235.5	28.45		
390.3	5.45	1290.6	88.62		
396.2	3.14	1297.4	74.14		
399.2	2.18	1406.0	0.93		
429.3	197.37	1406.5	0.88		
434.8	13.63	1435.8	24.84		
456.6	5.02	1437.3	34.28		
467.0	5.51	1448.9	13.70		
475.4	21.37	1453.8	15.28		
477.3	2.39	1574.7	4.72		
480.3	35.55	1576.2	4.12		
483.4	3.49	1613.8	22.14		
561.1	0.52	1614.6	18.02		
567.2	0.62	3097.8	1.69		
652.6	0.76	3100.8	1.58		
654.2	0.63	3103.4	0.19		
713.8	44.98	3107.6	0.01		
726.1	36.51	3114.6	1.89		

I.5. Di- $\mu$ -bromo bis(bromo(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione))mercure(II) :

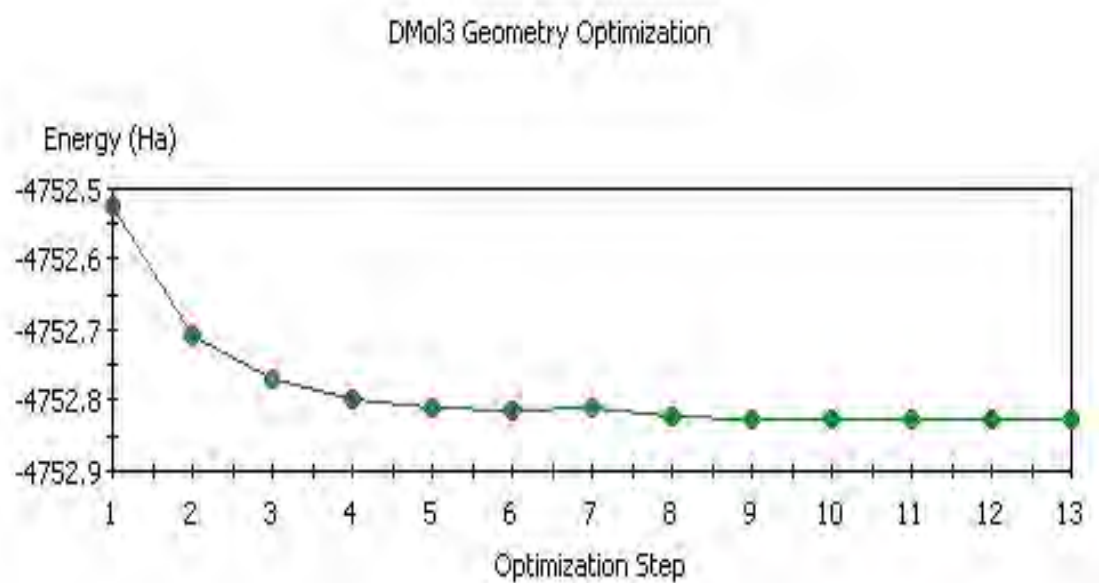
Frequencies / Intensités					
cm <sup>-1</sup>	/ km/mol				
		401.5	2.46	1398.8	2.95
-51.1	2.19	423.4	0.17	1430.1	22.05
-32.1	2.53	424.0	15.13	1431.1	60.98
-14.3	0.79	464.9	2.69	1451.5	5.99
5.1	0.58	466.2	5.09	1452.0	9.71
20.4	0.24	481.8	0.66	1566.0	5.70
28.2	0.54	482.1	3.09	1567.4	5.78
38.9	0.09	555.5	0.63	1606.0	48.38
48.7	4.27	558.0	0.58	1609.2	49.31
52.3	0.07	645.8	7.41	3090.3	1.25
59.9	5.71	654.6	7.72	3100.0	9.29
65.5	1.87	699.7	6.87	3103.1	0.59
72.0	1.99	704.7	6.56	3107.5	0.68
79.2	3.13	747.3	5.53	3108.1	3.48
85.8	0.50	748.4	5.34	3116.2	3.88
87.2	2.63	766.1	30.34	3118.4	14.09
92.8	5.35	766.7	61.58	3123.0	20.69
96.5	0.23	882.0	0.83		
105.1	3.75	882.9	0.40		
126.3	0.36	905.0	3.48		
129.3	1.40	915.6	3.24		
157.6	10.29	934.5	50.69		
172.1	12.02	942.8	43.29		
183.9	15.74	992.9	0.96		
188.7	40.75	993.4	1.34		
197.1	4.46	1009.1	11.38		
203.5	4.25	1014.6	8.11		
204.6	19.67	1016.9	1.04		
223.6	17.16	1020.8	6.22		
237.6	125.76	1048.8	8.54		
272.3	34.37	1055.3	10.28		
281.8	11.24	1117.4	14.04		
297.1	24.76	1120.9	14.36		
297.8	15.61	1123.7	20.99		
318.9	44.08	1141.0	18.09		
330.7	5.44	1210.7	17.89		
334.9	6.35	1221.8	19.70		
362.5	60.63	1304.7	167.52		
384.3	88.27	1308.5	114.11		
399.4	4.92	1391.4	3.18		

## II. Les courbes d'énergie :

### II.1. 4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione :

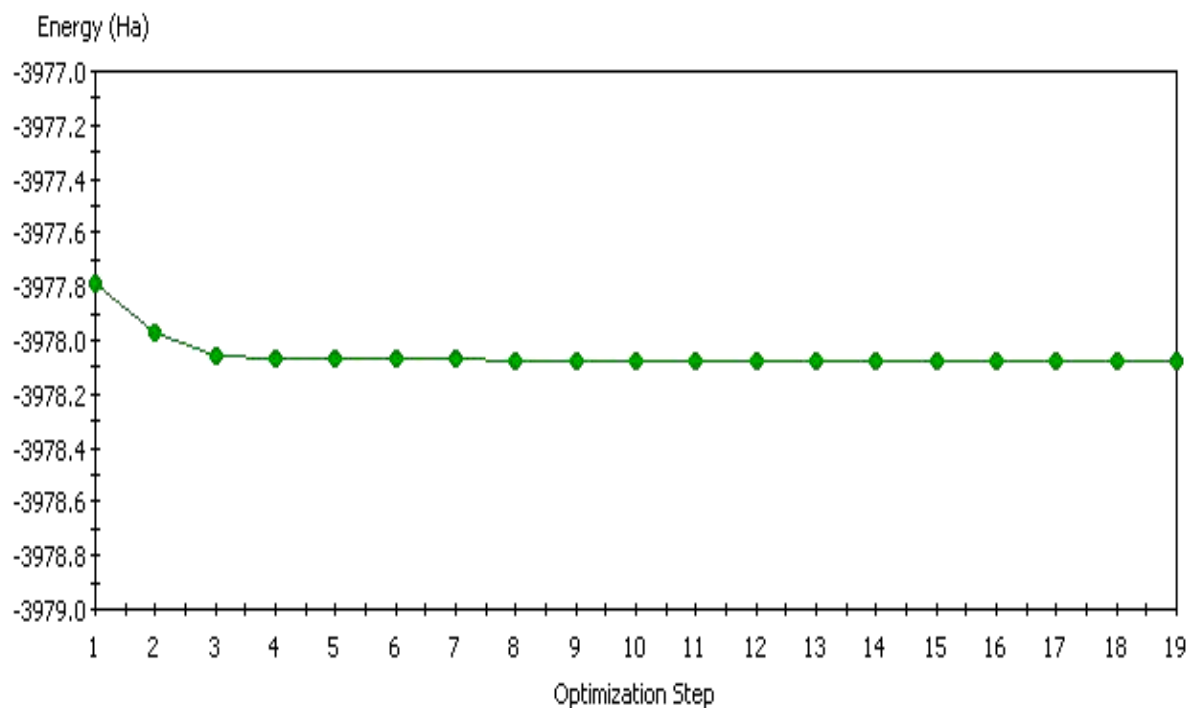


### II.2. Tétrachloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) étain (IV) :

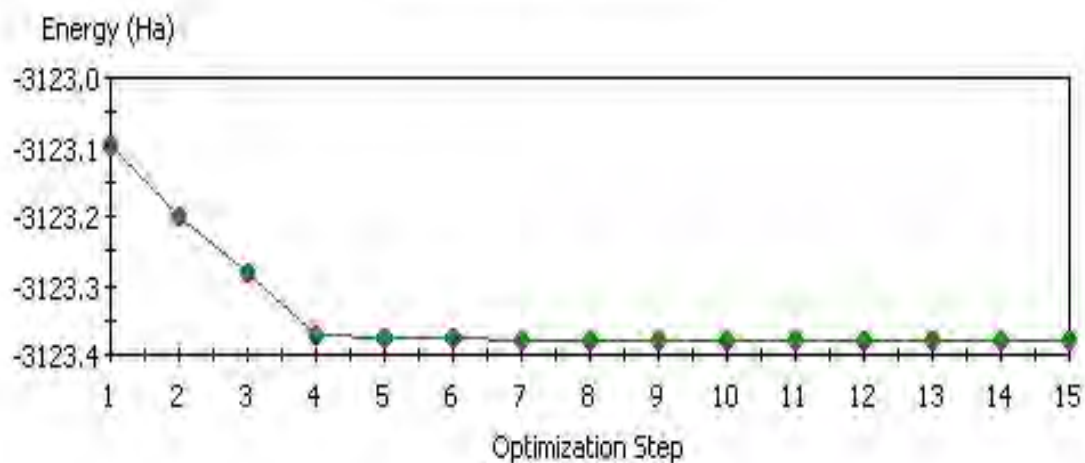


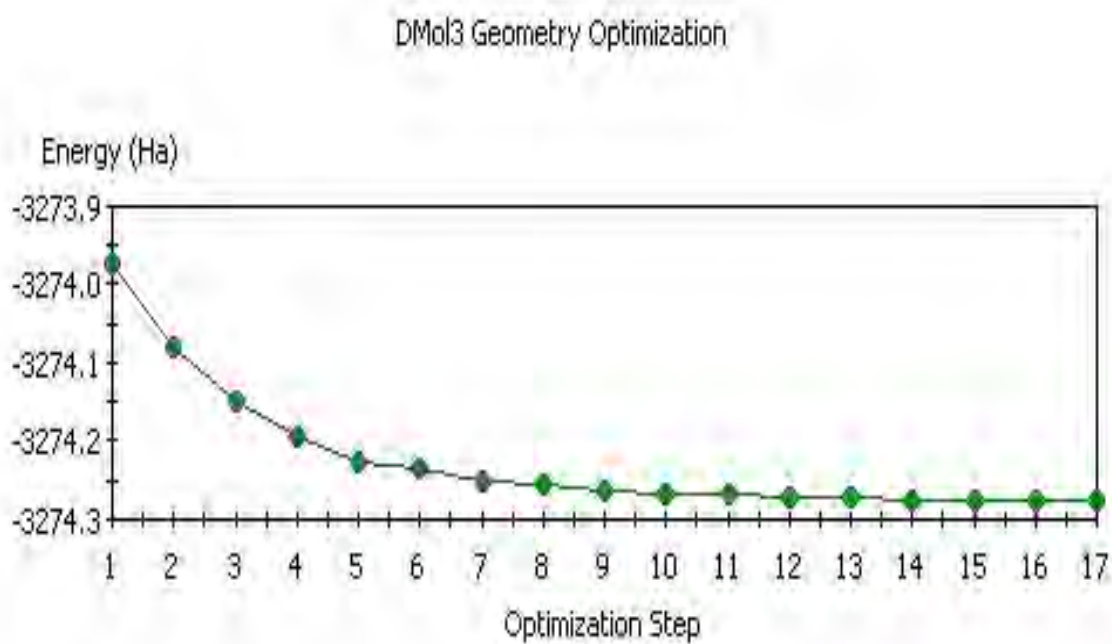
**II.3. Dichloro bis (4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cobalt (II) :**

DMol3 Geometry Optimization

**II.4. Iodo bis(4,5-benzo-1,2-dithiole-3-thione) cuivre(I):**

DMol3 Geometry Optimization



**II.5. Di- $\mu$ -bromo bis(bromo(4,5-benzo -1,2-dithiole-3-thione))mercure(II) :**

**Résumé :**

Ce travail qui s'inscrit dans le cadre d'une préparation d'un diplôme de magister a pour objectif la synthèse des ligands soufrés du type dithiolethione suivi d'une complexation de ces ligands par les sels des métaux de transition soit cation métallique durs, mous ou intermédiaire selon la classification de Pearson.

Ensuite identifié les composés obtenus par les différentes méthodes d'analyse à savoir IR, RMN, RX, composition centésimales, étude théorique, de même une étude de quelques propriétés physique et électrique.

En effet nous avons pu synthétiser des ligands organiques dithiolethione et améliorer leur rendement aussi l'identification de ces ligands a été assurée par la spectroscopie.

Dans une deuxième partie du travail nous avons synthétisé des complexes par action des cations métalliques durs mous et intermédiaire sur des ligands soufrés, le résultat de la complexation a conduit à un certain nombre de complexe qui a été identifié par les méthodes spectroscopiques. Les résultats des analyses prouvent que le complexe obtenu avec Sn a une structure du type  $MX_4L_2$ , les structures avec Co et Hg sont de type  $MX_2L_2$  et  $M_2X_4L_2$ , le Cu donne un structure type  $MX_2L$ .

Une étude des propriétés électrique de ces complexes montre que ces derniers possèdent une conductivité moyenne qu'on peut les classer parmi les semi conducteurs.

**Mots Clé :**

Dithiolethione, complexes des ligands soufrée, les métaux de transitions....



### الملخص :

يندرج هذا العمل في إطار التحضير لشهادة الماجستير، حيث يتضمن تحضير بعض المخالب الكبريتية من نوع ديثيول-تيون (*dithiolethione*) متبوع بتفاعلات تعقيد لهذه المخالب مع بعض أملاح المعادن الانتقالية مثل الكاتيونات المعدنية القوية الحموضة أو المتوسطة و الضعيفة حسب ترتيب بيرسون (*PEARSON*)، بعد ذلك التعرف على هذه المركبات المتحصل عليها بواسطة وسائل التحليل المختلفة

(*RMN, IR, RX...*) متبوع بدراسة لبعض الخصائص الفيزيائية و الكهربائية.

لقد تم تحضير بعض المخالب العضوية من نوع ديثيول-تيون (*dithiolethione*) كما تم تحسين مردود هذه المركبات و التعرف عليها بواسطة مختلف طرق التحليل الطيفية.

في جزء آخر من العمل تم تحضير بعض المعقدات الناتجة من تفاعل الكاتيونات المعدنية مع هذه المخالب الكبريتية، و لقد تم التعرف إلى بعض المعقدات.

نتائج التحليل للمعقد الناتج من تفاعل *Sn* مع ديثيول-تيون (*dithiolethione*) تبين أن المعقد يتبع الصيغة  $MX_4L_2$  وله شكل ثماني الوجوه، بينما صيغ المعقدات الناتجة من تفاعل *Cu* و *Co* تتبع الصيغة  $MX_2L_2$  و  $MXL_2$  بالترتيب.

أما دراسة الخواص الفيزيائية و الكهربائية فتثبت بأنها تتميز بناقلية متوسطة بحيث تصنف كأصناف النواقل.

### الكلمات المفتاحية :

ديثيول تيون . معقدات المخالب الكبريتية. المعادن الانتقالية.....

**Abstract:**

*This work is part of a preparation of a diploma of magister goal is the synthesis of sulfur gloves of the type dithiolethione followed by a complexation of these gloves by the metal salts or transition metal cation hard, soft or intermediate according to the classification of Pearson.*

*Then identified the compounds obtained by different methods of analysis namely IR, NMR, RX percentage composition, and a study of some physical and electrical properties. Indeed we were able to synthesize organic gloves dithiol-thione and improve their performance as the identification of these gloves was provided by spectroscopy. In a second part of the work we have synthesized complexes of cations per share soft, hard and intermediate metal white sulfur gloves, the outcome of the complexation led to a number of complexes was identified by spectroscopic methods. The test results show that the complex obtained with a Sn-type structure  $MX_4L_2$ , structures with Co, Cu and Hg are  $MX_2L_2$ ,  $MXL_2$  et  $M_2X_4L_2$ . A study of electrical properties of these complexes shows that they have an average conductivity that can be classed among the semi drivers.*

**Key words :**

*Dithiolethione, complex of the gloves soufre, the metals of transitions ...*