

## Liste des abréviations :

TEA : Triéthanolamine

Et<sub>3</sub>N : Triéthylamine

EtOH : Ethanol

MeOH : Méthanol

DMAP : Diméthylaminopyridine

DMF : Diméthylformamide

SZ : Zirconium sulfaté

DCC : Dicyclohexylcarbodiimide

Cat : Catalyseur

DCM : Dichlorométhane

HOBt : Hydroxybenzotriazole

DHP : Dihydropyrane

TTF : TétraThiaFulvalene

DMSO : Diméthyl sulfoxyde

CBZ : Carboxybenzyle

SBA-15 : Santa Barbara Amorphous

MCM-41 : Mobil Catalist Material

PVA : Poly Vinyl Alcool

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

IR : Infra Rouge

Rdt : Rendement

F°C : Point de fusion

CCM : Chromatographie sur Couche Mince

M : Masse molaire

PPM : Partie Par Million

mL : millilitre

## CHAPITRE I

### RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

|                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Introduction :                                                                                           | 1  |
| 2. Les agrosolvants :                                                                                       | 1  |
| 3. Les acides gras :                                                                                        | 1  |
| 4. Estérification de quelques acides:                                                                       | 2  |
| 4.1. Les acétates :                                                                                         | 2  |
| 4.1.1. Estérification de l'acide acétique :                                                                 | 2  |
| 4.1.2. Estérification direct de l'acide acétique avec du cyclohexanol :                                     | 3  |
| 4.2. Estérification de l'acide oléique :                                                                    | 3  |
| 4.3. Comparaison de la performance catalytique de l'acide sulfurique et HPW :                               | 4  |
| 4.4. Estérification de l'acide caprylique :                                                                 | 4  |
| 4.5. Estérification de l'acide lactique :                                                                   | 6  |
| 4.6. Estérification du camphène :                                                                           | 7  |
| 5. Transestérification :                                                                                    | 8  |
| 6. Agent d'estérification :                                                                                 | 8  |
| 7. Dérivés d'esters éthyliques de l'acide acrylique :                                                       | 9  |
| 8. Synthèse du <i>p</i> -hydroxybenzoate de benzyle et <i>p</i> -dodecyloxy benzoyloxybenzoate de benzyle : | 10 |
| 9. Synthèse de triglycérides :                                                                              | 11 |
| 10. Tétraesterification :                                                                                   | 11 |
| 11. Triéthanolamine :                                                                                       | 12 |
| 11.1. Intérêt de TEA :                                                                                      | 13 |
| 11.1.1. Synthèse de borates à partir de l'acide borique et de la triéthanolamine :                          | 13 |
| 11.1.2. Estérification de l'acide stéarique en présence de triéthanolamine :                                | 13 |
| 11.1.3. Estérification de l'acide adipique et de la triéthanolamine :                                       | 14 |
| 11.1.4. Estérification de l'hexa-triéthanolamine :                                                          | 15 |
| 11.1.5. Synthèse d'esters d'amines quaternaires en présence de TEA :                                        | 15 |
| 11.1.6. La triéthanolamonium :                                                                              | 16 |

|                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>12. Estérification classique d'une fonction alcool et fonction chlorure d'acide de TTF :</b>       | <b>16</b> |
| <b>13. Ethérification de l'alcool polyvinylique :</b>                                                 | <b>17</b> |
| <b>14. Le biodiesel :</b>                                                                             | <b>17</b> |
| <b>14.1. Esters Méthyliques d'Acides Gras (EMAG) :</b>                                                | <b>17</b> |
| <b>14.2. Esters méthyliques des huiles végétales pour le biodiesel :</b>                              | <b>18</b> |
| <b>14.3. Approche pour optimiser les paramètres du procédé pour le biodiesel :</b>                    | <b>18</b> |
| <b>14.4. Production de biocarburant propre :</b>                                                      | <b>18</b> |
| <b>15. Protection de la fonction alcool :</b>                                                         | <b>19</b> |
| <b>15.1. Formation d'acétal avec le dihydropyrane (DHP) :</b>                                         | <b>19</b> |
| <b>15.2. Activation des alcools :</b>                                                                 | <b>19</b> |
| <b>15.2.1. Tosylation et mésylation:</b>                                                              | <b>19</b> |
| <b>16. Protection des amines :</b>                                                                    | <b>20</b> |
| <b>16.1. Protection des amines avec les CBZ :</b>                                                     | <b>20</b> |
| <b>16.2. N-Alkylation :</b>                                                                           | <b>21</b> |
| <b>17. Réactions des amines :</b>                                                                     | <b>21</b> |
| <b>17.1. Estérification des dérivés de l'éthanolamine :</b>                                           | <b>21</b> |
| <b>17.2. Réaction d'amidification entre un acide carboxylique et une amine :</b>                      | <b>22</b> |
| <b>17.3. Réaction d'amidification entre un chlorure d'acide et une amine :</b>                        | <b>22</b> |
| <b>18. Synthèse de tripode <u>89</u></b>                                                              | <b>23</b> |
| <b>19. Synthèse du cryptand par réactions entre le trialdéhydes tris(2-amino-ethyl)amine (TREN) :</b> | <b>24</b> |
| <b>20. Synthèse d'ether-couronnes-azotés pour la reconnaissance d'acides carboxyliques :</b>          | <b>25</b> |
| <b>21. Synthèse du composé <u>96</u> dérivé de TTF :</b>                                              | <b>25</b> |

## CHAPITRE II

### SYNTHESE DES PRODUITS CIBLES

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| Introduction                                                  | 27 |
| Synthèse du chlorure de benzoyle <u>A</u> :                   | 27 |
| Synthèse du composé <u>B</u> :                                | 28 |
| Synthèse du composé <u>C</u> :                                | 30 |
| Synthèse de composé <u>D</u> :                                | 31 |
| Synthèse du composé <u>E</u> :                                | 31 |
| Synthèse de zincate <u>F</u> :                                | 32 |
| Synthèse du composé <u>G</u> :                                | 32 |
| Monodéprotection du composé <u>G</u> :                        | 33 |
| Synthèse du composé <u>I</u> :                                | 33 |
| Synthèse du composé <u>J</u> :                                | 34 |
| Synthèse du composé K                                         | 34 |
| Synthèse du composé <u>L</u> :                                | 35 |
| Transchalchogénéation du composé L                            | 35 |
| Synthèse de molécules dérivées de la pyridine et de l'aniline | 36 |

## CHAPITRE III

### PARTIE EXPERIMENTALE

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| Appareillage                                                    | 38 |
| Synthèse du chlorure de benzoyle <u>A</u> :                     | 39 |
| Synthèse de composé <u>B</u> :                                  | 39 |
| Synthèse du composé <u>C</u> :                                  | 41 |
| Synthèse du chlorhydrate de tris(2-chloroethyl)amine <u>D</u> : | 42 |
| Synthèse du composé <u>E</u> :                                  | 42 |
| Synthèse du zincate <u>F</u> :                                  | 43 |
| 4,5-Bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione <u>G</u> : | 44 |

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Synthèse du sel de césium <u>H</u> :                                                   | 44 |
| Synthèse du 4-(2-cyanoéthylsulfanyl)-5-méthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione <u>I</u> : | 45 |
| Synthèse du composé <u>J</u> :                                                         | 46 |
| Synthèse de la trithione <u>K</u> :                                                    | 46 |
| Synthèse du trithione <u>L</u> :                                                       | 47 |
| Synthèse du dérivé TTF <u>M</u> :                                                      | 48 |
| Synthèse de la N-mésylaniline <u>Na</u> et N-tosylaniline <u>Nb</u> :                  | 49 |
| Synthèse e la N-mésyl-N-phényl-2-chloroéthanamine <u>Oa</u> :                          | 50 |
| Synthèse du composé <u>Pa</u> :                                                        | 50 |
| Conclusion :                                                                           | 52 |

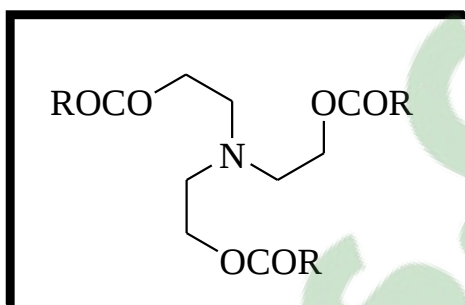
# Chapitre I

## Etude bibliographique

## CHAPITRE I

### 1. Introduction :

Le but de ce travail est de préparer des esters carboxyliques entre des chlorures d'acide et des alcools. Dans notre cas nous avons pris comme alcool un triol aminé, qui est la TriEthanolAmine (TEA) afin de préparer des molécules triesters dendritiques.



Associées à des tétrathiafulvalènes elles peuvent jouer le rôle de récepteurs moléculaires par la reconnaissance de cations métalliques et (ou) de molécules neutres.

Connaissions l'importance de ces esters, ces molécules peuvent être très intéressantes dans plusieurs domaines (cosmétiques, industrie agroalimentaire etc....).

### 2. Les agrosolvants :

Ils regroupent tous les esters d'acides gras, provenant des huiles végétales. L'application de ces derniers, touche des domaines aussi variés que l'alimentation humaine (agents émulsifiants, arômes alimentaire, vin ou spiritueux, condiments etc....) la formulation de médicaments et de produits phytosanitaires.

### 3. Les acides gras :

Les acides gras carboxyliques sont aliphatiques à chaînes linéaires. La plupart sont d'origine naturelle et ont des chaînes comprenant entre 4(C<sub>4</sub>) et 22(C<sub>22</sub>) atomes de carbone. Ils sont obtenus sous forme de mélange d'acide gras 3 et de glycérol 2 par hydrolyse des huiles végétales 1.<sup>1,2</sup> Schéma I.1.

<sup>1</sup> Z. Lin, X. A. Zeng, S. J Yu, D. W Sun, *Springer Science Business Media, LLC, (2011)*

<sup>2</sup> F. B. Diallo, D. Bégin, M. Gérin, *Département de santé environnementale et santé du travail, Université de Montréal, (2010)*

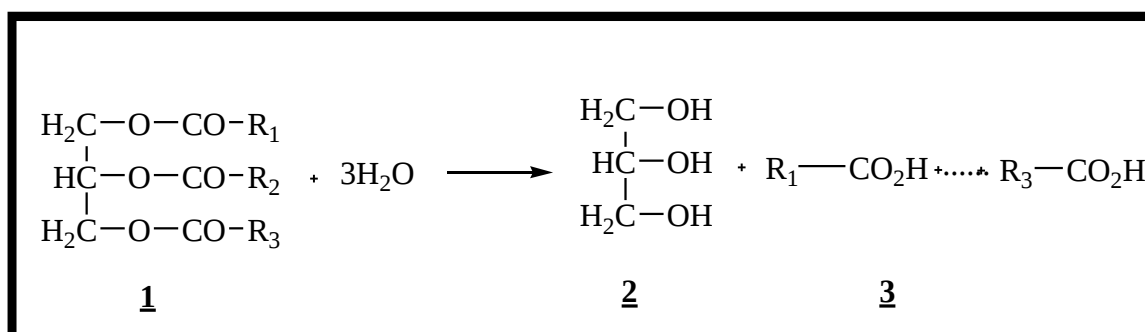


Schéma I.1

Les acides obtenus peuvent être estérifiés à leur tour en présence d'alcools. Ainsi, l'estérification se fait en général par catalyse acide pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester attendu 6. Schéma I.2.

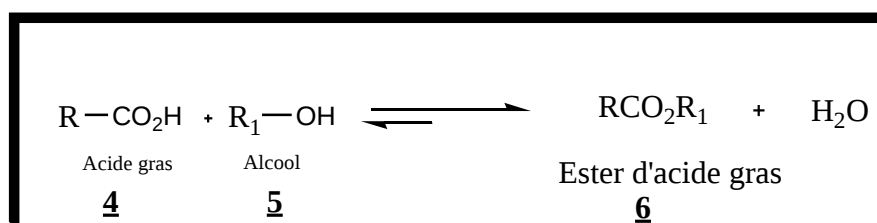


Schéma I.2

#### 4. Estérification de quelques acides:

##### 4.1. Les acétates :

Les acétates sont les esters les plus utilisés comme solvants, on les retrouve dans les peintures et laques, dans l'industrie du bois, dans les encres d'imprimerie, dans les cosmétiques ainsi que dans les produits anticorrosifs. On les retrouve également dans les préparations décapantes ou de nettoyage ainsi que comme lubrifiants pour les plastiques dans le textile.

##### 4.1.1. Estérification de l'acide acétique :

La réaction d'estérification entre l'éthanol 7 et l'acide acétique 8 génère de l'acétate d'éthyle 9. Elle est représentée par le schéma 8<sup>3</sup> : Cette réaction, étant réversible, elle est catalysée par des acides minéraux (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...), pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester avec une conversion d'acide de 90%.

<sup>3</sup> H. Gurav, V. V. Bokade, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 19, (2010), 161-164

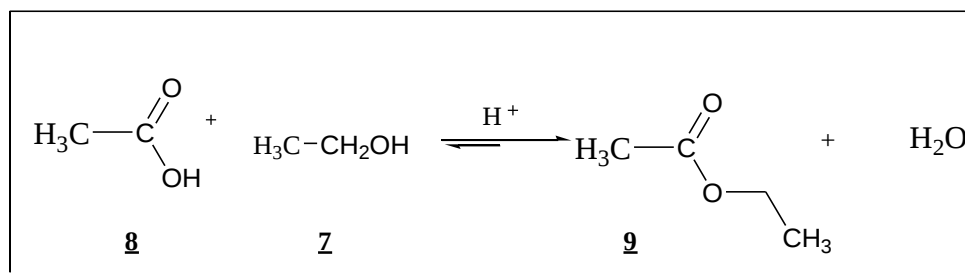


Schéma I.3

#### 4.1.2. Estérification direct de l'acide acétique avec du cyclohexanol :

L'estérification directe de l'acide acétique avec du cyclohexanol sous les conditions douces de 50° C pendant 8 h en présence de catalyseur  $\text{Hf}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_8\text{F}_{17})_2]_4$  donne le composé **11** avec un rendement de 82%.<sup>4</sup> . Schéma I.4.

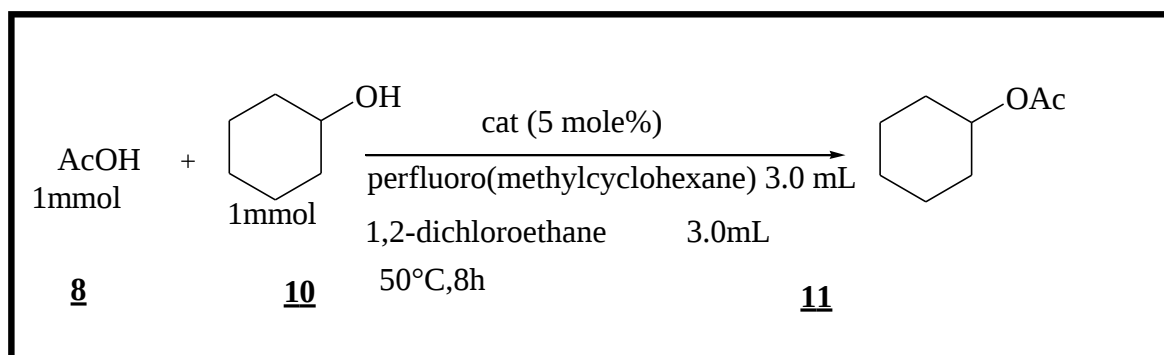


Schéma I.4

#### 4.2. Estérification de l'acide oléique :

L'estérification des acides gras libres a été effectuée dans un réacteur micro-Parr de 50 ml en utilisant de l'acide oléique (79% en poids.) et de l'éthanol (80%). La réaction a lieu sous pression à 120 psig et sous atmosphère d'azote pendant 7h. Le rapport molaire d'acide oléique : éthanol est de 1:10 et la quantité de sulfate d'oxyde de titane  $\text{TiOSO}_4$  utilisé comme catalyseur est de 2% en poids, par rapport à l'acide de départ<sup>5</sup>. Le produit **13** est obtenu avec un rendement de 78% Schéma I.5.

Clicours.COM

<sup>4</sup>X. Hao, A. Yoshida, J. Nishikido, *Tetrahedron Letters*, 45, (2004), 781–785

<sup>5</sup> a) L. Afanador , S. Ortega , R. Gómez , M. E. Niño-Gómez, *Fuel*, 100, (2012), 43-47,b) D. Li, W. Xiaojing , N. Kaili, W. Fang ,L. Junfeng , W. Pu, T. Tianwei, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19, (2011), 978-982

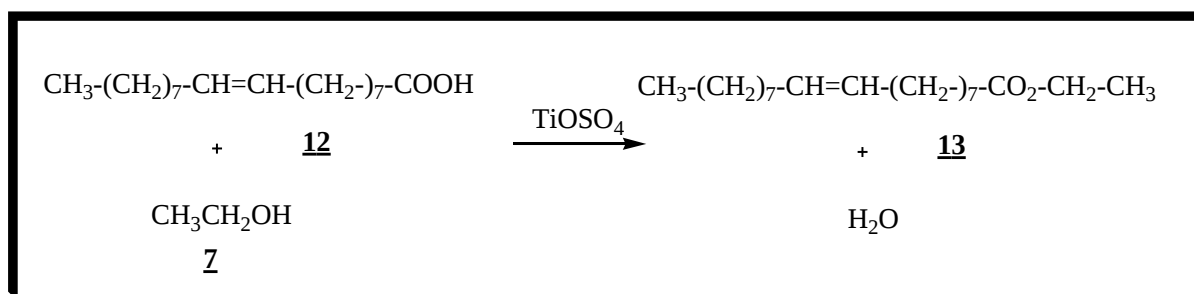


Schéma I.5

#### 4.3. Comparaison de la performance catalytique de l'acide sulfurique et HPW :

La réaction d'estérification de l'acide oléique 12, avec du méthanol deutéré 14, est catalysée par le  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  hétéropolyacide (type Keggin) acide 12-tungstophosphorique qui est un acide de Bronsted. Des travaux récents ont comparé la performance catalytique de l'acide sulfurique et HPW( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). La littérature a rapporté que, après avoir examiné le nombre effectif de protons acides dans chaque catalyseur,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  a montré une activité supérieure à celle de l'acide sulfurique. Les concentrations de toutes les espèces à l'exception de l'eau ont été précisément quantifiées par des analyses RMN  $^1\text{H}$ .<sup>6</sup> Schéma I.6.

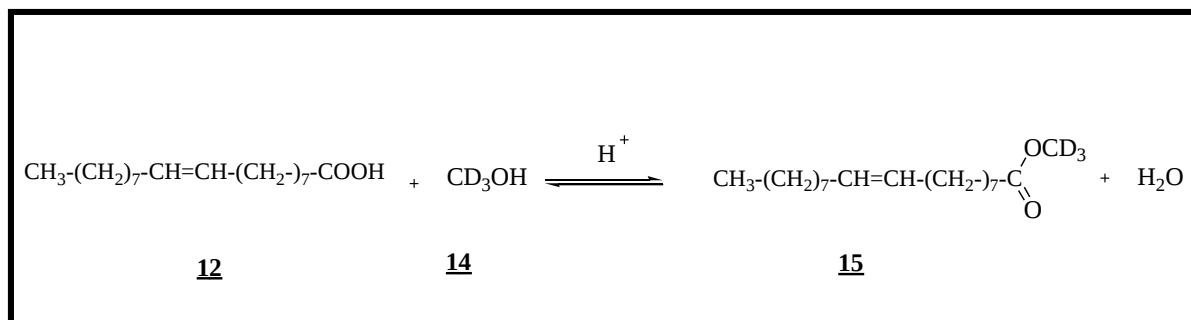


Schéma I.6

#### 4.4. Estérification de l'acide caprylique :

L'estérification de l'acide caprylique 16 avec le méthanol 17 ( $n = 0$ ) a été réalisée en présence d'un catalyseur d'oxyde de zirconium sulfaté en phase liquide à 60°C. Le suivi de la réaction a montré que ce catalyseur est sensible à l'humidité et que son activité diminue en présence d'eau. La réaction a lieu avec une conversion de 98% par rapport à l'acide.

<sup>6</sup>) S. A. Fernandes, A. L. Caroso, M. J. Da Silva, *fuel processing technology*, 96, (2012), 98-103

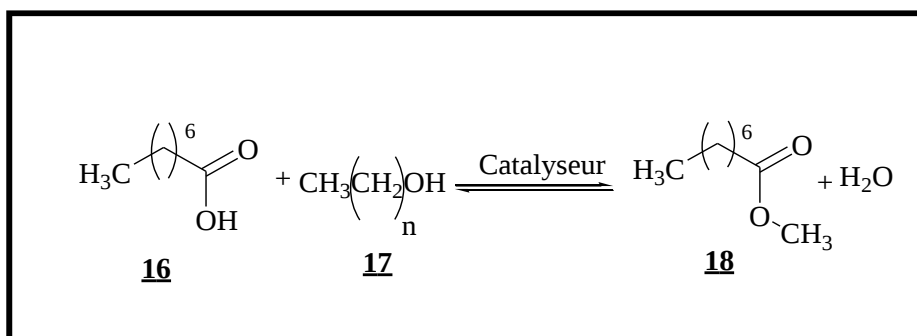


Schéma I.7

Cette même réaction a été réalisée en utilisant différents alcools. Les auteurs ont observés que la conversion de la réaction diminue avec l'augmentation de la chaîne carbonée. Tableau 2<sup>7</sup>.



|             |    |    |    |    |
|-------------|----|----|----|----|
| Conversion% | 98 | 90 | 70 | 60 |
| n           | 0  | 1  | 2  | 3  |

Tableau I.1

### Mécanismes :

L'estérification de l'acide avec l'alcool peut être catalysée à la fois par des acides de Bronsted et des acides de Lewis. Le catalyseur SZ (zirconium sulfaté) possède à la fois des protons ( $\text{H}^+$ ) et des orbital atomique vacantes ( $\text{Zr}^+$ ) comme indiqué dans le schéma I.8.

<sup>7</sup>K. Saravanan, B. Tyagi, H. C. Bajaj, *Springer Science+Business Media, LLC* (2012)

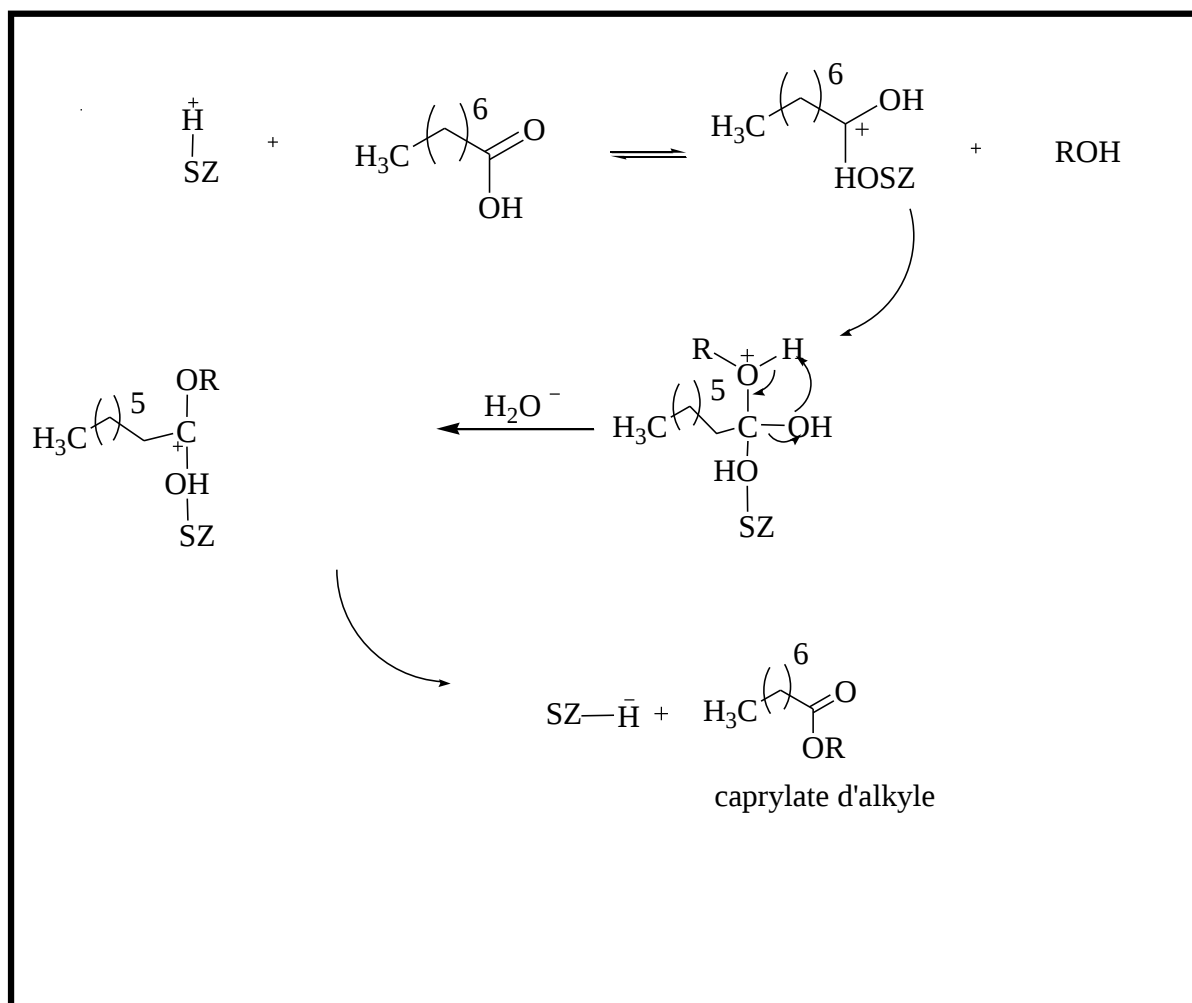


Schéma I.8

#### 4.5. Estérification de l'acide lactique :

La synthèse du lactate d'éthyle **20** à partir d'éthanol **7** et d'acide lactique **19** a été réalisée dans un réacteur discontinu combiné à une unité de pervaporation. Une membrane d'Amberlyst 15 hydrophilique, PERVAP® 2201, a été utilisée pour cette expérience<sup>8</sup>. La conversion de l'acide pour cette réaction est de 80%.

<sup>8</sup> P. Delgado, M. T. Sanz, S. Beltran, L. A. Nunez, *Chemical Engineering Journal*, 165, (2010), 693–700

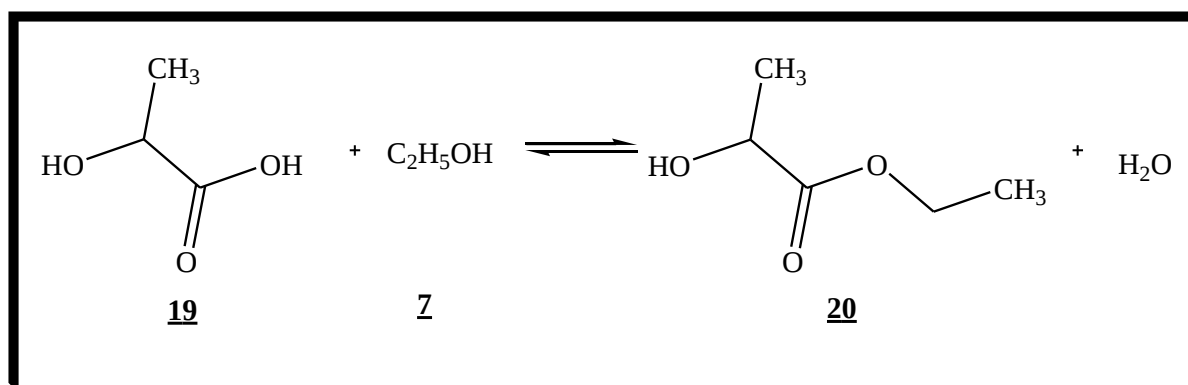


Schéma I.9

#### 4.6. Estérification du camphène :

L'estérification entre le camphène **21** et l'acide acétique **8** (en excès) nécessite la présence d'un catalyseur (PW/SiO<sub>2</sub>). Cette réaction a lieu en solution dans le cyclohexane à 40-80°C. Les auteurs de cette expérience sont arrivés à la conclusion que la conversion incomplète est due à l'équilibre contrôlé de la réaction plutôt qu'à la désactivation du catalyseur. Ceci a été confirmé en reprenant la réaction avec des quantités beaucoup plus faibles de catalyseur<sup>9</sup>. Le rendement de la réaction varie entre 80-90%.

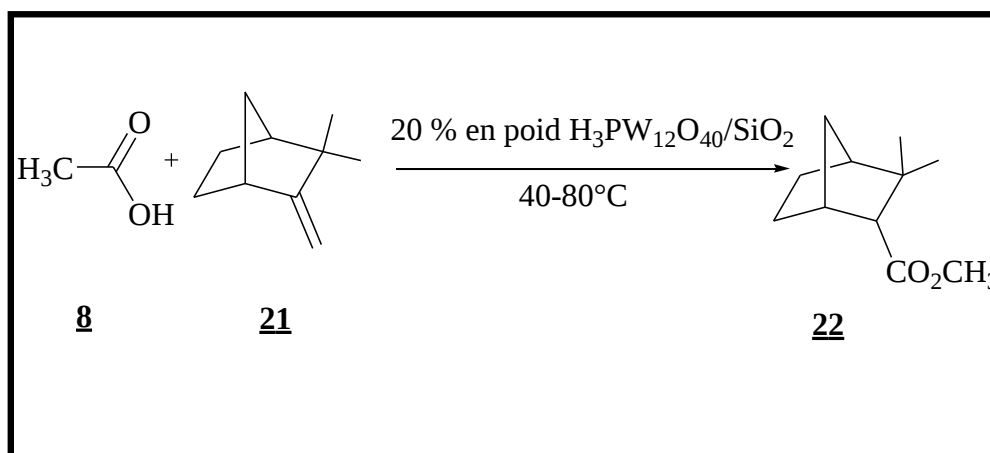


Schéma I.10

<sup>9</sup>A. L. P. de Meireles, K. A. D. Rocha, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Applied Catalysis A: General*, 409–410, (2011), 82–86

### 5. Transestérification :

Bien que la réaction de transestérification des triglycérides avec des alcools, en utilisant des catalyseurs acides ou alcalins, est bien connue et pratiquée sur une échelle industrielle, les chercheurs qui activent dans ce domaine essaient d'améliorer ce processus<sup>10</sup>. En utilisant comme catalyseur un complexe d'acide aminé à base de zinc [ZnL<sub>2</sub>]<sup>11</sup>. Schéma I.11.

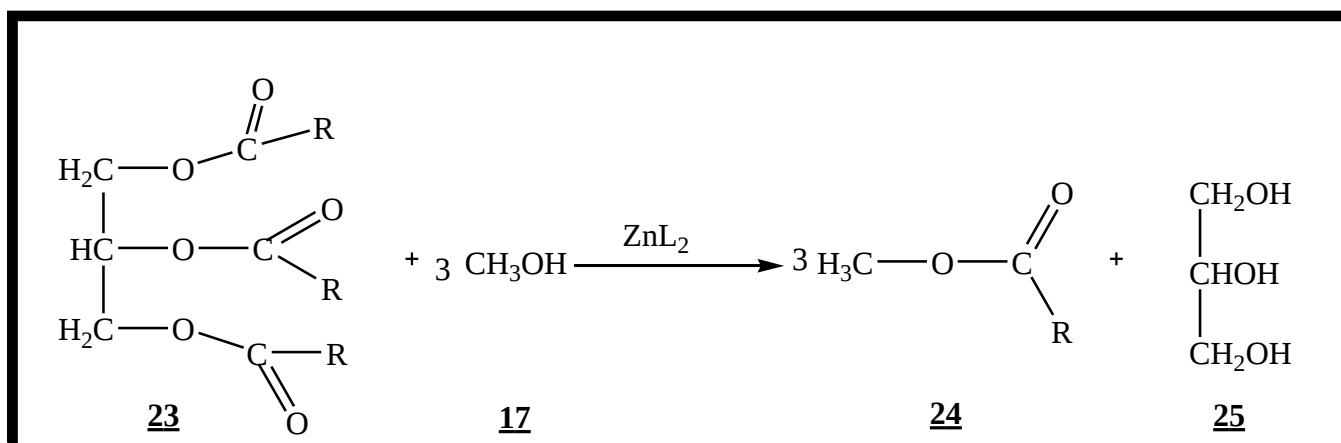


Schéma I.11

### 6. Agent d'estérification :

Les réactions des acides carboxyliques **26** avec des alcools **27** se font en présence de chlorure de diméthylsulfamoyle ( $\text{Me}_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ ) qui est un agent de condensation et de N,N,N-triméthylamines qui sert à piger l'acide chlorhydrique sous forme de chlorhydrate de triméthylammonium. Dans un deuxième temps, l'intermédiaire **28** obtenu réagit avec l'alcool **27** pour conduire l'ester **30** attendu. Cette réaction a lieu dans des conditions très douces. Le choix de ces catalyseurs est très important pour ces deux réactions.<sup>12</sup> Schéma I.12.

<sup>10</sup>D. F. M. Jose, R. E. Raj, B. D. Prasad, Z. R. Kennedy, A. M. Ibrahim, *Applied Energy*, 88, (2011), 2056-2063

<sup>11</sup>S. T. Kolaczowski, U. A. Asli, M. G. Davidson, *Catalysis Today*, 147S, (2009), S220-S224

<sup>12</sup>K. Wakasugi, A. Nakamura, Y. Tanabe, *Tetrahedron Letters*, 42, (2001), 7427-7430

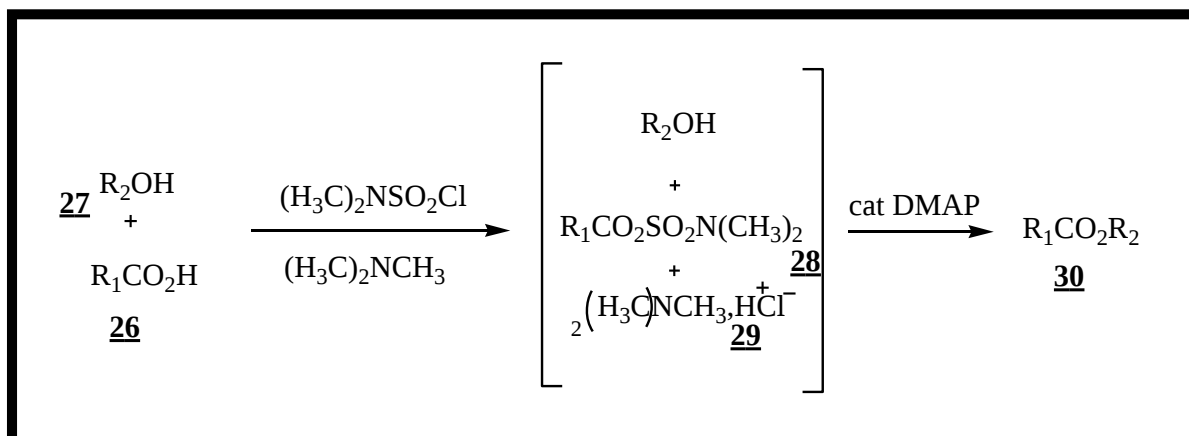


Schéma I.12

### 7. Dérivés d'esters éthyliques de l'acide acrylique :

Des dérivés d'esters éthyliques de l'acide acrylique ont été synthétisés par substitution nucléophile et testés comme agents antibactériens vis-à-vis de l'espèce *Mycobacterium*. Ce type de réactions a été développé en utilisant un catalyseur, qui s'est avéré efficace, à base de cuivre dans le but de préparer une base de données sur les dérivés de ces esters et les évaluer en tant qu'agents potentiels contre la tuberculose<sup>13</sup>. Schéma I.13.

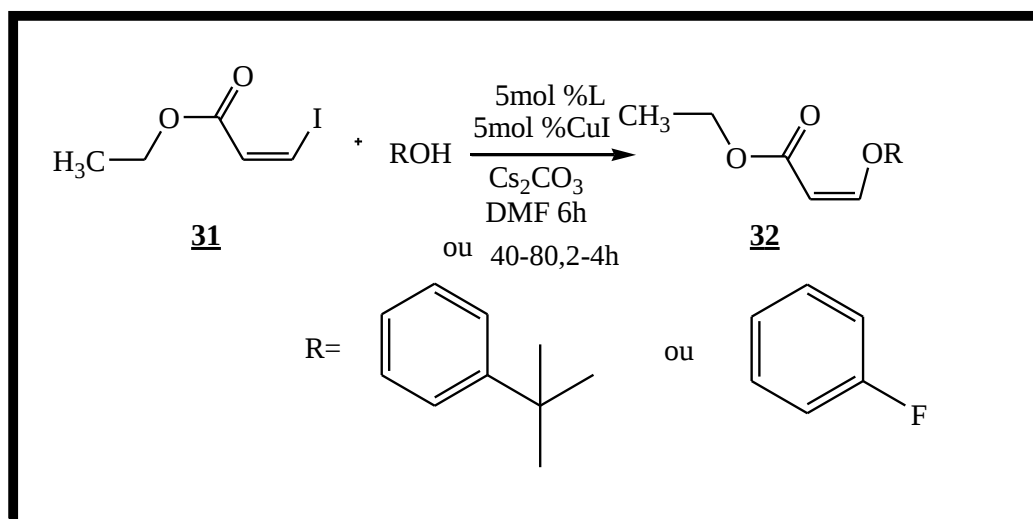
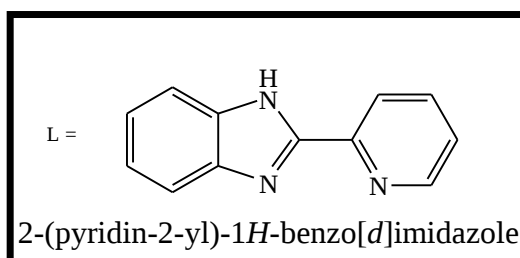


Schéma I.13

L est utilisé comme ligand catalyseur.

<sup>13</sup> M. S. Kabir, O. A. Namjoshi, R. Verma, R. Polanowski, S. M. Krueger, D. Sherman, M. A. Rott, W. R. Schwan, A. Monte, J. M. Cook, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 18, (2010), 4178–4186



### 8. Synthèse du *p*-hydroxybenzoate de benzyle 35 et *p*-dodecyloxy benzoyloxybenzoate de benzyle 37 :

Depuis de nombreuses années, un grand nombre de travaux ont été publiés, décrivant la possibilité de la formation de fragments esters par la réaction de groupements carboxyles et de phénols en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) dans le chlorure de méthylène, le chloroforme, ou diméthylformamide (DMF). Une quantité catalytique de diméthylaminopyridine (DMAP) est utilisée. Cette méthode permet de préparer des composés de haute pureté avec de bons rendements<sup>14</sup>. Schéma I.14.

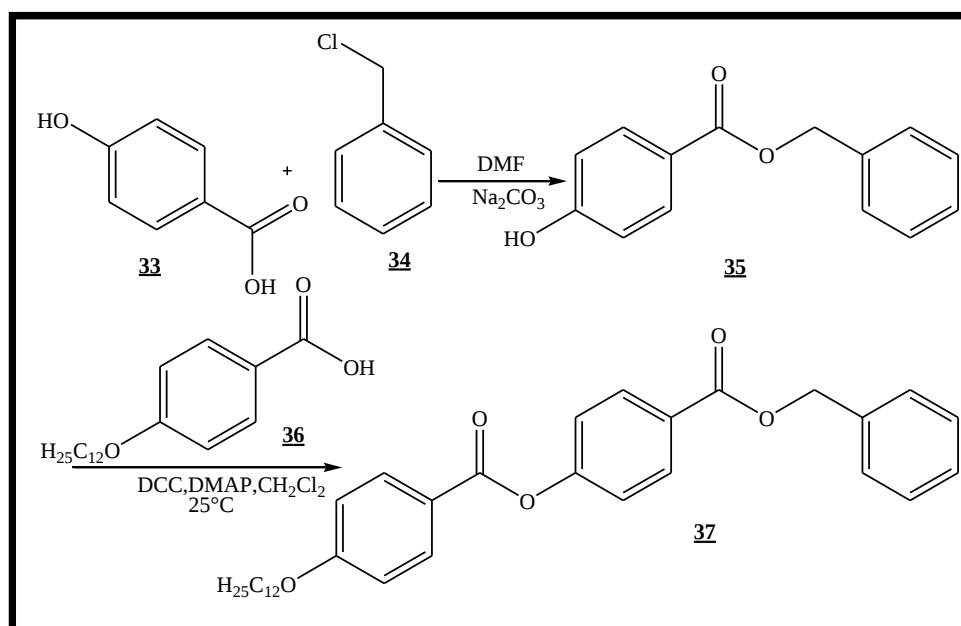


Schéma I.14

<sup>14</sup>U. V. Chervonova, M. S. Gruzdev, A. M. Kolker, N. G. Manin, N. E. Domracheva, *Russian Journal of General Chemistry*, 80, (2010), 1954-1962

### 9. Synthèse de triglycérides :

Les triglycérides sont des esters d'acide gras. Ils peuvent être produits artificiellement par du glycérol 25 et des acides gras 38. Schéma I.15.

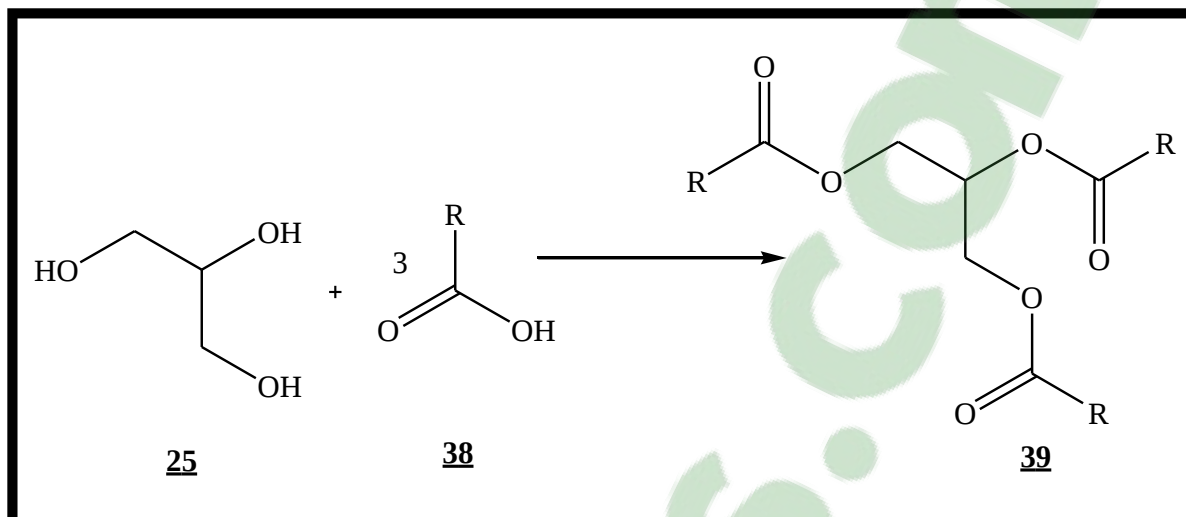


Schéma I.15

### 10. Tetraesterification :

L'estérification du calixarene acide 40 a été effectuée avec l'hydroxyméthyl-TétraThiaFulvalène 41 en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC), de 4-N,N-diméthylaminopyridine (DMAP) et d'hydroxybenzotriazole (HOBt). Dans ces conditions, le composé cible 42, formé par association de quatre unités TTF et de la plate-forme calixarène, a été isolé sous forme de solide jaune avec un rendement de 60%<sup>15</sup>. Schéma I.16.

<sup>15</sup>J. Lyskawa, D. Canevet, M. Allain, M. Sallé, *Tetrahedron Letters*, 51, (2010), 5868-5872

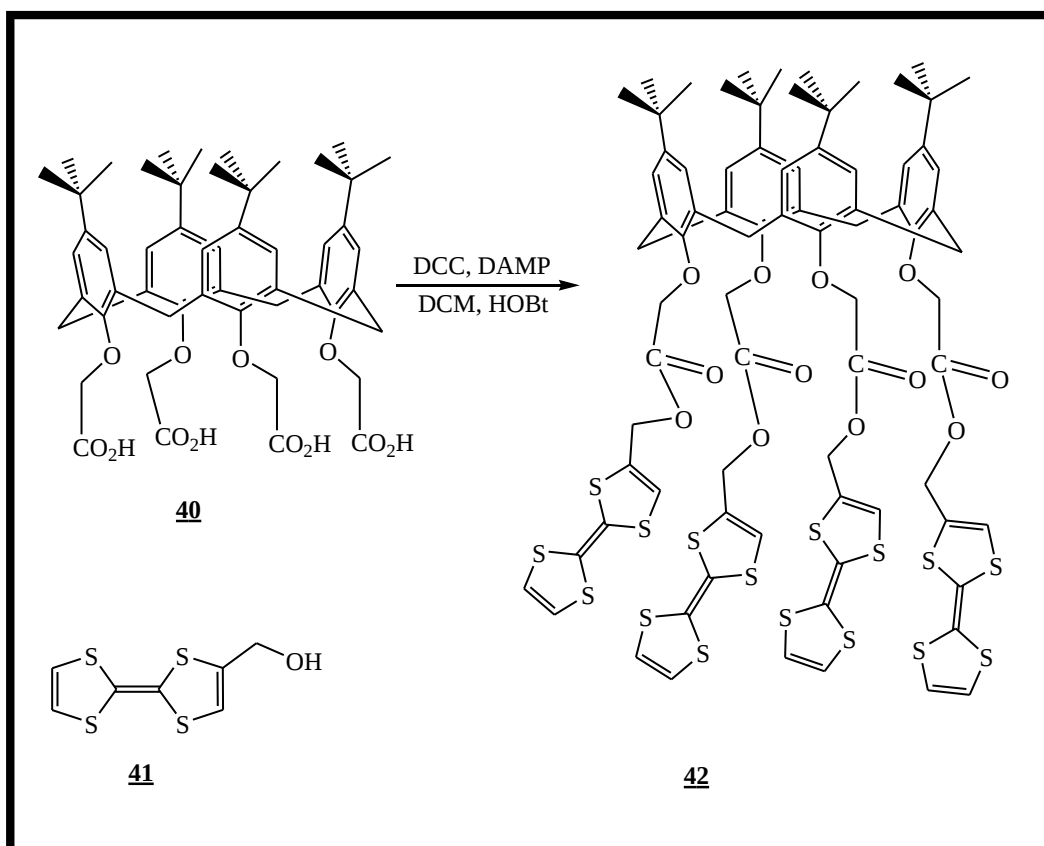


Schéma I.16

### 11. Triéthanolamine :

La triéthanolamine **43** de formule brute  $C_6H_{15}O_3N$  est aussi connue sous le nom de trolamine, Elle est engagée dans un grand nombre de réactions dont les réactions de substitutions. Elle est également utilisée dans plusieurs domaines<sup>16</sup>. Schéma I.17.

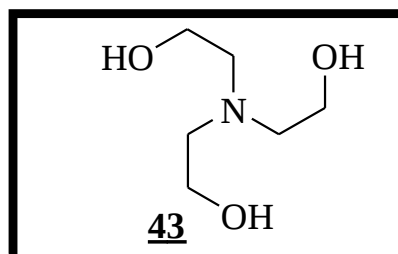


Schéma I.17

<sup>16</sup>B. A. O. Gamer, R. Rossbacher, W. Kaufmann, B. V. Ravenzwaay, *Food and Chemical Toxicology*, 46, (2008), 2173-2183

### 11.1. Intérêt de TEA :

La triéthanolamine est un inhibiteur de corrosion pour le zinc et l'acier, elle a été introduite dans les nanoparticules pour augmenter la longévité de la propriété inhibitrice et pour prévenir la dégradation causée par l'addition directe d'inhibiteur de corrosion dans la couche de revêtement<sup>17</sup>.

#### 11.1.1. Synthèse de borates à partir de l'acide borique et de la triéthanolamine :

Le bore de l'acide borique **44** réagit avec la triéthanolamine **43** pour former des esters boriques **45**. Ainsi des chélates sous forme de cage sont obtenus. La réaction a lieu à 60°C et sous pression réduite. La structure du composé obtenu a été caractérisée par RMN du <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>11</sup>B.<sup>18</sup> Schéma I.18.

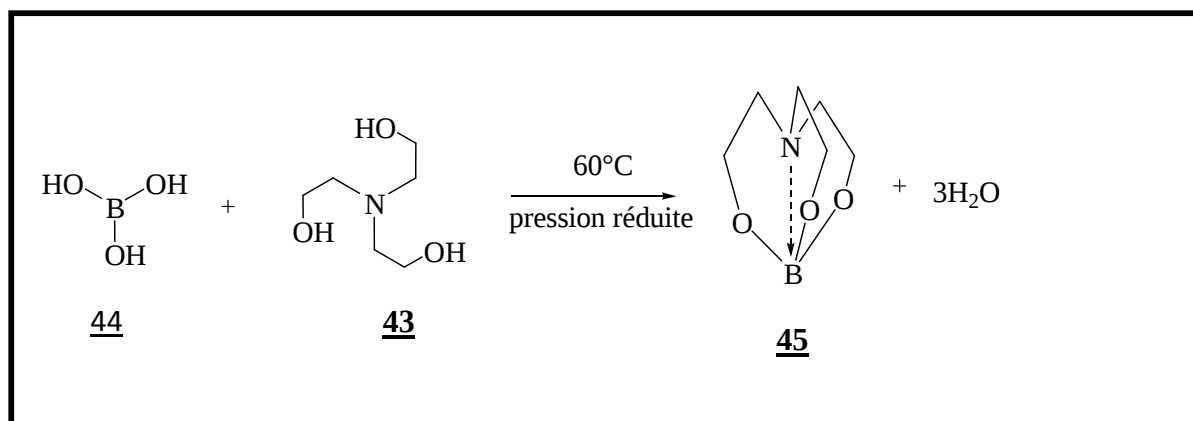


Schéma I.18

#### 11.1.2. Estérification de l'acide stéarique en présence de triéthanolamine :

L'étude de la réaction d'estérification entre l'acide stéarique **46** et la triéthanolamine **43** a été faite en présence d'un catalyseur acide. Les résultats ont montré que l'activité catalytique et la sélectivité du sulfate de zirconium sur un support de SBA-15 (6) (diamètre de pores de 6 nm) est meilleure que celle de l'acide hypophosphoreux, le sulfate de zirconium sur support de MCM-41 et le zirconium sur sulfate SBA-15 (9) (diamètre des pores de 9 nm)<sup>19</sup>. Schéma I.19.

Clicours.COM

<sup>17</sup>H. Choi, Y. K. Song, K. Y. Kim, J. M. Park, *Surface & Coatings Technology*, 206, (2012), 2354–2362

<sup>18</sup>M. J. Taylor, J. A. Grigg, I. H. Laban, *Polyhedron*, 15, (1996), 3261–3270

<sup>19</sup>T. Geng, Q. X. Li, Y. J. Jiang, W. Wang, *Chinese Chemical Letters*, 21, (2010), 1020–1024

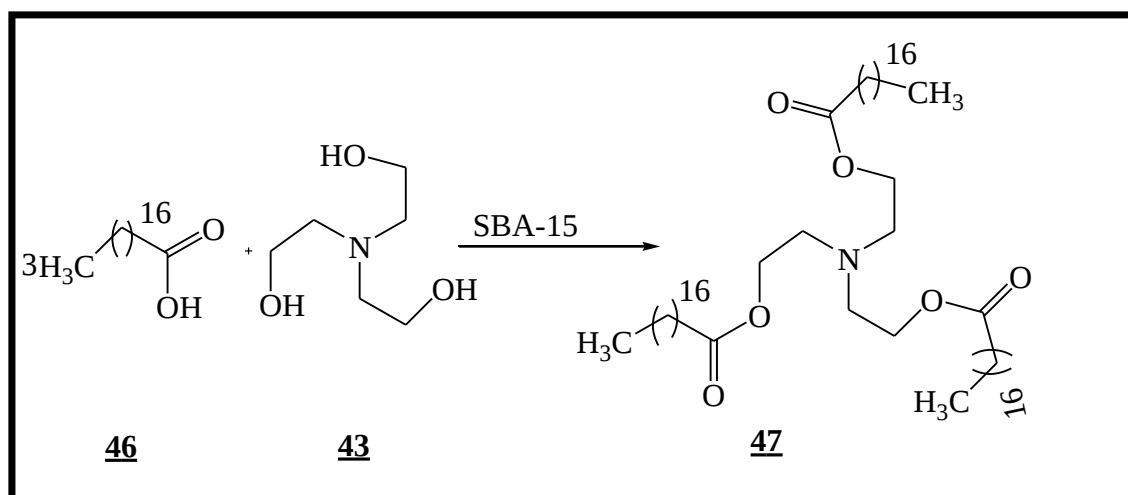


Schéma I.19

### 11.1.3. Estérification de l'acide adipique et de la triéthanolamine :

Les caractéristiques combinées des réseaux de polymères à base de motifs de lignine, qui est le polymère naturel le plus abondant dans la nature, ont été développés. Ce nouveau type de polymère a été préparé à partir de lignine industrielle est de polyester-amine (HBPEA = highly-branched poly ester-amine), qui a été obtenu par polycondensation de la triéthanolamine (TEA) **43** et d'acide adipique **48**. Ce composé, à base de lignine, est le polymère aromatique synthétique le plus répandu en industrie, a été synthétisé.<sup>20</sup> Schéma I.20.

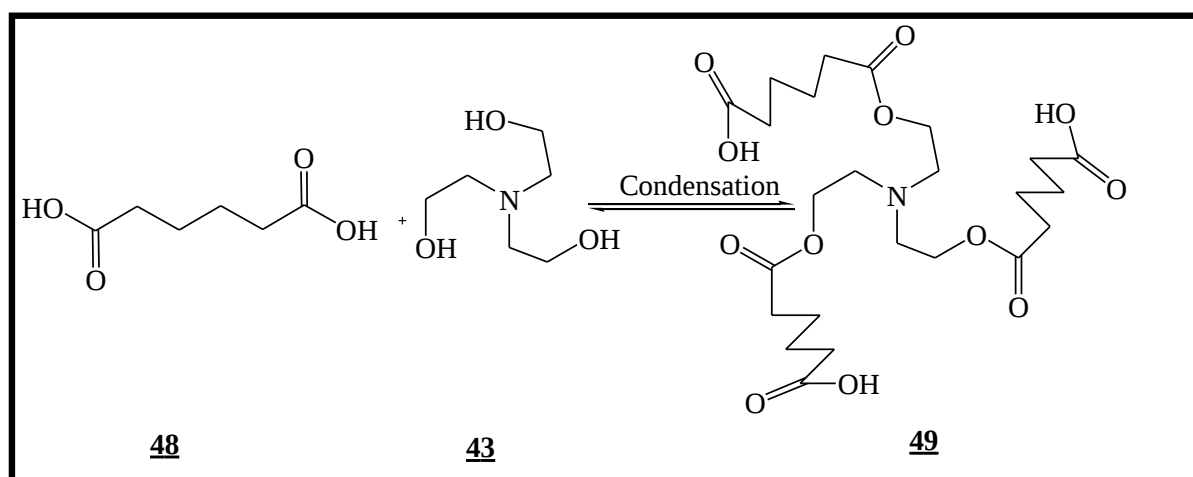


Schéma I.20

<sup>20</sup> G. Sivasankarapillai, A. G. Mc Donald, *Biomass and Bioenergy*, 35, (2011), 919-931

#### 11.1.4. Estérification de l'hexa-triéthanolamine :

De nouveaux agents tensio-actifs ont été développés par estérification de l'hexa-triéthanolamine avec l'acide oléique. Des mono, di, et triesters sont obtenus. Les composés synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge et par spectroscopie de masse.<sup>21</sup> Schéma I.21.

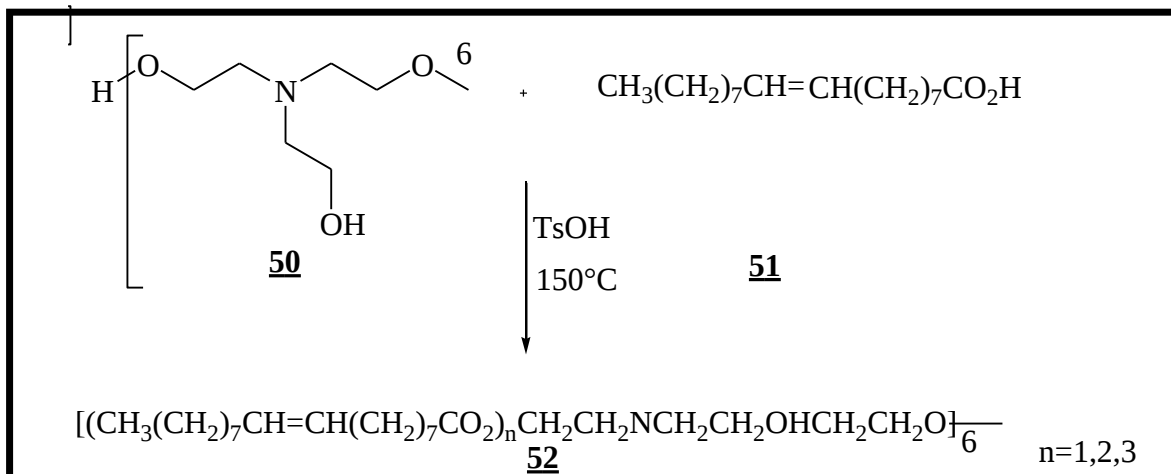


Schéma I.21

#### 11.1.5. Synthèse d'esters d'amines quaternaires en présence de triéthanolamine :

Les esters quaternaires ont été synthétisés à partir de l'acides de palme (acide gras) 53 et de la triéthanolamine 43. La réaction d'estérification est suivie d'une quaternisation, par N-alkylation, avec du diméthyle sulfate. Cette réaction a lieu à  $60^\circ\text{C}$  et sous atmosphère d'azote.<sup>22</sup> avec un rendement de 53%. Schéma I.22.

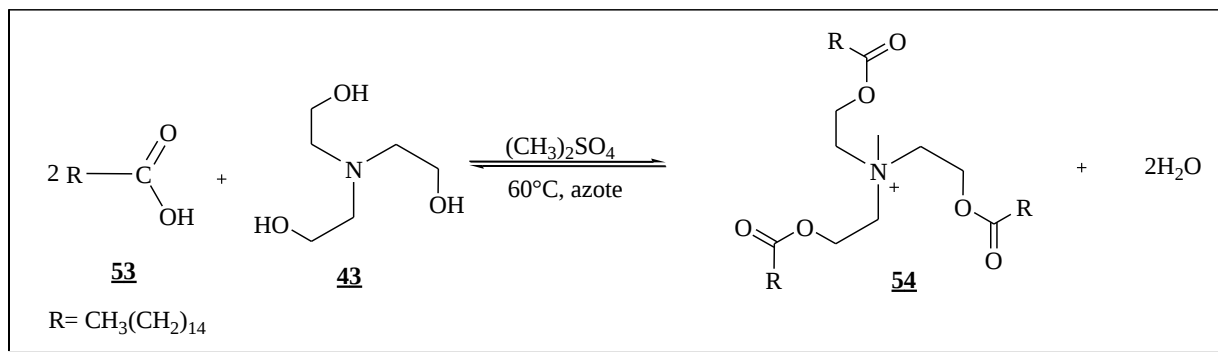


Schéma I.22

<sup>21</sup>A. A. Hafiz, T. T. Khidr, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56, (2007), 296–302

<sup>22</sup>M. Bahmei, F. Badiie, H. Kasehgari, *J. Surfact. Deterg.*, 14, (2011), 173-177

### 11.1.6. La triéthanolamonium :

La triéthanolamine existe sous les formes *endo* ou *exo*. La conformation préférée dans toutes les structures est *endo*. La courte distance entre les atomes H....H dans la forme *exo* peut être responsable de cette conformation défavorable lors de différentes synthèses même si aucune donnée n'est disponible sur les stabilités relatives des deux structures.<sup>23</sup> Schéma I.23.

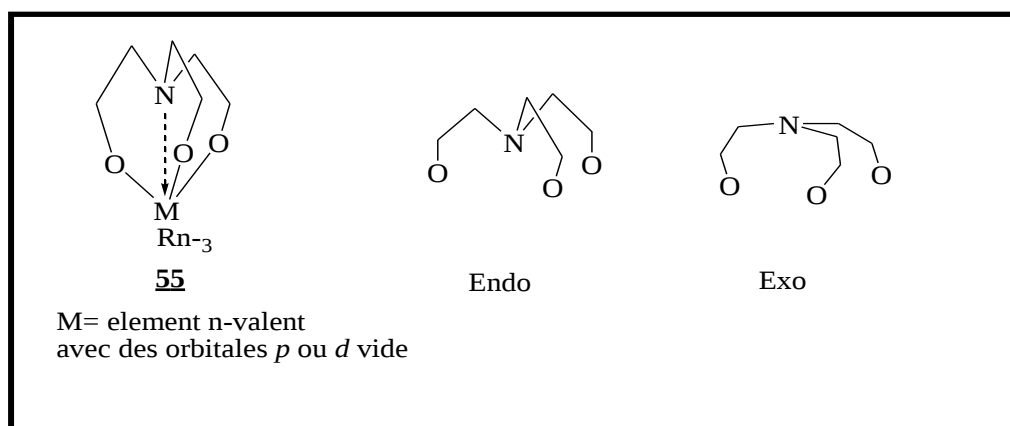


Schéma I.23

### 12. Estérification classique d'une fonction alcool et fonction chlorure d'acide de TTF :

Une fonction ester fut introduite dans le lien espaceur grâce à une réaction classique d'estérification entre la fonction chlorure d'acide d'un TTF et la, ou les fonction(s) alcool(s) (ou phénol) d'un second. Le trichlorure d'acide benzénique fut également utilisé Schéma I.24.<sup>24</sup>

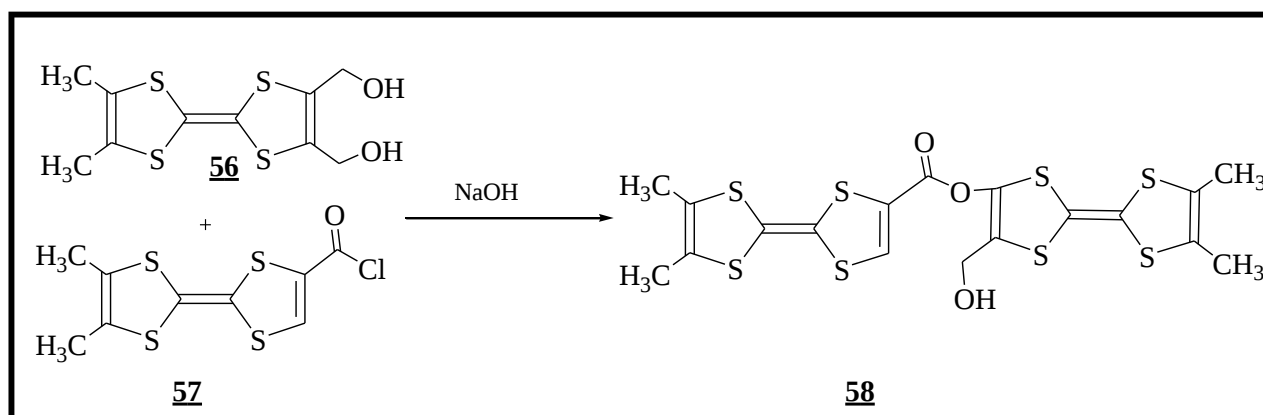


Schéma I.24

<sup>23</sup> L. Parkanyi, P. Hencsei, L. Nyulaszi, *Journal of Molecular Structure*, 377, (1996), 27-33

<sup>24</sup> J.P. Legros, F. Dahan, L. Binet, C. Carcel, J.M. Fabre, *J. Mater. Chem.*, 10, (2000), 2685-2691

### 13. Ethérification de l'alcool polyvinylique :

La présence de nombreux groupes hydroxyles libres sur la chaîne de l'alcool polyvinylique rend possible un grand nombre de transformations chimiques parmi lesquelles les plus courantes sont les estérifications et les éthérifications. Au cours de ce travail les auteurs ont étudiés la métallation de l'alcool polyol (PVA) par le carbanion diméthylsulfinyle (DMSO, Na) en milieu diméthyl-sulfoxyde (DMSO)<sup>25</sup>. Schéma I.25.

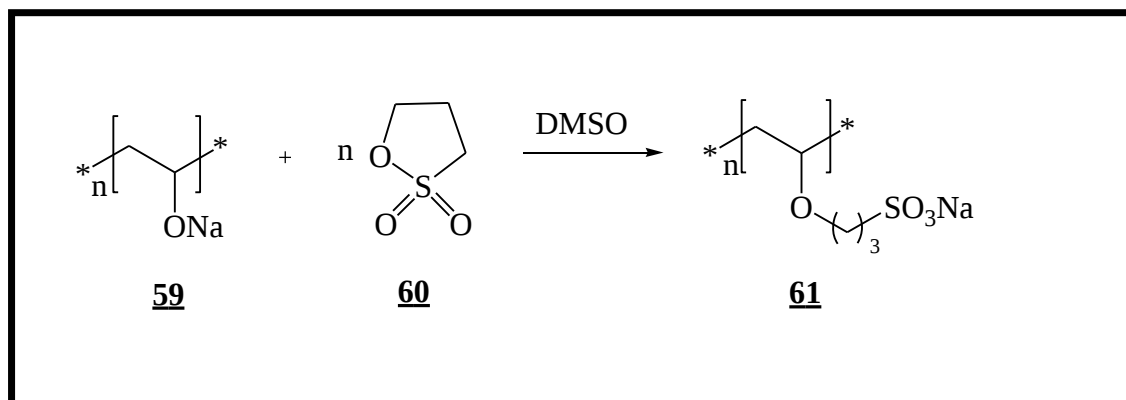


Schéma I.25

### 14. Le biodiesel :

Le biodiesel est constitué des esters d'alkyles d'acides gras produits par estérification et/ou transestérification des légumes, des huiles, et des graisses animales. Le biodiesel est une énergie renouvelable<sup>26</sup>.

#### 14.1. Esters Méthyliques d'Acides Gras (EMAG) :

Les EMAG sont des liquides très peu volatils, insolubles dans l'eau, de viscosité plus élevée que les solvants traditionnels. Ils sont de plus en plus proposés pour le remplacement de divers solvants toxiques ou nuisibles à l'environnement, notamment pour le nettoyage de pièces métalliques. Les esters méthyliques d'acides gras (EMAG) peuvent être obtenus à partir de trois huiles végétales : coco, colza et soja.

<sup>25</sup>F. Dolle, J. Le Moigne, P. Gramain, *European Polymer Journal*, 6, (1970), 1227-1232

<sup>26</sup>W. Shi, B. He, J. Li, *Bioresource Technology*, 102, (2011), 5389-5393

#### 14.2. Esters méthyliques des huiles végétales pour le biodiesel :

La recherche alternative de matières premières pour le biodiesel comme remplaçant partiels du pétrodiesel a récemment été étendue à l'huile de ricin. Les auteurs de ce travail ont montré que l'esther méthylique d'huile de ricin, qu'ils ont préparé, a des propriétés très intéressantes comparé à d'autres esters de la famille de la moutarde<sup>27</sup>.

#### 14.3. Approche pour optimiser les paramètres du procédé pour le biodiesel :

L'huile végétale a des potentialités pour compléter ou remplacer les carburants à base de pétrole, cependant la viscosité élevée des acides gras libres dissuade son utilisation directement au moteur à combustion interne<sup>28</sup>. Pour cela il est nécessaire de procéder à des réactions de transestérification entre les triglycérides **62** et des alcools **17** pour obtenir des monoesters **63** (biodiesel). Ces réactions sont facilitées par des catalyseurs acides ou basiques. Schéma I.26.

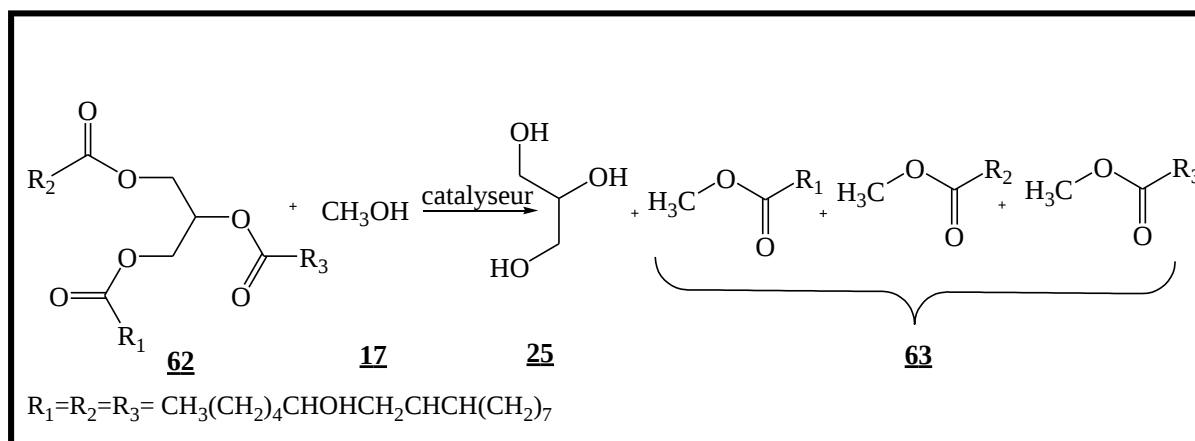


Schéma I.26

#### 14.4. Production de biocarburant propre :

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux, principalement issus de la biomasse pour des applications du secteur des transports. Les biocarburants sont renouvelables, durables et respectueux de l'environnement. Ils ont été proposés comme carburants de

<sup>27</sup> G. Knothe, S. C. Cermak, R. L. Evangelista, *Fuel*, 96, (2012), 535–540

<sup>28</sup> D. F. M. Jose, R. E. Raj, B. D. Prasad, Z. R. Kennedy, A. M. Ibrahim, *Applied Energy*, 88, (2011), 2056–2063.

substitutions pour l'essence moteurs. La production du biocarburant comprend le biodiesel obtenu à partir d'huile végétale par transestérification<sup>29</sup>.

## 15. Protection de la fonction alcool :

### 15.1. Formation d'acétal avec le dihydropyrane (DHP) :

Le dihydropyrane **65** est souvent utilisé pour la protection de la fonction alcool par obtention d'un acétal. Schéma I.27. L'alcool de départ peut être régénéré par hydrolyse acide.

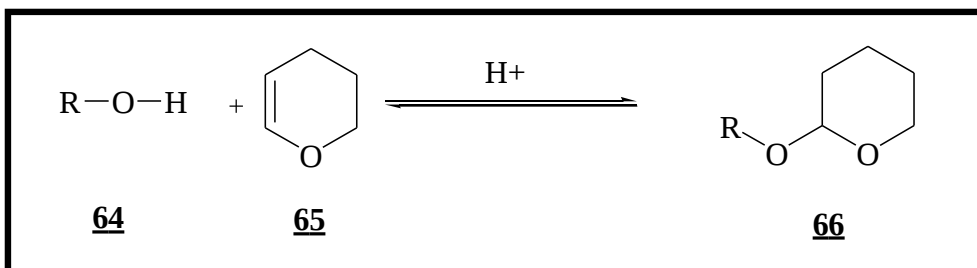


Schéma I.27

## 15.2. Activation des alcools :

### 15.2.1. Tosylation et méthylation:

Les composés  $\omega$ -diiodés (**67-69**) ont été synthétisés<sup>30</sup> à partir de polyéthylèneglycols disponible dans le commerce, après tosylation en présence de triéthylamine dans du dichlorométhane, suivie d'une substitution nucléophile avec de l'iodure de sodium dans l'acétone à reflux. A noter que cette réaction peut également être menée en utilisant le chlorure de méthanesulfonyle. Les rendements globaux sont bons (>85 % à partir du diol). Schéma I.28. Les groupements tosyles, métyles et iodures sont de très bons nucléofuges.

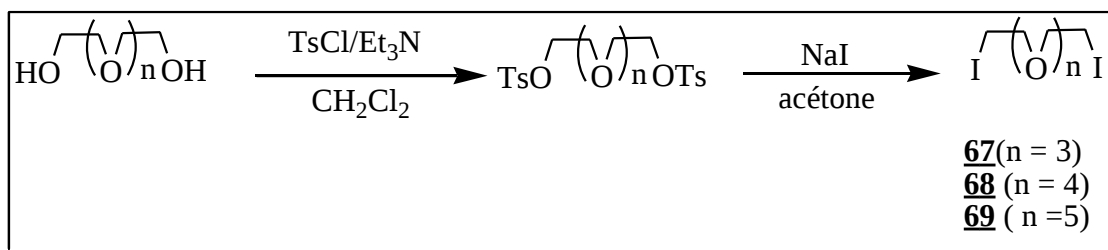


Schéma I.28

<sup>29</sup>D. Wen, H. Jiang, K. Zhang, *Progress in Natural Science*, 19, (2009), 273–284

<sup>30</sup> a) J. Dale, P.O. Kristeansen, *Acta. Chem. Scand*, 26, (1971), 1471. b) H. M. Li, B. Post, H. Morawetz, *Makromol. Chem.*, 154, (1972), 89.

### 16. Protection des amines :

Les composés CBZ (carboxybenzyle) **71** et Boc **70** sont des groupements protecteurs d'amines en synthèse organique. Ils sont communément utilisés pour la synthèse peptidique<sup>31</sup> schéma I.29. Des procédures de synthèse bien connues sont utilisées pour la protection des groupes aminés. De bons rendements sont obtenus.

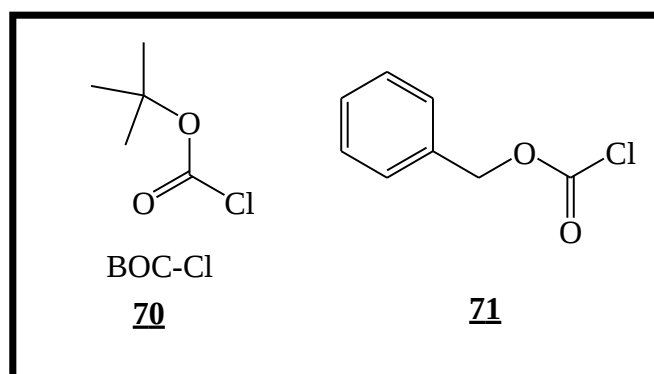


Schéma I.29

#### 16.1. Protection des amines avec les CBZ :

Une protection simple et sélective des amines et acides aminés avec le chlorure de benzyloxycarbonyl (Cbz-Cl) a été réalisés en phase aqueuse en présence de  $\beta$ -cyclodextrine comme catalyseur. D'excellents rendements ont été obtenus à température ambiante. Cette réaction se déroule sans la formation d'un sous-produit.<sup>32</sup> Schéma I.30.

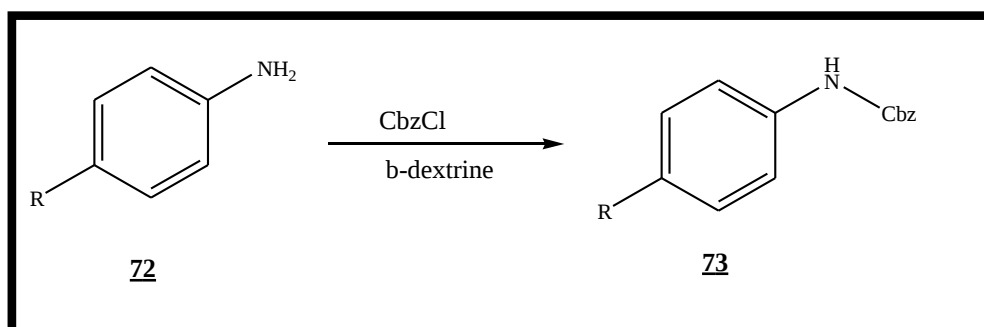


Schéma I.30

<sup>31</sup>M.S.L.Veitia, P.L.Brun, P.J.AFalguieres, C.Feroud, *tetrahedron:Asymmetry*, 20 (2009) 2077-2089

<sup>32</sup>V. P. Kumar, M. S. Reddy, M. Narender, K. Surendra, Y. V. D. Nageswar, K. R. Rao, *Tetrahedron Letters*, 47, (2006), 6393–6396

## 16.2. N-Alkylation :

Expérimentalement la N-alkylation du pyrrole est obtenue par réaction avec du chlorure de benzyle en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30%.<sup>33</sup> Schéma I.31.

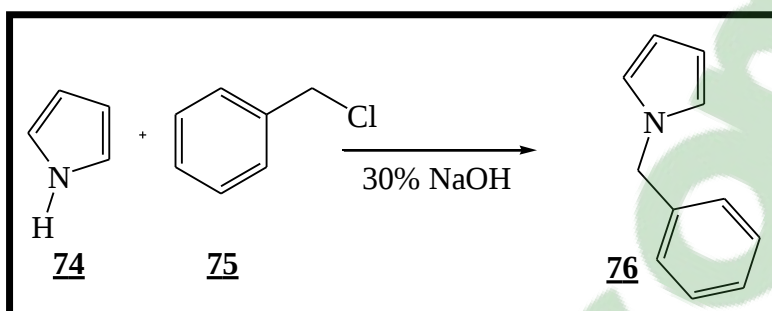


Schéma I.31

## 17. Réactions des amines :

### 17.1. Estérification des dérivés de l'éthanolamine :

Les chercheurs<sup>34</sup> qui travaillent sur les cristaux liquide ont testé l'efficacité du N,N diméthylethanolamine **78** qui est considéré comme produit important lors de sa réaction avec l'acide 3,4,5-tris-[4-(n-dodécane-1-yloxy)benzyloxy] benzoïque **77** pour conduire à l'amine attendue **79**.

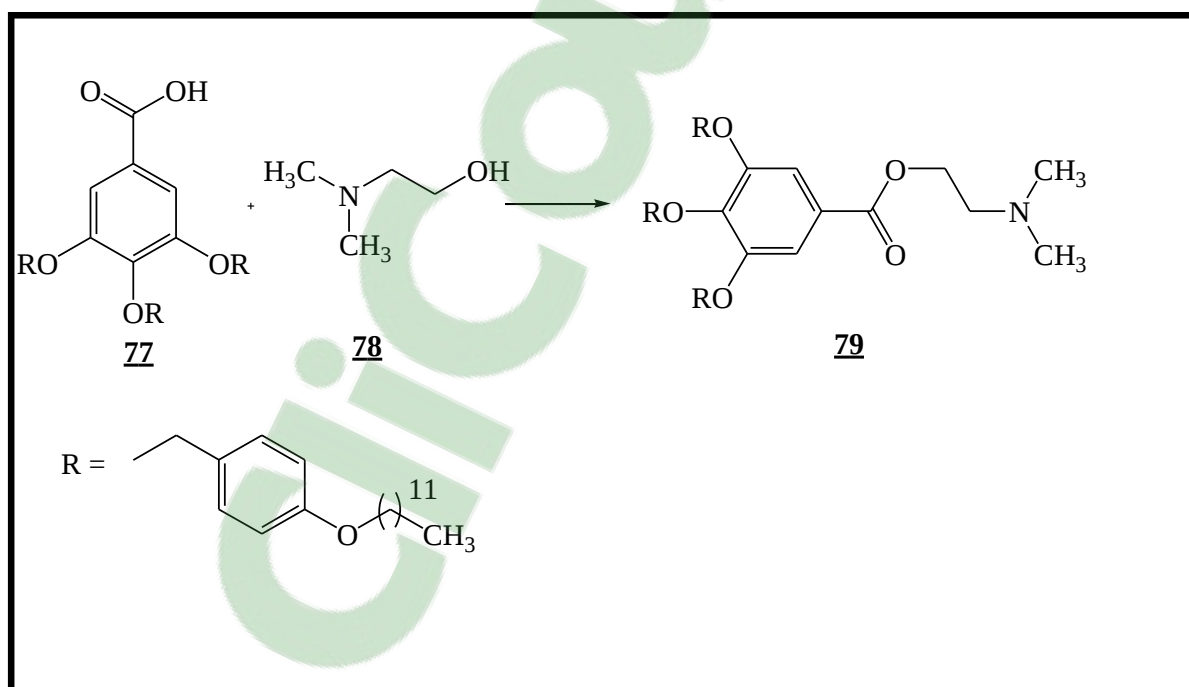


Schéma I.32

<sup>33</sup>E. Murugan, P. Gopinath, *Applied Catalysis A: General*, 319, (2007), 72–80

<sup>34</sup>A. Sakalyte, J. A. Reina, M. Giamberini, *Polymer*, 54, (2013), 5133-5140

### 17.2. Réaction d'amidification entre un acide carboxylique et une amine :

Les auteurs de ce travail ont signalé que les acides phénylboroniques **82**, portant des groupements attracteurs d'électrons en position méta ou para, sont des catalyseurs très efficaces pour la réaction de condensation d'amines avec des acides carboxyliques. De bons résultats sont obtenus dans des solvants peu polaire<sup>35</sup>. Schéma I.33.

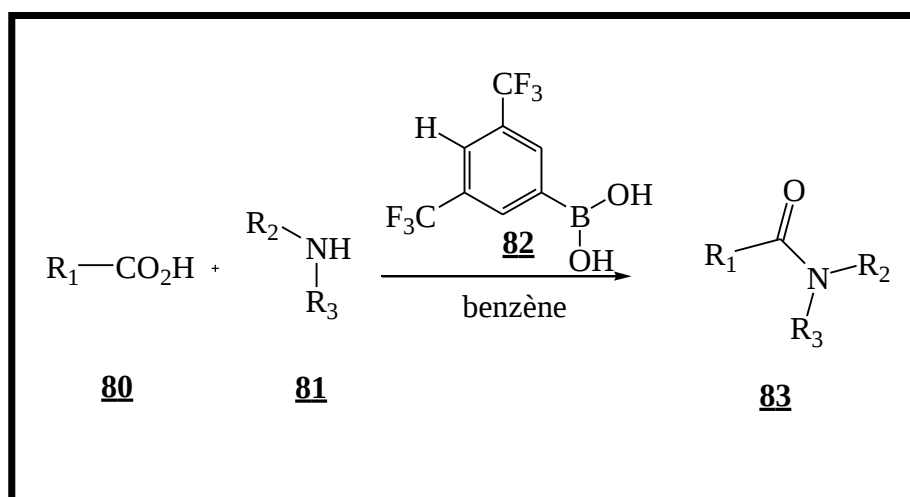


Schéma I.33

### 17.3. Réaction d'amidification entre un chlorure d'acide et une amine :

Smet et Coll. ont préparé le bromoacétamide **86** par traitement du 4-aminobenzo-15-couronne-5 **84** avec le bromure de bromoacétyle **85** dans le dichlorométhane et en présence triéthylamine<sup>36</sup>. Le rendement est de 81%. Schéma I.34.

<sup>35</sup>T. Maki, K. Ishihari, H. Yamamoto, *Tetrahedron*, 63, (2007), 8645–8657

<sup>36</sup>M. Smet, W. Dehaen, *Molecules*, 5, (2000), 620- 628

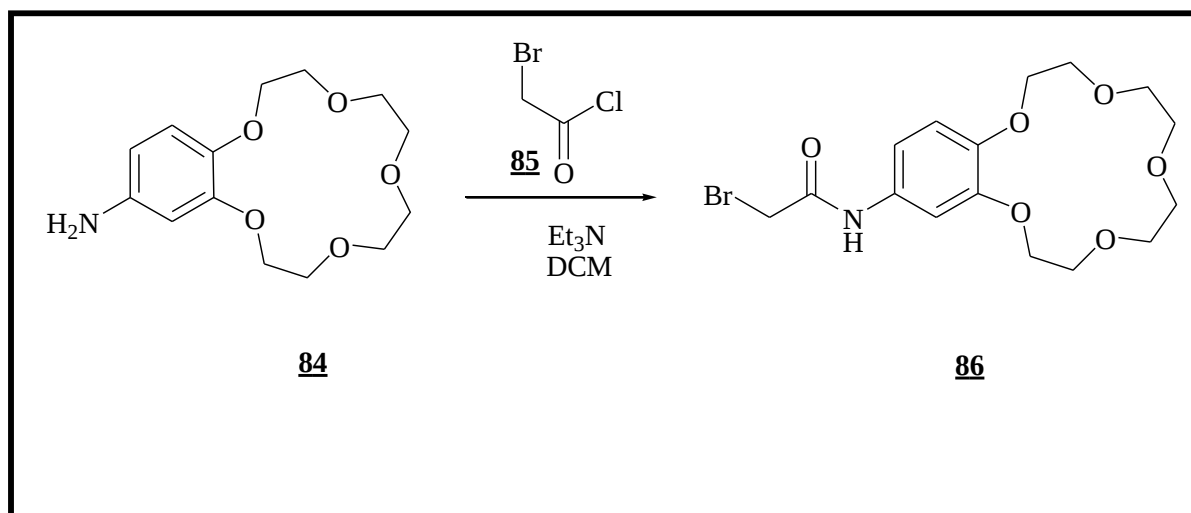


Schéma I.34

### 18. Synthèse de tripode **89** :

Schneider et coll. ont synthétisé des ligands tripodes et leur complexes d'Eu(III), possédant une importante interaction avec les acides nucléiques. Ces deux ligands sont obtenus par réaction entre un tripode trialdéhyde et les amines correspondantes, suivie par réduction, avec du  $\text{NaBH}_4$ , de la base de Schiff formée<sup>37</sup>.

Pour le tripode dérivé de la rhodamine B, il a été synthétisé à partir du tripode trialdéhyde et la B hydrazide. La base de Schiff ainsi obtenue a été utilisée pour la première fois comme capteur chimique fluorescent pour la détermination sélective et la sensibilité à l'égard du cuivre (II) dans une solution tampon éthanoïque à base d'acide chlorhydrique.<sup>38</sup> Schéma I.36.

Clicours.COM

<sup>37</sup> D. K. Chand, P. K. Bharadwaj and H-J. Schneider, *tetrahedron*, 57, **(2001)**, 6727-6732

<sup>38</sup> Z. Xi, W. Chong, D. Lei, M. Lan, X. SaiFeng and T. Zhu, *Sci China Ser B-Chem*, 52, **(2009)**, no. 4, 523-528

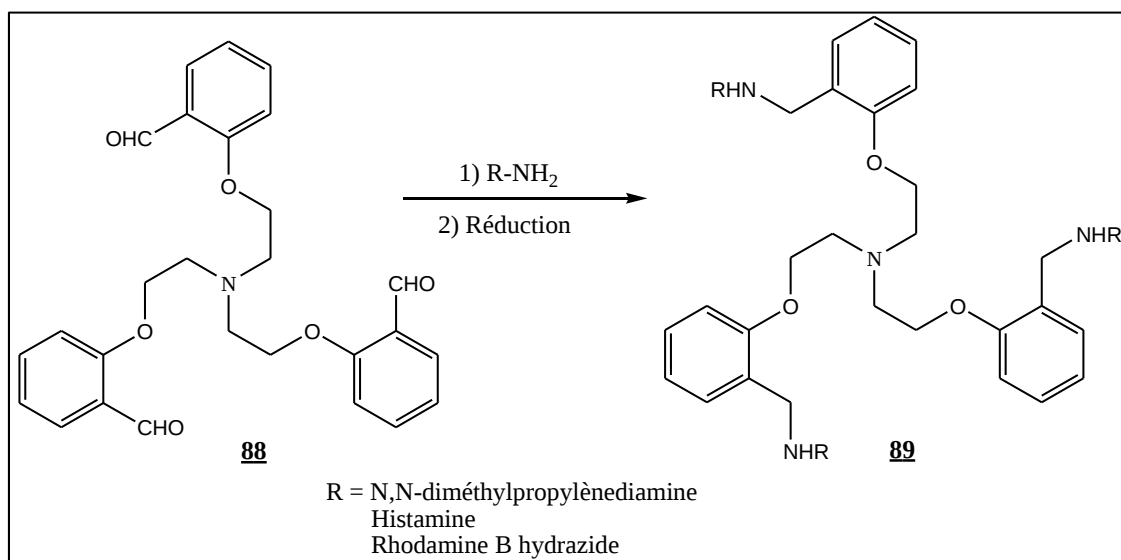


Schéma I.36

### 19. Synthèse du cryptand par réactions entre le trialdéhydes tris(2-amino-ethyl)amine (TREN) **92** :

Le but des auteurs, était de trouver un protocole simple et pratique pour la création d'une base de données pour les imines macrobicycliques. Les auteurs ont d'abord concentré leur attention sur la vérification de la réversibilité de la réaction d'imination, nécessaire pour assurer le contrôle thermodynamique impartiale sur l'ensemble du système. Trois aldéhydes aromatiques tripodes et une amine tris (2-aminoéthyl) amine également tripode ont été choisis<sup>39</sup>. Schéma I.37.

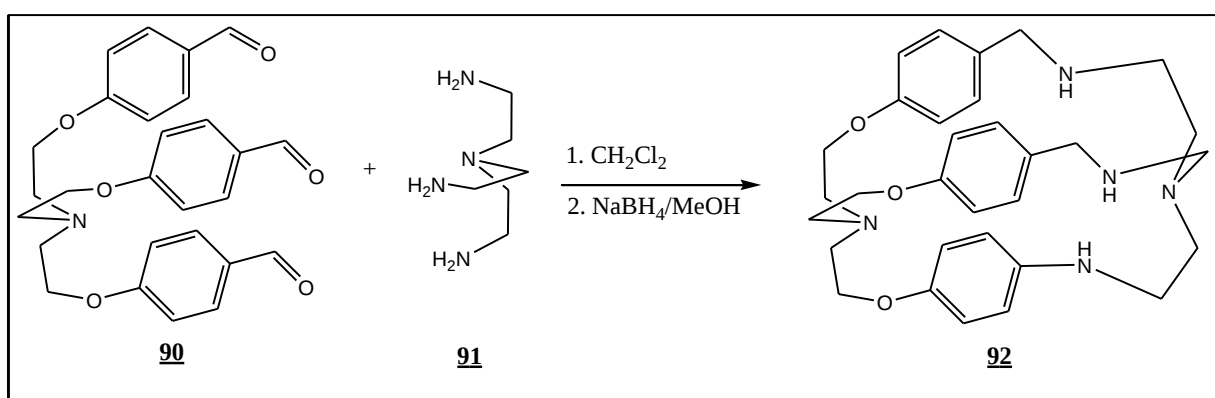


Schéma I.37

<sup>39</sup> K. Ziach, M. Ceborska and J. Jurczak, *Tetrahedron Letters*, 52 (2011), 4452–4455

## 20. Synthèse d'ether-couronnes-azotés pour la reconnaissance d'acides carboxyliques

### 95 :

Afin d'étudier les premières étapes de cette procédure de complexation multi-composant, six tris-(éthers azacrown) ont été synthétisés avec des rendements élevés. Leur aptitude à donner des complexes d'acides mono et tri-carboxyliques a été étudiée par raisonnement magnétique nucléaire du proton dans du méthanol deutéré.<sup>40</sup> Schéma I.38.

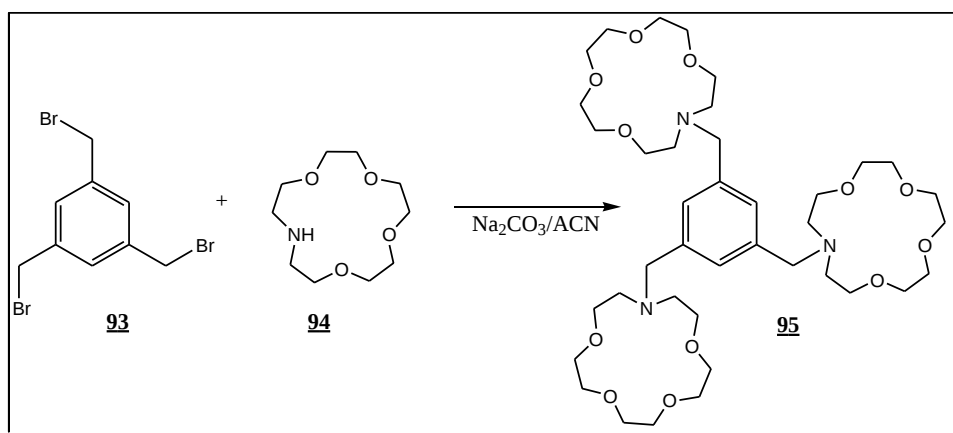


Schéma I.38

## 21. Synthèse du composé 96 dérivés de TTF :

Le composé tris(tétrathiafulvalène) 96 a été obtenu par monodéprotection, en présence d'hydroxyde de césium monohydraté, du mélange d'isomères, cis/trans, 2,6(7)-bis((2'-cyanoéthylthio)-3,7(6)-bis(méthylthio)tétrathiafulvalène suivie d'une addition du 1,3,5-tris(bromométhyl)benzène. Ce composé permet après réaction avec une deuxième molécule de 1,3,5-tris(bromométhyl)benzène et dans des conditions de haute dilution, de conduire à des produits macrocycliques dérivées de tétrathiafulvalène.<sup>41</sup> Schéma I.39.

<sup>40</sup> M. Lee, H. Zali-Boeini, F. Li, L. F. Lindoy and K. A. Jolliffe, *Tetrahedron*, 69, (2013), 38-42

<sup>41</sup> P. Blanchard, N. Svenstrup, J. Rault-Berthelot, A. Riou and J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.*, (1998), 1743-1757

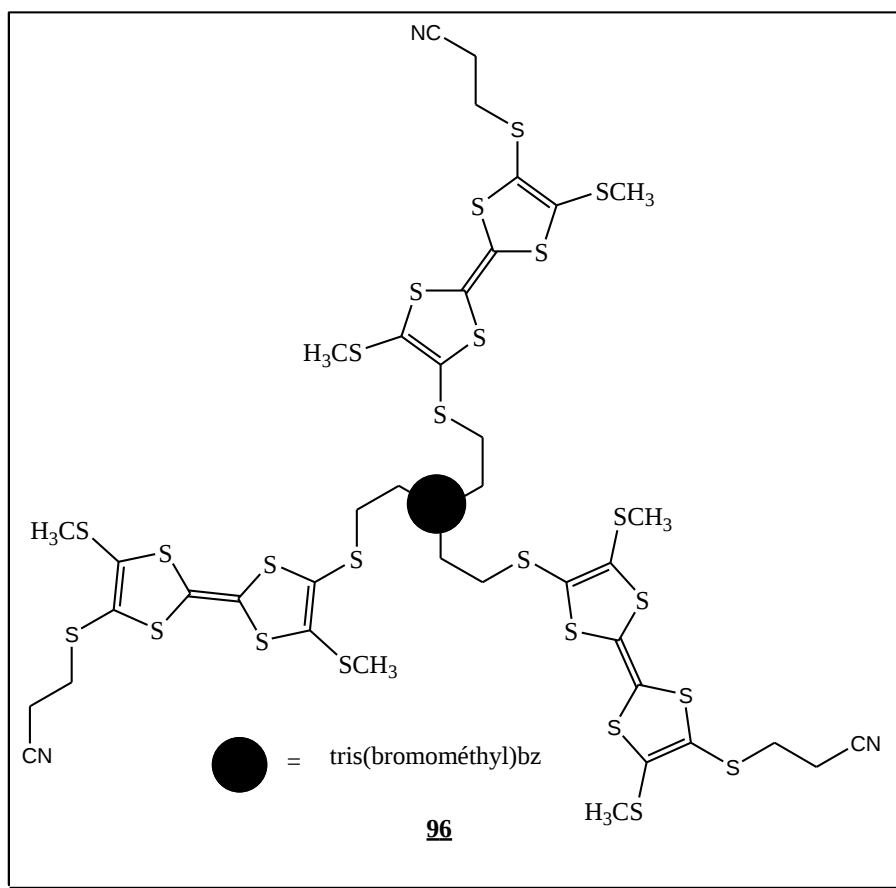


Schéma I.39

# Chapitre II

## Molécules Cibles

## CHAPITRE II

### Synthèse des produits cibles

#### Introduction

La synthèse du composé **B** peut se faire de trois façons différentes. La première consiste en une réaction d'estérification classique entre un alcool, dans notre cas la triéthanolamine et l'acide benzoïque en présence d'un acide minéral comme catalyseur. Après plusieurs essais, nous avons obtenu une faible quantité du produit attendu. Nous nous sommes donc intéressés au chlorure de benzoyle, comme produit de départ, à la place de l'acide benzoïque et en utilisant une solution de soude. Cette voie nous a permis d'obtenir le composé **B** avec un rendement satisfaisant. Une troisième voie a été testée. Elle consiste à faire réagir l'acide benzoïque et le tris(chloroethyl)amine dans une solution alcoolique de soude.

Dans un même ordre d'idée, nous avons préparé le composé **C** par réaction d'estérification entre l'acide phénoxyacétique et le triéthanolamine. Cette réaction a eu lieu en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de diméthylaminopyridine (DMAP) comme catalyseur dans du dichlorométhane.

#### Synthèse du chlorure de benzoyle **A** :

Le chlorure de thionyle réagit avec de l'acide benzoïque dans du dichlorométhane, sous azote et à température ambiante, pour donner le composé **A** avec un rendement de 80%. Schéma II.1

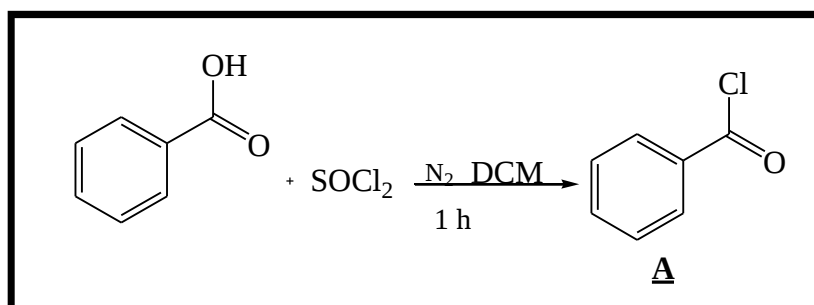


Schéma II.1

### Synthèse du composé **B** :

#### Voie 1 :

Le chlorure de benzoyle et la triéthanolamine réagissent entre eux en présence d'une solution de soude à 10% dans du dichlorométhane à température ambiante. Après 24 heures d'agitation le triester **B** est obtenu avec un rendement de 70%. Schéma II.2

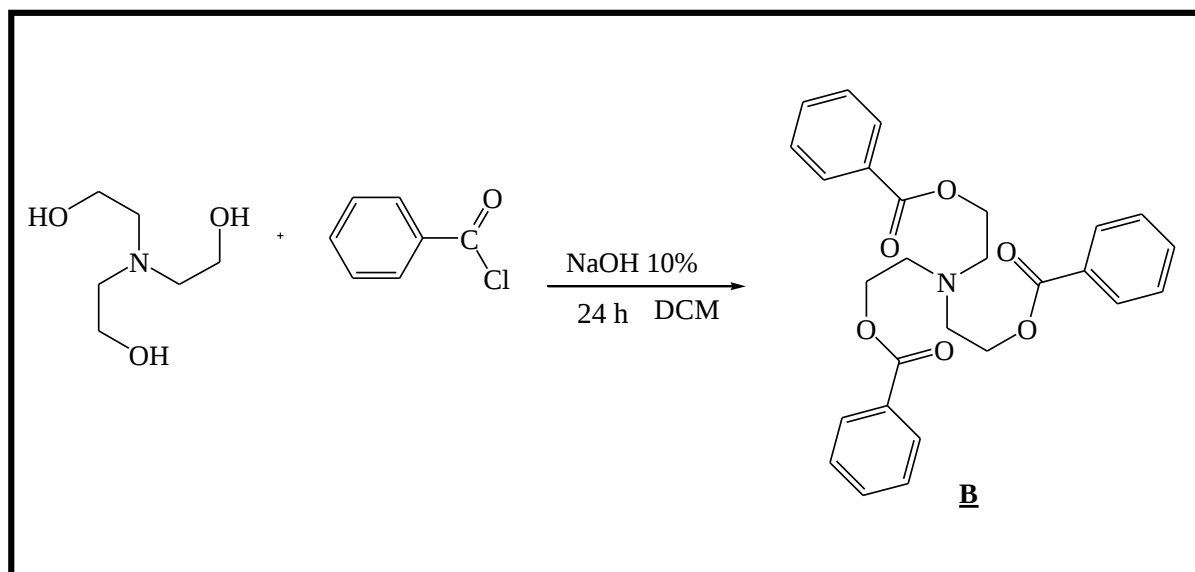


Schéma II.2

#### Voie 2 :

Ce même composé est également obtenu par réaction d'estérification entre la triéthanolamine et l'acide benzoïque, dans du toluène à reflux pendant 24 heures et en présence d'un catalyseur acide. Schéma II.3

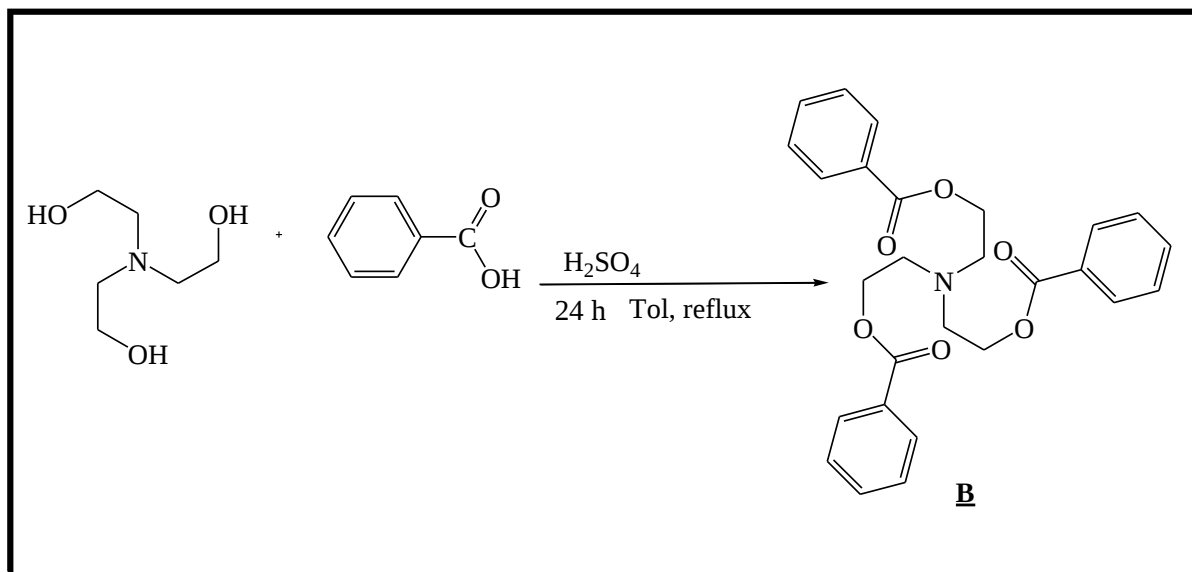


Schéma II.3

**Voie 3 :**

Une troisième voie de synthèse est possible, il s'agit d'une réaction entre le dérivé chloré **D** et l'acide benzoïque en milieu basique dans du dichlorométhane à température ambiante.

Schéma II.4

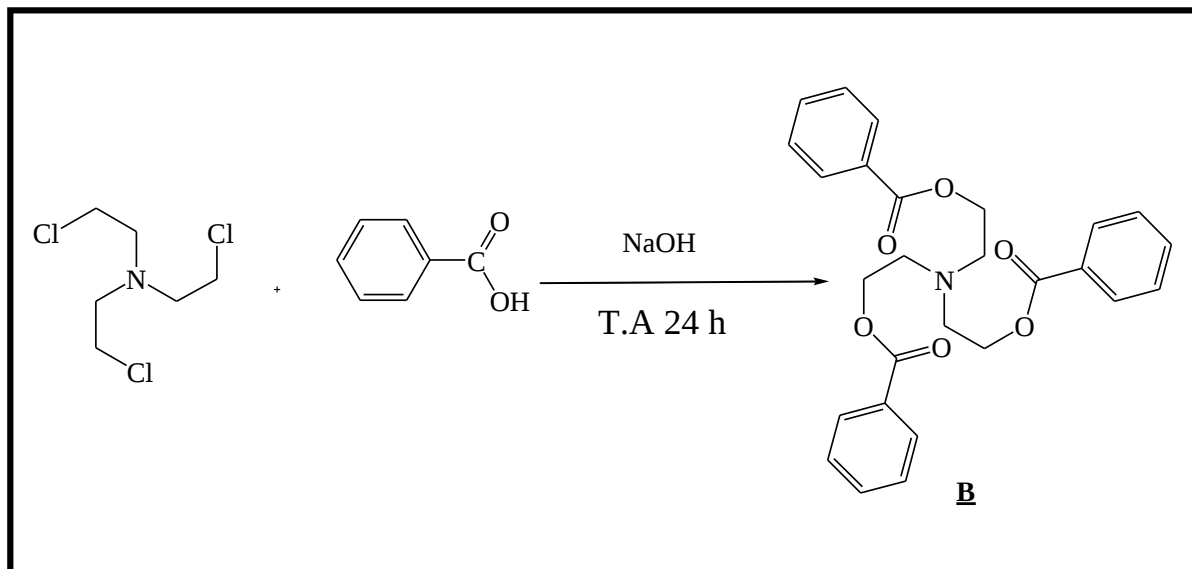


Schéma II.4

Synthèse du composé C :

Méthode A

L'acide phénoxyacétique réagit avec la triéthanolamine dans du dichlorométhane en présence de DCC et de DMAP comme catalyse. Le produit C est obtenu avec un rendement de 90%.

Méthode B :

L'acide phénoxyacétique réagit avec la triéthanolamine dans le toluène en présence l'acide sulfurique concentré à reflux pendant une nuit. Le produit final est obtenu avec un rendement de 15%. Schéma II.5.

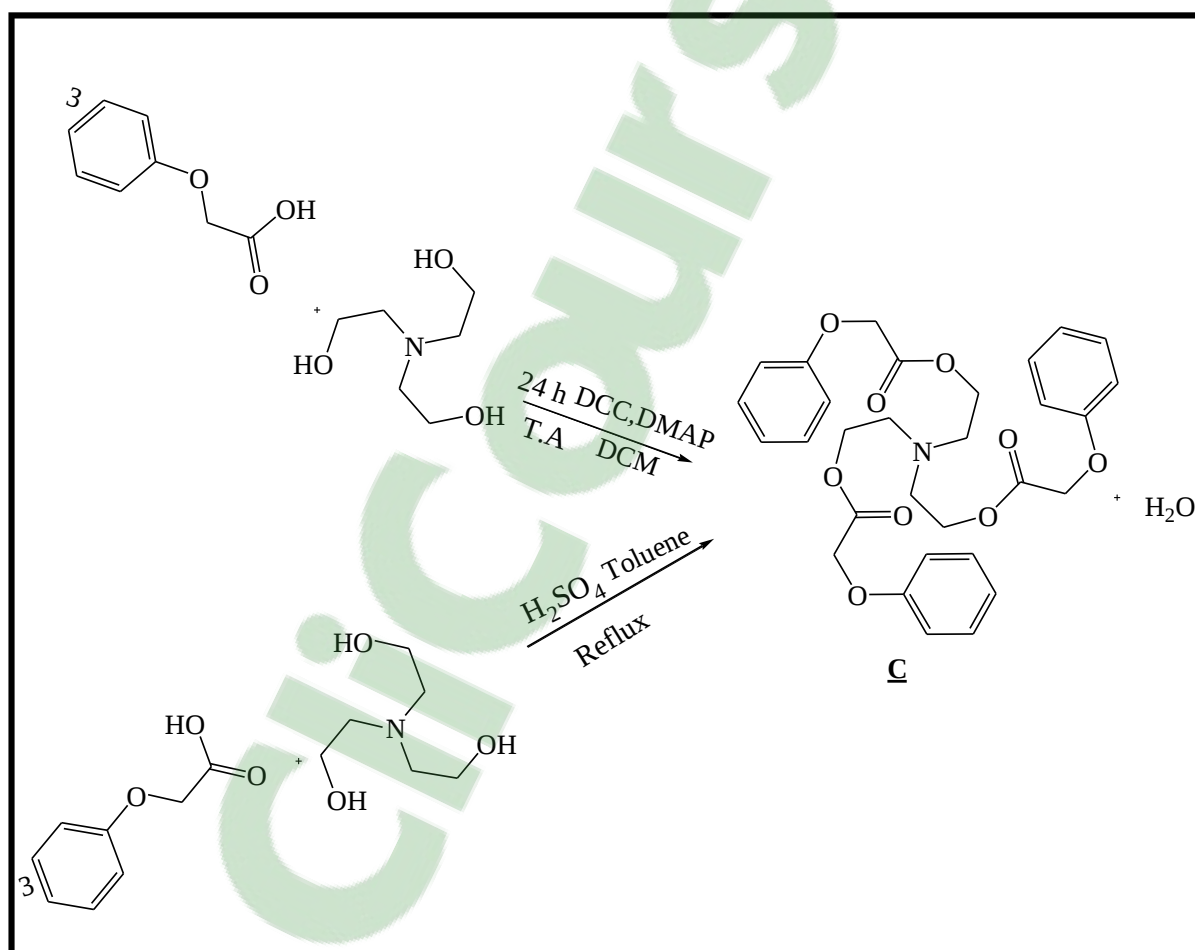


Schéma II.5

## Synthèse de composé D :

Le composé D a été préparé par K Ward, JR.<sup>1</sup> Les réactifs, triéthanolamine et chlorure de thionyle, réagissent dans du dichlorométhane pendant une heure. Le chlorohydrate attendu est obtenu avec un rendement 78%. Schéma II.6

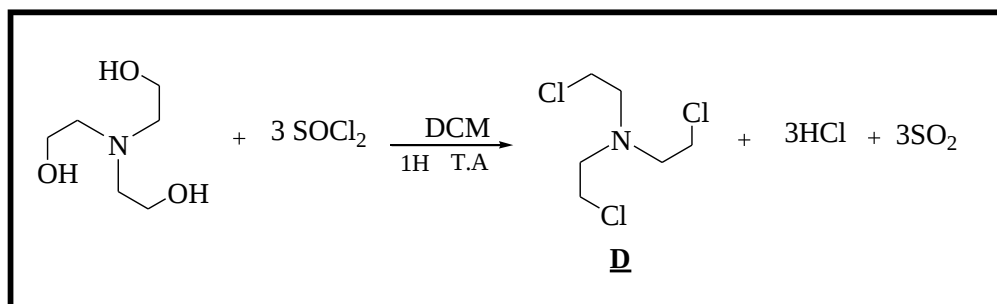
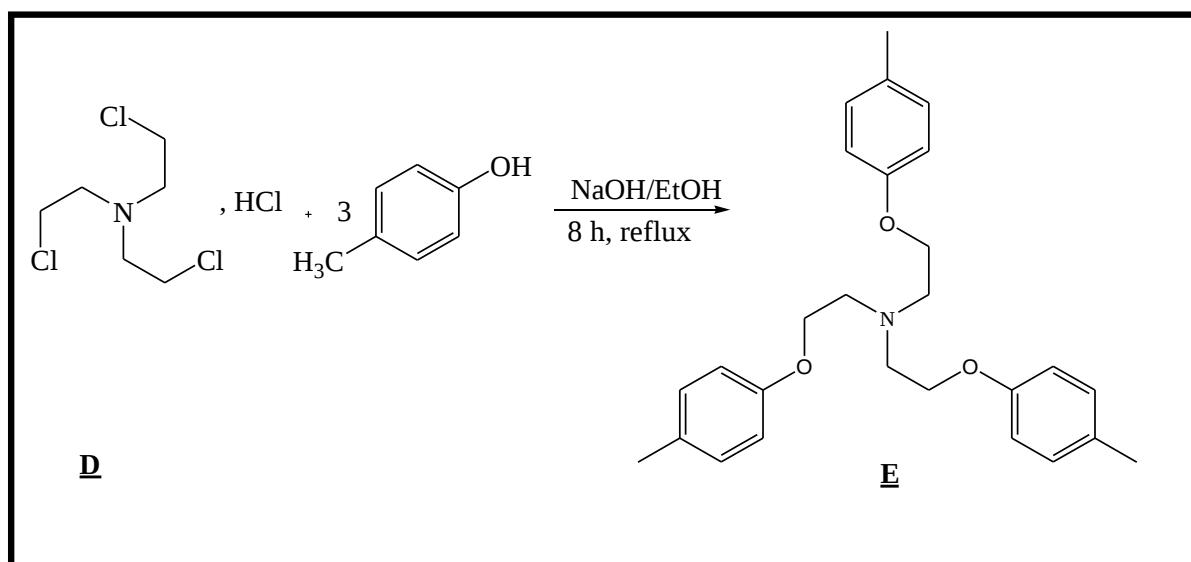


Schéma II.6

## Synthèse du composé E :

Le chlorohydrate ainsi synthétisé réagit avec trois équivalents de *p*-crésol en milieu basique. Le tripode attendu est obtenu avec un rendement de 75%.<sup>2</sup> Schéma II.7



S

Schéma II.7

<sup>1</sup>) K.Ward, JR, *JACS*, 57, (1935), 914-915

<sup>2</sup>) S. K.Dey, A. Pramanik, D. Das, *CrystEngComm*, 13, (2011), 1664-1675

## Synthèse de zincate **F**:

Le bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithio)zincate de tétraéthylammonium **F**. Ce complexe Zinc est obtenu par réaction redox entre de disulfure de carbone et le sodium métal puis, précipitation du thiolate obtenu sous forme d'un sel de zinc (II) et de tétraéthylammonium.<sup>3</sup> Schéma II.8.

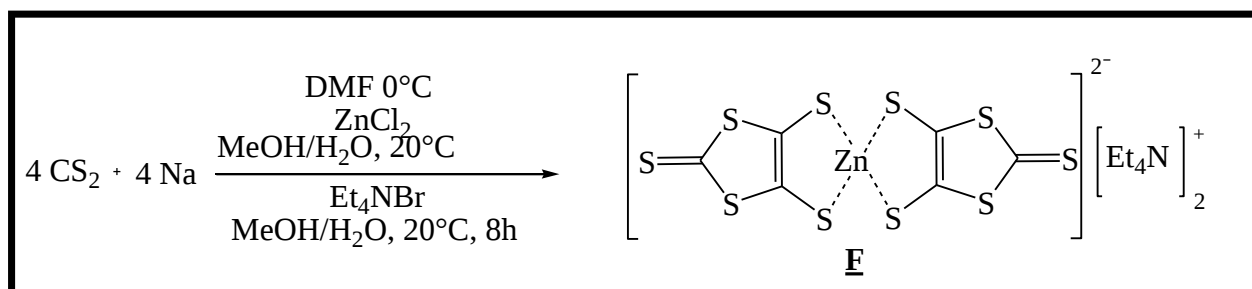


Schéma II.8

## Synthèse du composé **G** :

L'alkylation du zincate est ensuite menée en présence de 3-bromopropionitrile à reflux de l'acétonitrile, conduit à la 4,5-bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2- thione **G** porteur du groupement protecteur cyanoéthyle, avec un rendement de 90%.<sup>4</sup> Schéma II.9.

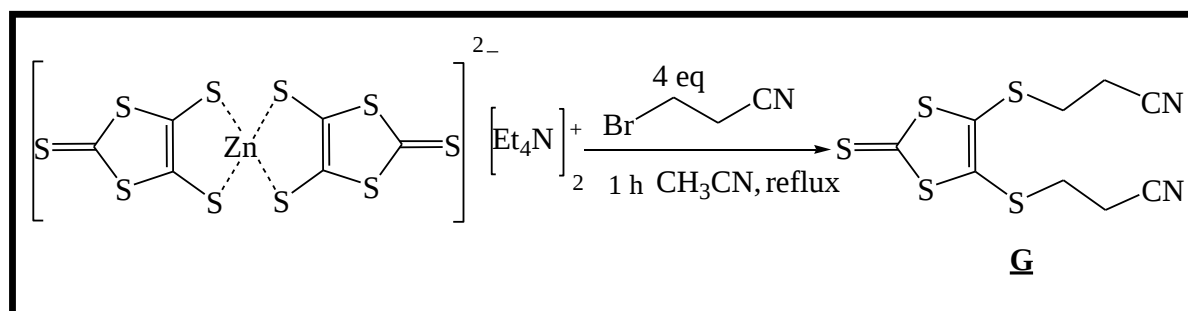


Schéma II.9

<sup>3</sup> T. K. Hansen, J. Becher, T. Jørgensen, K. S. Varma, R. Khedekar, and M. P. Cava. Organic Syntheses, Coll. Vol. 9, (1998), 203; Vol. 73, . 1996. 270

<sup>4</sup> N. Seventrup, J. Becher, Synthesis, 1994, 225

## Monodéprotection du composé G :

Le monothiolate attendu est quantitativement préparé avec un équivalent de base (hydroxyde de césium mono hydraté) avec élimination d'une molécule d'acrylonitrile. Mais surtout, une des caractéristiques importantes de cette méthode est de pouvoir effectuer une déprotection sélective des fonctions thiolates après addition du nombre d'équivalents approprié d'hydroxyde de césium.<sup>5</sup> Schéma II.10

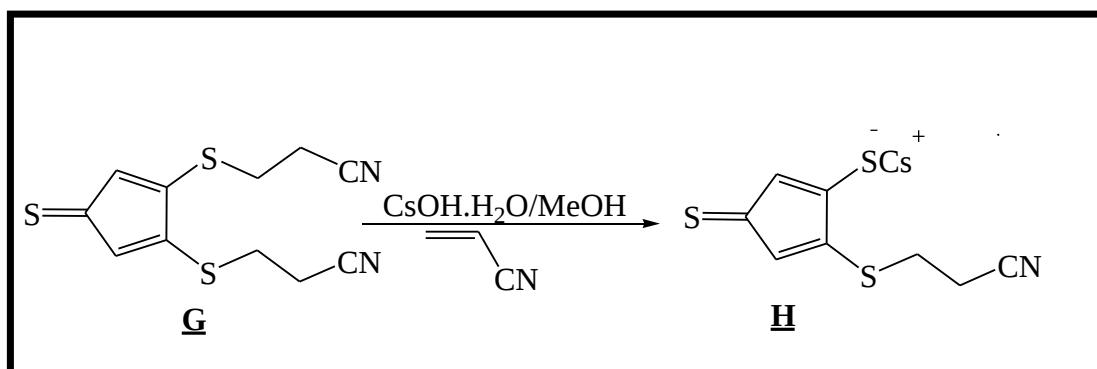
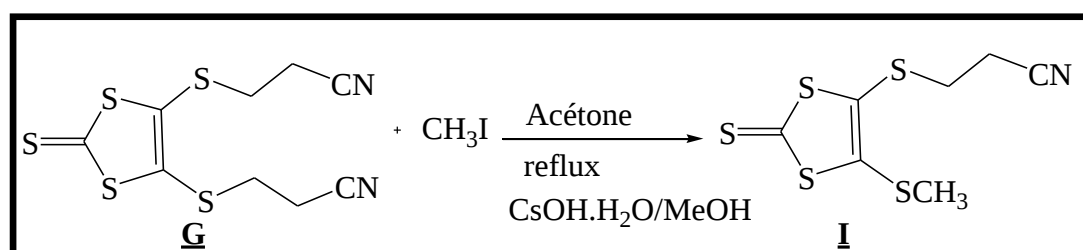


Schéma II.10

## Synthèse du composé I:

L'utilisation de la méthodologie mise au point par Becher, permet de synthétiser le composé **I** en effectuant une mono déprotection de la thione dicyano **G** par un équivalent d'hydroxyde de césium,. Le monothiolate correspondant **H** est quantitativement préparé à partir du dicyano **G**. L'addition d'un excès d'iodométhane permet d'isoler le produit **I** avec un rendement de 70%. Becher Schéma II.11



<sup>5</sup> Thèse de doctorat d'état, M. M. Mazari, Université d'Oran, Septembre 2001

Schéma II.11

## Synthèse du composé **J** :

La thione **G** est un intermédiaire clé dans la synthèse de nombreux TTF thiofonctionnalisés. Il faut cependant noter qu'une transchalcogénéation de **G** (convertir la fonction C=S en C=O) est nécessaire pour le couplage (formation du cœur TTF).

Ainsi par réaction avec l'acétate mercurique dans un mélange chloroforme / acide acétique (3 :1), la thione **G** est transformée en one **J** avec un rendement de 90%.<sup>4</sup> Schéma II.12

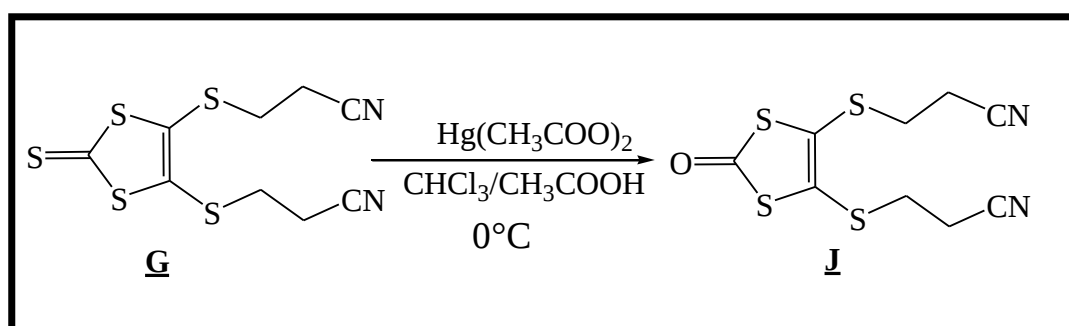


Schéma II.12

## Synthèse du composé **K**

Le bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)zincate de tétraéthylammonium **F** est traité par l'iodométhane en excès. Après deux heures d'agitation à température ambiante dans de l'acétone, le produit, 4,5-bis méthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione **K** est obtenu avec un rendement de 90 %. Schéma II. 13.

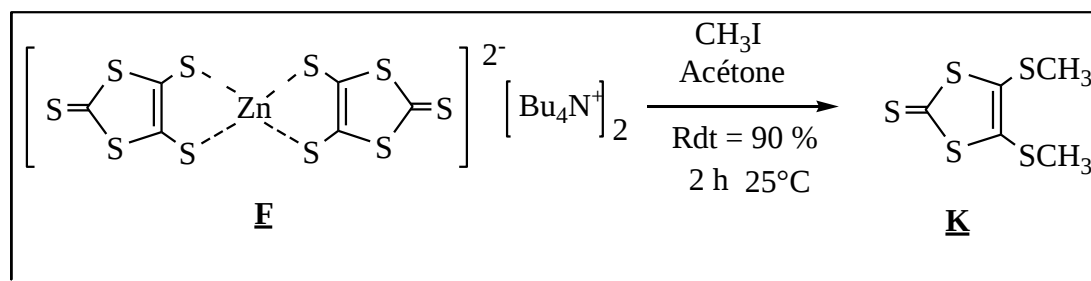


Schéma II.13

## Synthèse du composé L :

Après déprotection de la thione I, à l'aide d'hydroxyde de césium monohydraté dans du méthanol, le sel de césium généré '*in-situ*' réagit avec du chlorhydrate D dans du DMF et conduit à la trithione L obtenue avec un rendement de 50%. Schéma II.14.

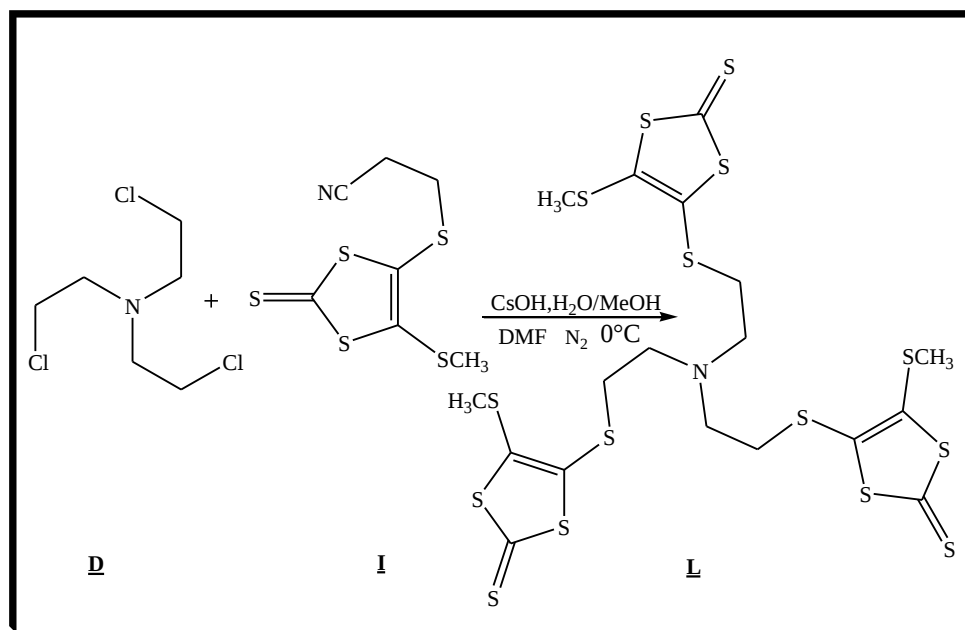


Schéma II.14

## Transchalcogénéation du composé L

Après une transchalcogénéation quantitative de L à l'aide d'acétate mercurique et couplage de ce dernier avec le composé 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione K dans un mélange toluène / triéthyl phosphite, le TTF M est obtenu avec un rendement de 70 % (Schéma II.15).

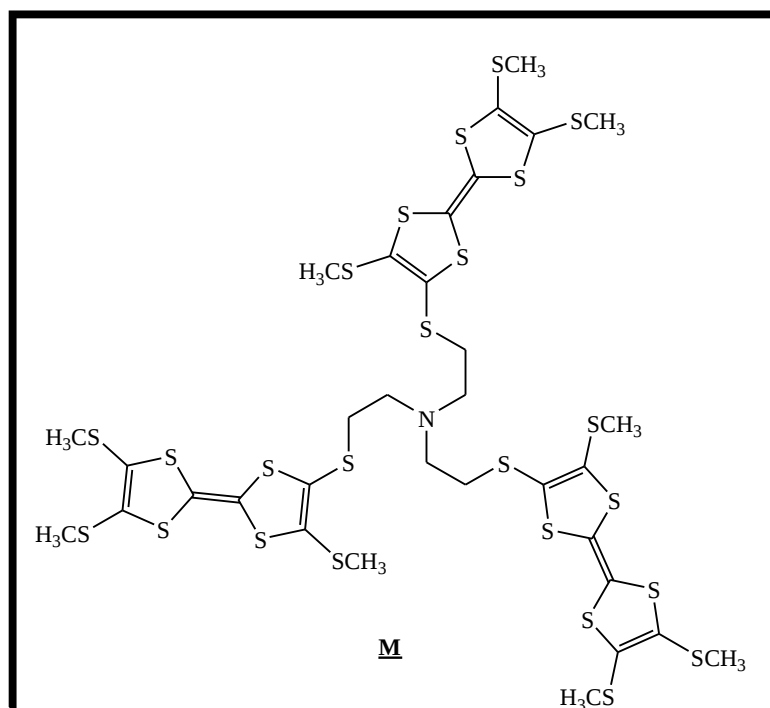


Schéma II.15

### Synthèse de molécules dérivées de la pyridine et de l'aniline

Beaucoup de récepteurs moléculaires ont été synthétisés pour la complexation de différents cations métalliques. Notre but est de pouvoir préparer des molécules capables de retenir des cations de métaux lourds tels que Pb(II), Hg(II), etc...

Pour cela nous nous sommes intéressés dans ce travail à quelques composés azotés, dérivés de l'aniline et de la pyridine. Il nous a fallu dans un premier temps protéger l'amine primaire. Ceci a été fait avec du chlorure de mésyle et (ou) de tosyle en milieu basique. La réaction du 1,2-dibromoéthane ou le 1,2-dichloroéthane sur l'aniline protégée **N** donne le composé N-alkylé monobromé halogéné **O**. Ce dernier, en présence de sulfure disodique dans l'acétonitrile, conduit au produit attendu **P** avec un rendement de 50%. Schéma II.16.

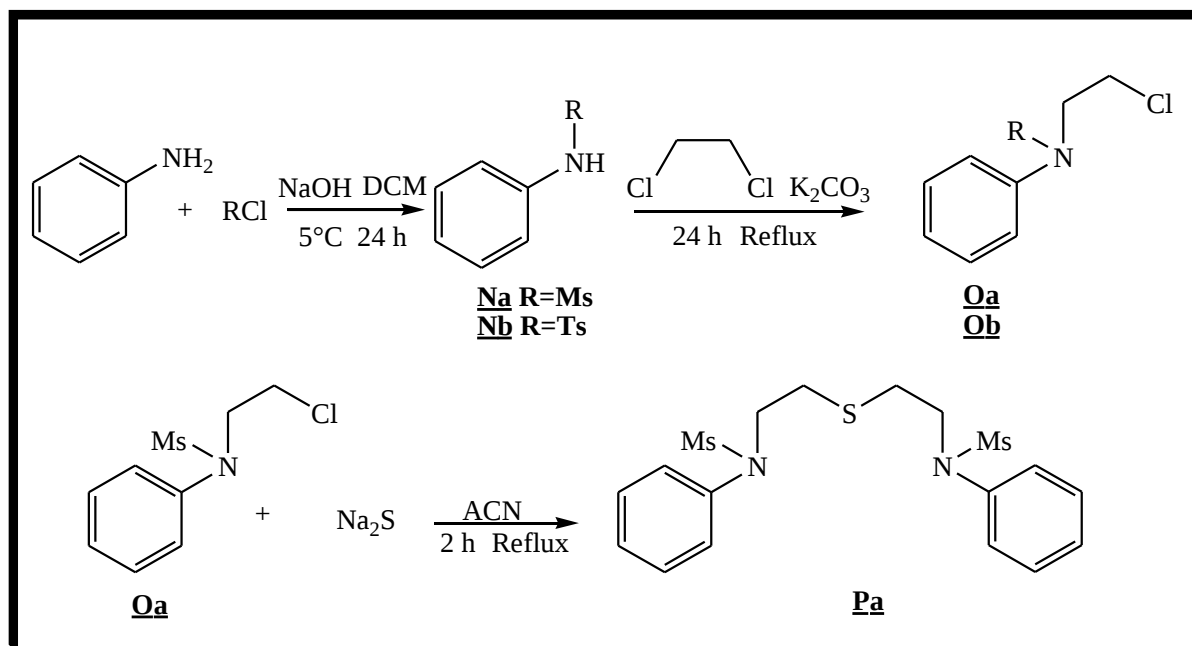


Schéma II.16

# Chapitre III

## Partie expérimentale

### CHAPITRE III

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### APPAREILLAGE

Pour réaliser ce travail nous avons fait appel à différentes techniques d'analyses qui ont été réalisées au laboratoire de synthèse organique appliquée de l'université d'Oran

##### 1. Spectroscopie RMN :

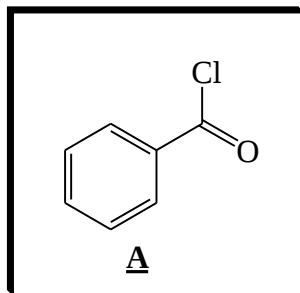
Les spectres de résonance magnétique nucléaire RMN  $^1\text{H}$ , ont été enregistrés sur un appareil à transformé de Fourier, BRUKER AC 300 P (300 HMz).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire, RMN  $^{13}\text{C}$ , ont été enregistrés à 75 HMz et 50 HMz sur le même appareil. Les solvants utilisés sont deutérés et les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm).

Les signaux sont décrits comme suit : s (singulet) ; d (doublet) ; t (triplet) ; q (quadruplet) ; dd (doublet de doublet) ; dt (doublet de triplet). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz).

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre IR à transformée de Fourier JASCO-4200, sur des pastilles d'échantillons de produits mélangés au bromure de potassium (KBr). Les fréquences de vibration sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ .

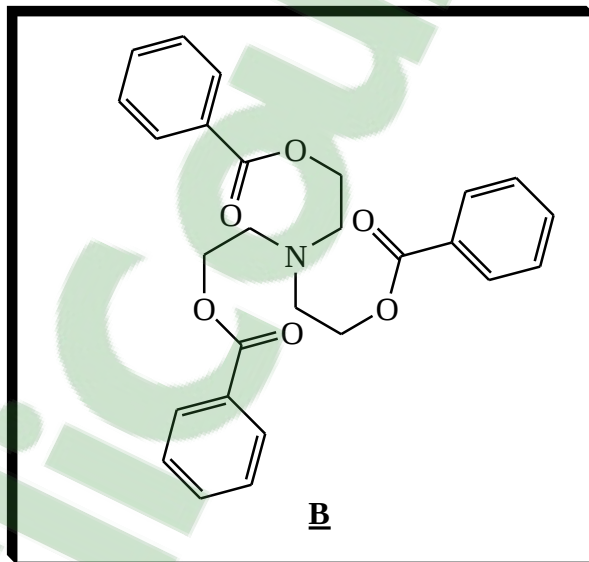
Synthèse du chlorure de benzoyle A :



(0,02 mole) (1,45 ml) de chlorure de thionyle dans 20 ml de dichlorométhane, sont additionnés goutte à goutte à une solution d'acide benzoïque (0,002 mole) (2,44g) dans 20 ml de dichlorométhane. L'agitation est maintenue pendant une heure. Après évaporation du solvant le résidu est lavé à l'éther sec puis séché par  $\text{MgSO}_4$ . le composé A est obtenu par distillation à pression normale avec un rendement de 80%.

P Eb = 198°C

Synthèse de composé B :



### Voie 1 :

Un mélange de (0,001 mole) (0,2 g) d'acide benzoïque et de (0,001 mole) (0,13 g) de triéthanolamine est porté à reflux du toluène, en milieu acide sulfurique. Le mélange réactionnel est additionné d'eau puis traité avec une solution de bicarbonate de sodium puis à l'eau. Une fois le toluène évaporé le produit d'estérification est obtenu avec un faible rendement.

### Voie 2 :

(0,003 mole) (0,149 g) de triéthanolamine est traitée par une solution de soude à 10%. Après 30 minutes d'agitation le mélange réactionnel est additionné de 20 ml de chloroforme et 20 ml d'eau distillé.

La phase aqueuse récupérée est traitée par (0,009 mole) (4,2 g) de chlorure de benzoyle en solution dans du chloroforme. L'agitation est maintenue pendant 24 heures à température ambiante. La phase organique est séparée de la phase aqueuse par décantation puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant le produit **B** est obtenu avec un rendement de 70%.

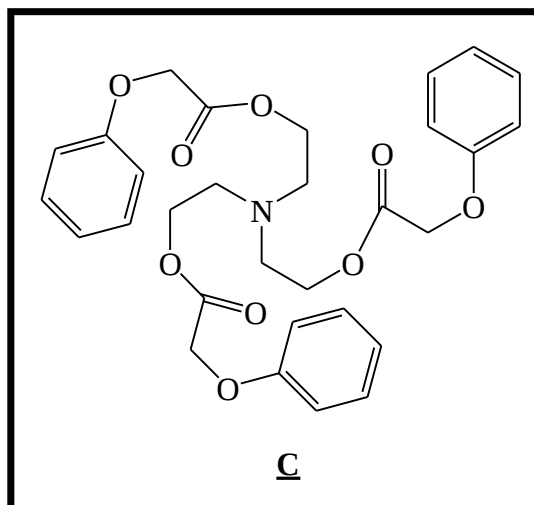
### Voie 3 :

(0,015 mole) (1,83 g) d'acide benzoïque est traité pendant une heure, sous agitation, dans une solution alcoolique formée d'hydroxyde de sodium (0,015 mole) (0,6 g) dans 20 ml d'éthanol. (0,005 mole) (1,2 g) de tris(chloroethyl) amine sont additionnés au mélange réactionnel. Après une nuit d'agitation le mélange réactionnel est évaporé et le résidu repris au dichlorométhane. Après lavage puis séchage de la phase organique le solvant est évaporé sous vide et le produit attendu est obtenu.

$\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 2.00 (6H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ,  $J=11,23\text{Hz}$ , t); 3,80 (6H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $11,23\text{Hz}$ , t); 7.00 (15H, Ph,  $J=8,72\text{Hz}$ , m)

IR ( $\nu, \text{cm}^{-1}$ ) Ph ( $3072 \text{ cm}^{-1}$ ); CH ( $2876 \text{ cm}^{-1}$ ;  $2932 \text{ cm}^{-1}$ ); C=O ( $1722 \text{ cm}^{-1}$ ); C-O ( $1213 \text{ cm}^{-1}$ ); N-C ( $1452 \text{ cm}^{-1}$ ).

Synthèse du composé C:



**Méthode A:**

Une solution est formée à partir de (0,003 mole) (0,456 g) d'acide phénoxyacétique et de (0,001mole) (0,149 g) de triéthanolamine dans 30 ml de dichlorométhane. L'addition goutte à goutte sous agitation, de (0,0045mole) (0,927g) de DCC et de (0,9mmole) (0,109g) de DMAP en solution dans du dichlorométhane se fait par l'intermédiaire d'une ampoule isobare. A la fin de cette addition le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 heures, la réaction est suivie par une CCM (éluant éther/éther de pétrole) (60/40). Le traitement de cette dernière et la purification sur colonne chromatographique conduit au composé C.

Composé C : un solide.

Rendement = 90 %

**Methode B:**

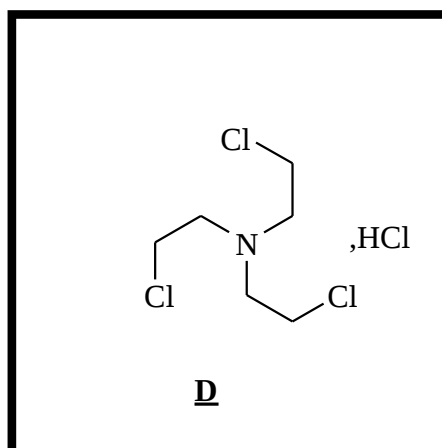
(0.003mole) (0.456g) d'acide phénoxyacétique et (0.001mole) (0.149g) de triéthanolamine sont placés dans 100 mL de toluène. 10 mL d'acide sulfurique concentré sont additionnés au mélange et à reflux pendant 4 heures. Dans un deuxième temps, une solution aqueuse de bicarbonate de sodium est préparée (7.5g de NaHCO<sub>3</sub> dans 100ml d'eau). Cette solution sert au traitement du mélange réactionnel. L'opération est répétée plusieurs fois. La phase organique récupérée est séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Le toluène est évaporé. Une CCM, utilisant comme éluant le dichlorométhane, relève la présence du composé C.

Rendement : 15%.

$F^{\circ}C=110^{\circ}C$

RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm) : 2,82 (6H,  $CH_2-N$ ,  $J=7,14Hz$ , t) ; 4,40 (6H,  $CH_2-O$ , 7,14Hz, t) ; 3,1 (6H,  $CH_2$ , s); 6,80-7,15 (15H, Ph, m).

Synthèse du chlorhydrate de tris(2-chloroethyl)amine D:



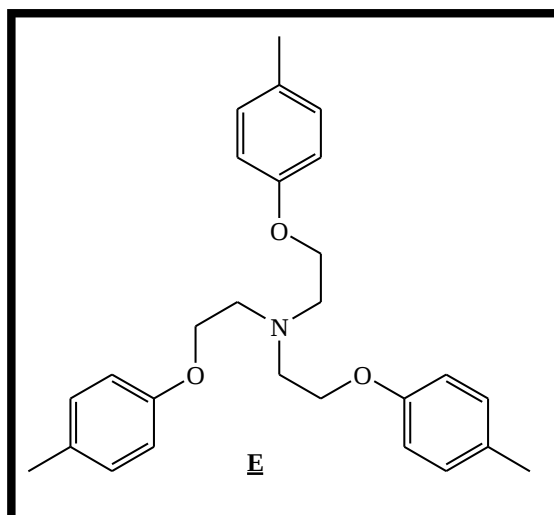
9 ml de chlorure de thionyle dans 20 ml de dichlorométhane, sont additionnés goutte à goutte a une solution de (0,03 mole) 4,6 g de triéthanolamine dans 40 ml de dichlorométhane. A la fin de l'addition l'agitation du mélange réactionnel est laissée pendant une heure supplémentaire. Après l'évaporation du solvant puis lavage du solide formé, avec de l'éther de pétrole on obtient le composé D sous forme de chlorohydrate.

Rendement= 78%

$PF^{\circ}C= 130^{\circ}C$ .

RMN $^1H$  : ( $\delta$ ppm,  $CDCl_3$ ) : 3,56 (6H,  $NCH_2$ , t); 4,00 (6H,  $ClCH_2$ , t).

Synthèse du composé E :



## Partie expérimentale

A une solution de (0,046 mol) 5 g de *para*-crésol dans 30 ml d'éthanol, on a ajouté du (0,055 mol) 2,27 g d'hydroxyde de sodium. La solution est agitée à température ambiante pendant une heure. A la suspension obtenue, (0,015 mol) 3,71 g de chlorhydrate de tris(2-chloroethyl)amine a été ajouté et le mélange agité à température ambiante pendant une heure. Pour compléter la réaction le mélange est porté à ébullition de l'éthanol pendant huit heures. Le solvant est évaporé et le résidu formé est additionné d'eau froide. Le produit est extrait avec trois fois 20 mL de dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau puis séchée sur du sulfate de magnésium. Après filtration et évaporation du solvant le produit est purifié sur colonne chromatographique avec comme éluant un mélange acétate d'éthyle/héxane : 3/7. Le rendement de la réaction est de 78%.

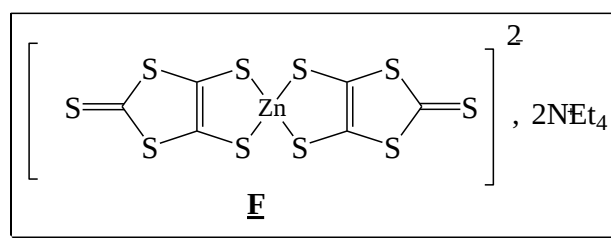
Composé : solide blanc.

PF°C = 65.

RMN<sup>1</sup>H : (δppm, CDCl<sub>3</sub>) : 2,29 (9H, CH<sub>3</sub>, s); 3,12-3,15 (6H, NCH<sub>2</sub>, t), 4,06-4,10 (6H, OCH<sub>2</sub> t), 6,78-6,81 (6H, ArH, d), 7,06-7,08 (6H, ArH, d).

RMN<sup>13</sup>C : (δppm, CDCl<sub>3</sub>) : 20,64 (CH<sub>3</sub>); 54,59 (NCH<sub>2</sub>); 66,98 (OCH<sub>2</sub>); 114,58 (3C, Ar); 130,04 (6C, Ar); 156,81 (6C, Ar).

### Synthèse du zincate F :



Dans un tricol de 3L contenant 480 mL de diméthylformamide dégazé et 240 ml de disulfure de carbone (3,97 mol – 25 éq.), on ajoute à 0°C et sous atmosphère inerte 14,5 g de sodium (0,63 mol – 4 éq.). Après retour à température ambiante, le mélange est agité jusqu'à disparition du sodium (environ 10 h). L'éventuel excès de sodium peut ensuite être détruit par ajout de méthanol (30 ml). On procède alors à l'ajoute de 21,3 g de dichlorure de zinc (0,156 mmol – 1 éq.) en solution dans l'ammoniaque 22 % (460 ml). Le produit précipite finalement par ajout d'une solution de 66 g de bromure de tétraéthylamonium (0,314 mol – 2 éq.) dissous dans 500 ml d'eau. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le précipité est

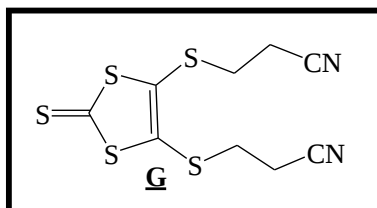
## Partie expérimentale

isolé par filtration et lavé par 100 ml d'eau, 100 ml d'isopropanol et 100 ml d'éther diéthylique. On isole ainsi 89,1 g de zincate avec un rendement de 80%.

Poudre rouge

PF°C = 195- 200°C

### 4,5-Bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione G:



A 27,4 g de zincate (38 mmol) dissous dans 250 ml d'acétonitrile, on ajoute 15 ml de 3-bromopropionitrile (0,19 mol – 5 éq). Le mélange est chauffé à reflux sous atmosphère inerte pendant une heure. Après élimination des sels formés par filtration, le solvant est distillé sous pression réduite. Le milieu est alors repris par 300 ml de dichlorométhane, lavé à l'eau (3 × 250 ml) et séché sur sulfate de magnésium avant d'être concentré de nouveau sous pression réduite. On isole ensuite le 4,5-Bis (2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione par recristallisation dans le méthanol avec un rendement de 95%.

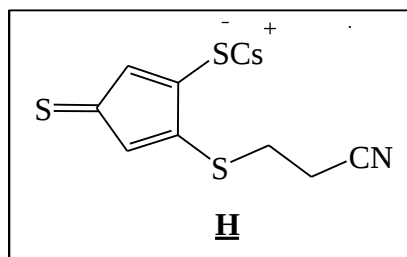
Aiguilles jaunes

PF°C=83°C

RMN<sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>) : 3,16 (4H, J=7,4Hz, t) ; 2,80 (4H, J=7,4Hz, t).

RMN<sup>13</sup>C(CDCl<sub>3</sub>) : 206,5 ; 133,2 ; 114,5 ; 29,3 ; 16,4

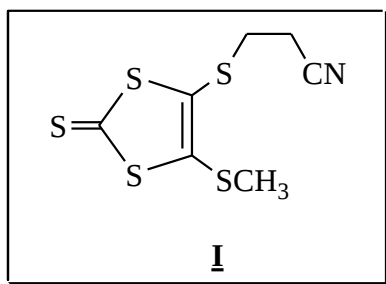
### Synthèse du sel de césium H



## Partie expérimentale

2 g de composé **G** sont mis dans 10 mL de chloroforme et additionnés de 1,28 g d'hydroxyde de césium monohydraté en solution dans 10 mL de méthanol anhydre. Après une demi-heure d'agitation, 30 mL d'éther sont ajoutés pour faire précipiter le sel de césium attendu. Après filtration obtient un solide rouge-orangé avec un rendement de 90%. Le produit ainsi obtenu est engagé dans d'autres réactions sans purification supplémentaire.

### Synthèse du 4-(2-cyanoéthylsulfanyl)-5-méthylsulfanyl-1,3-dithiole-2-thione **I**:



Dans un minimum de dichlorométhane 12,2 g (0,04 mol) de 4,5-bis(2-cyanoéthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **G** sont dissous, sous azote à 0°C. 7,6 g (0,045 mol) d'hydroxyde de césium monohydraté dissous dans le strict minimum de méthanol sec sont alors ajoutés. Après 15 minutes, un précipité apparaît ; 80 mL d'éther diéthylique anhydre sont ajoutés et le précipité est filtré avant d'être redissous immédiatement dans le méthanol sec. Un excès d'iodométhane est ajouté à la solution obtenue, et peu à peu un précipité orange apparaît. Après 30 minutes, le précipité est filtré, lavé au méthanol, puis séché.

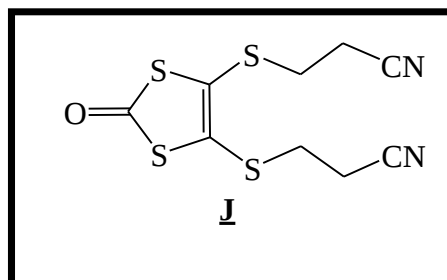
Solide jaune orange.

Rendement : 85 % (8,9 g).

PF°C = 91°C.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) : 3,09 (2H, J=7,4Hz, t) ; 2,76 (2H, J=7,4Hz, t) ; 2,56 (3H, SCH<sub>3</sub>, s).

Synthèse du composé **J** :



(6,1 mmole) (1,85 g) de **G** en solution dans 60 ml de chloroforme, on ajoute une suspension de (15,81 mmole) (5,038 g) d'acétate mercurique dans 20 ml d'acide acétique glacial. Après trois heures d'agitation sous atmosphère inerte, les sels de mercure sont éliminés par filtration sur hyflosupercel. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite. Après recristallisation dans l'éthanol, on obtient 1,303 g de composé désiré avec un rendement de 74%.

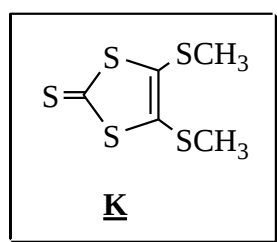
Aiguilles beiges

PF°C = 76

RMN<sup>1</sup>H : (δppm, CDCl<sub>3</sub>) : 3,14 (4H, CH<sub>2</sub>CN, t); 2,79 (4H, CH<sub>2</sub>S, t).

RMN<sup>13</sup>C : (δppm, CDCl<sub>3</sub>): 189,6; 127,3; 117,1; 31,5; 18,7

Synthèse du 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **K**



Un excès d'iodométhane est additionné sur une solution de 10,44g (15 mmol) de bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)zincate de tétrabutyl ammonium **F** dissous dans 250 mL d'acétone. Le mélange est agité pendant 2 heures. Après filtration des sels, l'acétone est évaporé puis le résidu est dissous dans le dichlorométhane et lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, et après évaporation du solvant, la thione est recristallisée dans le méthanol.

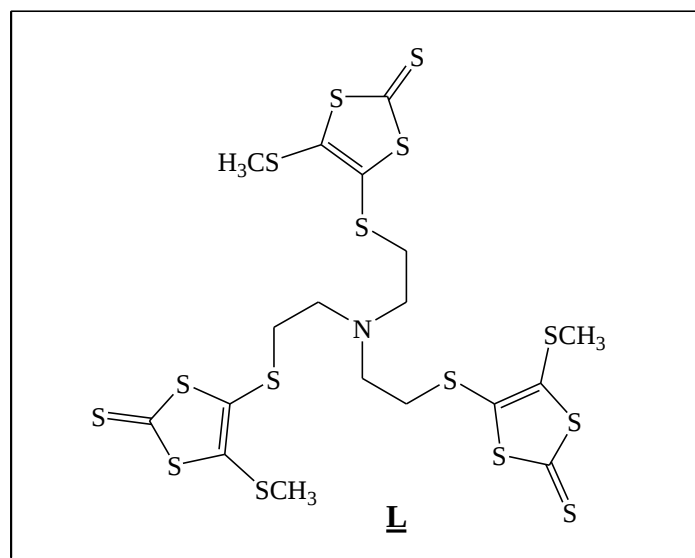
Cristaux jaunes.

Rendement : 75 % (5,1 g).

F = 100°C.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) : 2,41 (6H,  $\text{SCH}_3$ , s).

### Synthèse de la trithione **L**

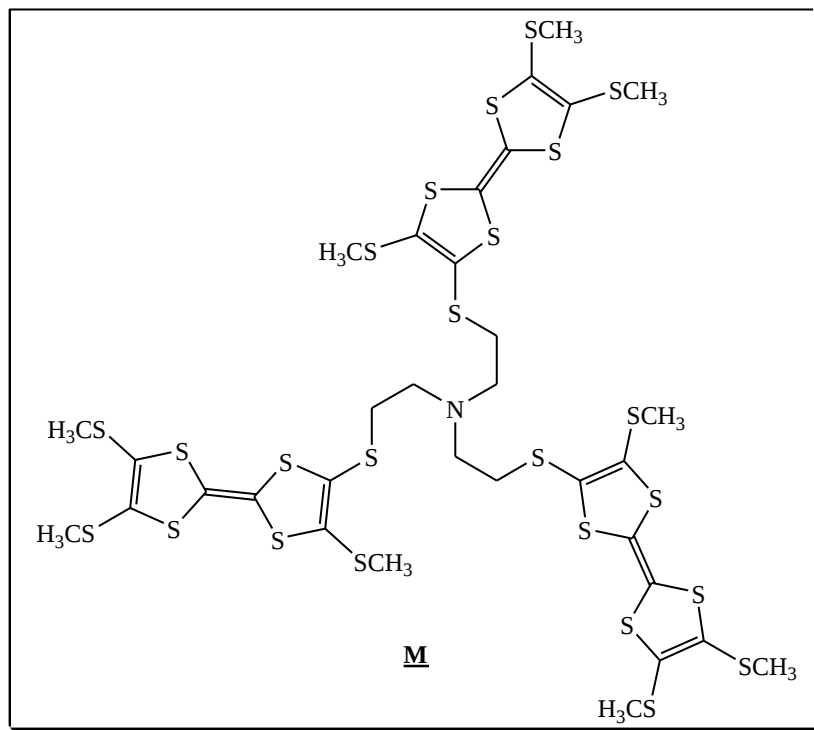


Dans un minimum de dichlorométhane 12,2 g (0,04 mol) de **H** sont dissous, sous azote à 0°C. 7,6 g (0,045 mol) d'hydroxyde de césium monohydraté dissous dans le strict minimum de méthanol sec sont alors ajoutés. Après 15 minutes, un précipité apparaît ; 80 mL d'éther diéthylique anhydre sont ajoutés et le précipité est filtré avant d'être redissous immédiatement dans le méthanol sec. Le chlorhydrate de tris(2-chloroéthyl)amine **D** dans du dichlorométhane est ajouté à la solution obtenue, et peu à peu un précipité orange apparaît. Après 30 minutes, le précipité est filtré, lavé au méthanol, puis séché.

Solide jaune orange.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2,30 (9H,  $\text{CH}_3$ , s), 2,99 (6H,  $J=7,6\text{Hz}$ ,  $\text{S-CH}_2$ , t), 3,11 (6H,  $J=7,6\text{Hz}$ ,  $\text{N-CH}_2$ , t).

Synthèse du dérivé du TTF **M** :

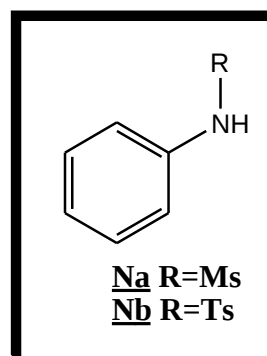


Le composé **M**, dérivé du TTF, est obtenu par transchalcogénéation de **L**. 0,1 mole de ce dernier réagit en présence de 2,5 équivalent d'acétate mercurique dans un mélange chloroforme/acide acétique 3/1. Le produit **L** est obtenu avec un rendement quantitatif.

Le couplage de 0,1 mmole de ce dernier avec 0,3 mmol de 4,5-bis(méthylsulfanyl)-1,3-dithiole-2-thione **K** dans 20 mL de triéthyl phosphite à reflux, conduit au TTF **M**, sous forme d'une huile, avec un rendement de 50 %..

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2,25 (27H,  $\text{CH}_3$ , s), 2,99 (6H,  $J=7,6\text{Hz}$ ,  $\text{S-CH}_2$ , t), 3,10 (6H,  $J=7,6\text{Hz}$ ,  $\text{N-CH}_2$ , t).

Synthèse de la N-mésylaniline **Na** et N-tosylaniline **Nb** :



1,86 g (0,02 mole) d'aniline et une solution de 1 g NaOH dans 10 mL d'eau distillée sont additionnées goutte à goutte (0,02 mole) de chlorure de tosylé ou de mésyle dans 10 mL dichlorométhane de telle sorte que la température ne dépasse pas 5°C. L'agitation du mélange réactionnel est maintenue pendant une nuit. Le lavage à l'eau jusqu'à pH neutre, est suivi d'un séchage sur MgSO<sub>4</sub>, filtration puis évaporation du solvant. Le produit obtenu est recristallisé dans l'éthanol.

**Le composé Na** : Solide blanc

F°C = 100°C.

Rendement = 21 %.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 3.05 (3H, CH<sub>3</sub>, s), 3.46 (NH, s), 7.32-7.35 (5H, Ph)

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 39.57, 121.32, 125.85, 130.13, 137.30

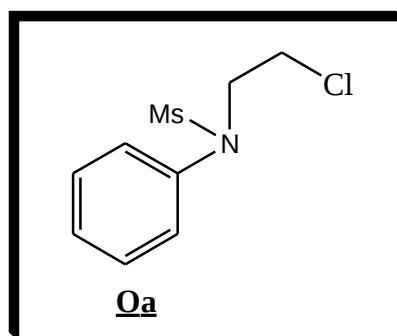
**Le composé Nb** : Solide blanc

F°C = 102°C.

Rendement = 89 %.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 2.43 (3H, CH<sub>3</sub>, s), 7.15 (4H, Ph, m), 7.23 (4H, Ph), 7.74 (2H, Ph)

### Synthèse de la N-mésyl-N-phényl-2-chloroéthanamine Oa



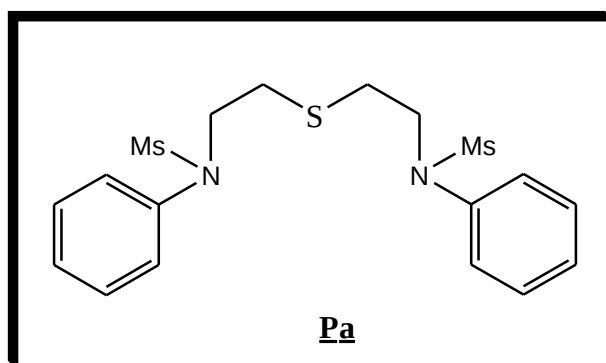
Une solution de 1g (5,8mmole) de N-mésylaniline Na dans 20 mL d'acétone est traitée avec du carbonate de potassium. Le mélange est porté à reflux sous agitation pendant une demi-heure. Du 1,2-dichloroéthane est additionné. Après une nuit à ébullition, le solvant est évaporé et le résidu est repris au dichlorométhane puis lavé à l'eau jusqu'à neutralité de la solution. La phase étherée est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Le composé Oa est sorti par chromatographie sur colonne de gel de silice avec comme éluant du DCM.

F°C = 90

Rdt% = 89

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.98 (3H,  $\text{CH}_3$ , s), 3.58 (2H, N- $\text{CH}_2$ , t), 3.99 (2H, Cl- $\text{CH}_2$ , t), 7.38-7.45 (5H, Ph, m).

### Synthèse du composé Pa



Le dérivé chloré Oa et le sulfure disodique en excès, sont portés au reflux de l'acétonitrile sous agitation pendant deux heures. Le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante puis filtré et le solvant évaporé. Le résidu est repris au dichlorométhane et lavé à l'eau. Après séchage sur  $\text{MgSO}_4$ , le solvant est évaporé. On obtient un solide blanc.

F°C = 134

Rdt% = 50

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 2.66 (4H,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-S}$ , t), 2.95 (6H,  $\text{CH}_3$ , s), 3.85 (4H,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-N}$ , t), 7.38-7.41 (10H, Ph, m).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 31.17, 38.09, 52.10, 128.88-139.28

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3063 ; 1592; 1333; 695.

## CONCLUSION

Au cours de ce travail qui s'intéresse aux réactions d'estérification nous a permis de voir la synthèse de différents esters et de différentes façons :

- Estérification d'un acide en présence d'un alcool. Ce type de réaction a été réalisé en présence de catalyseurs différents tels que les acides et des bases minéraux, le DCC et DMAP, etc....
- Obtention d'esters à partir de chlorure d'acide.
- Transestérification entre un ester et un alcool
- Saponification des esters d'acides gras

Les esters sont d'une grande importance en industrie chimiques. Nous les avons également associés à des molécules électroactives comme le Tétrathiafulvalène. D'autres molécules, dérivées de l'aniline et de la pyridine, ont été utilisées pour donner des récepteurs azotés et soufrés. Toutes les molécules obtenues ont été caractérisées par les méthodes spectroscopiques connues.

Nous envisageons, en perspectives, de les tester dans certaines réactions de complexation et comme catalyseurs dans d'autres réactions.

# Résumé

Le but de ce travail est de préparer des esters carboxyliques à partir de chlorures d'acide et d'alcools. Dans notre cas nous avons pris comme alcool un triol aminé, qui est la TriEthanolAmine (TEA) afin de préparer des molécules triesters dendritiques. Connaissons l'importance des esters, ces molécules peuvent être très intéressantes dans plusieurs domaines (cosmétiques, industrie agroalimentaire etc....).

Des dérivés de tétrathiafulvalènes ont également été synthétisés et greffés sur le chlorhydrate du tris(2-chloroéthyl)amine. Les molécules obtenues peuvent jouer le rôle de récepteurs moléculaires pour la reconnaissance de cations métalliques et (ou) de molécules neutres.

## **Mots-clés**

Tétrathiafulvalène; Triéthanolamine; Estérification; Esters D'acides Gras; Acide Benzoyque Trichloroéthaneamine; Acide Phénoxyacétique; Compexation; Chlorure D'acide; Cations Métalliques.