

**UNIVERSITE DE OUARGLA**  
**Faculté de sciences et sciences**  
**de l'ingénieur**

**Département de sciences physiques**

**Mémoire**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de**

**MAGISTER**

**Spécialité : Chimie organique**  
**Option : Chimie organique appliquée**

**Par : BENZAHY RABIA**

**Thème**

**Synthèse et identification de quelques  
dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl  
imidazoline-2-thione**

**Soutenu Publiquement le : 25/05/2003**

**Devant le Jury Composé de :**

Mr T. Lanez	M. Conférences, Univ. Ouargla	Président
Mr D. Benbartal	M. Conférences, Univ. Laghouat	Examineur
Mr L. Sakhri	M. Conférences, Univ. Ouargla	Examineur
Mr B. Dadamoussa	M. Conférences, Univ. Ouargla	Rapporteur
Mr A. Cheriti	M. Conférences, C. Univ. Béchar	Co-promoteur

## Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire d'analyse physico-chimique (Université de Ouargla).

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à mon promoteur B. Dadamoussa Maître de conférences et doyen de la faculté de sciences et sciences de l'ingénieur à l'université de Ouargla, pour avoir accepté diriger ce travail et pour ses conseils, ses orientations, ses encouragements et sa bienveillance.

Je tiens à remercier mon co-promoteur Monsieur A. Cheriti Maître de conférences au centre universitaire de Béchar, pour ses conseils judicieux, et son aide efficace tout au long de mon travail.

Je remercie Monsieur T. Lanez, Maître de conférences et chef de département d'ingénieur à l'université de Ouargla, pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de ce mémoire.

Monsieur D. Benbartal Maître de conférences à l'université de Laghouat, qui a bien voulu accepter de se déplacer pour juger ce travail.

Je remercie Monsieur L. Sakhi Maître de conférences à l'université de Ouargla, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury de ce mémoire.

J'exprime mes remerciements :

A Monsieur Nasser Belboukhar (centre universitaire de Béchar) pour son aide concernant la partie expérimentale.

Mes vifs remerciements vont également :

A mon père et ma mère  
A mes frères et sœurs

A tous mes collègues de laboratoire sans oublier ceux de ma promotion pour leur vive sympathie et les nombreux services qu'ils m'ont rendu durant l'élaboration de ce manuscrit.

Je ne saurais oublier Mebaraka Kriket ingénieur de laboratoire au niveau de l'université de Ouargla pour son aide précieuse.

Mes remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

## - ملخص -

المركبات الحلقية غير المتجانسة التي تحتوي على ذرات أزوت تحتل مكانة كبيرة في الكيمياء العضوية، خاصة الایمیدازول لأنه يتواجد في كثير من المواد الطبيعية وفي بعض الأدوية.

ونظرا لأهمية الایمیدازولات، حاولنا تحضير بعض مشتقاتها اعتمادا على طريقة تحضير ذات أربع مراحل.

- المرحلة الأولى يتم فيها تحضير N-فنيل ديثيوكاربامات الأمونيوم انطلاقا من الأنيلين.

- المرحلة الثانية يتم فيها تحضير فنيل ازوثيوسيانات من N-فنيل ديثيوكاربامات.

- المرحلة الثالثة يحضر فيها الثيوري انطلاقا من فنيل ازوثيوسيانات.

- المرحلة الرابعة والأخيرة نتحصل فيها على الایمیدازول انطلاقا من الثيوري.

**الكلمات الدالة :** مركبات حلقية غير المتجانسة، ایمیدازول، مواد طبيعية، أدوية.

## - Résumé -

Les hétérocycles azotés occupent une place importante dans la chimie organique, particulièrement l'imidazole par ce qu'il existe dans beaucoup de produits naturels et dans certains médicaments.

Et vue cette importance, nous avons essayé de préparer quelques dérivés d'imidazole. Afin d'aboutir, nous avons choisi un chemin synthétique de quatre étapes.

- La première étape est la synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium à partir de l'aniline.
- La deuxième est la synthèse de phenyl isothiocyanate à partir de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.
- La troisième est la synthèse de thiourée à partir de phenyl isothiocyanate.
- La dernière est la synthèse de l'imidazoline-2-thione à partir de thiourée.

**Mots clés :** hétérocycles, imidazole, produits pharmaceutiques, produits naturels.

## *-Abstract-*

The nitrogenized heterocycles occupy an important place in the organic chemistry, particularly imidazole because it exists in many natural products and certain drugs.

And sight this importance; we tried to prepare some imidazole derivatives. In order to succeed we chose a synthetic way of four stages.

- The first stage is the synthesis of N-phenyl ammonium dithiocarbamate starting from aniline.
- The second is the synthesis of the phenyl isothiocyanate starting from N-phenyl ammonium dithiocarbamate.
- The third is the synthesis of thiourea starting from the phenyl isothiocyanate.
- The last is the synthesis of imidazoline-2-thione from thiourea.

**Key words :** heterocycles, imidazole, natural products, drugs.

## *LISTE DES SCHEMAS*

<b>Schéma 1</b> : Réactions de l'ouverture des hétérocyclopropanes.....	7
<b>Schéma 2</b> : Réaction de l'ouverture du cycle catalysée par un acide de Lewis.....	8
<b>Schéma 3</b> : Réaction de l'ouverture de cycle d'oxacyclobutane à la présence de méthylamine.....	9
<b>Schéma 4</b> : Hybride de résonance du pyrrole.....	11
<b>Schéma 5</b> : Réaction de protonation du pyrrole.....	12
<b>Schéma 6</b> : Formation d'un sel à partir de pyrrole .....	12
<b>Schéma 7</b> : Réaction d'hydrogénation catalytique du pyrrole .....	13
<b>Schéma 8</b> : Réaction de Diels-Alder du furanne.....	13
<b>Schéma 9</b> : Réactions de substitutions électrophiles des hétérocycles pentagonaux à un seul hétéroatome.....	14
<b>Schéma 10</b> : Répartition des électrons dans les orbitales des deux atomes d'azote de l'imidazole.....	16
<b>Schéma 11</b> : Hybride de résonance de l'imidazole.....	17
<b>Schéma 12</b> : Réaction de formation de sel à partir d'imidazole.....	18
<b>Schéma 13</b> : Réaction de protonation de l'imidazole.....	18
<b>Schéma 14</b> : formes de l'acide conjugué d'imidazole.....	19
<b>Schéma 15</b> : Réactions de substitution électrophile de l'imidazole.....	19
<b>Schéma 16</b> : Synthèse d'imidazole à partir de l'acide 2,3-dihydroxy butane-1,4-dioïque.....	24
<b>Schéma 17</b> : Synthèse d'imidazole par la réaction de <i>o</i> -diaminobenzène avec l'acide carboxylique.....	25

<b>Schéma 18</b> : Synthèse d'imidazole par la réaction de l'isocyanide avec le phenyl de cyanure.....	25
<b>Schéma 19</b> : Synthèse des imidazoles N-substitués.....	26
<b>Schéma 20</b> : Synthèse d'imidazole à partir de 2-aminotropone.....	27
<b>Schéma 21</b> : Synthèses de quelques dérivés d'imidazoline-2-thione.....	29
<b>Schéma 22</b> : Synthèse de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione et quelques dérivés.....	32
<b>Schéma 23</b> : Réaction de synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.....	34
<b>Schéma 24</b> : Mécanisme de réaction de synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.....	35
<b>Schéma 25</b> : Réaction de synthèse de phenyl isothiocyanate.....	36
<b>Schéma 26</b> : Mécanisme de réaction de synthèse de phenyl isothiocyanate.....	37
<b>Schéma 27</b> : Réaction de synthèse de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés.....	38
<b>Schéma 28</b> : Mécanisme de réaction de synthèse de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés.....	39
<b>Schéma 29</b> : Réaction de synthèse de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl Imidazoline-2-thione et quelques dérivés.....	40
<b>Schéma 30</b> : Mécanisme de la réaction dans le cas des substituants donneurs.....	41
<b>Schéma 31</b> : Mécanisme de la réaction dans le cas des substituants attracteurs .....	41

## *LISTE DES TABLEAUX*

<b>Tableau N°1 :</b> Préfixes du système de Hantzsch-Widman (priorité décroissante).....	5
<b>Tableau N°2 :</b> Terminaisons pour le système de Hantzsch-Widman...	5
<b>Tableau N°3 :</b> Quelques propriétés physico-chimique d'imidazole...	20
<b>Tableau N°4 :</b> Exemples des médicaments à base d'imidazole.....	30
<b>Tableau N°5 :</b> Caractéristiques de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés.....	38
<b>Tableau N°6 :</b> Caractéristiques de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione et quelques dérivés.....	40
<b>Tableau N°7 :</b> Fréquences des bandes IR caractéristiques aux composés synthétisés.....	45
<b>Tableau N°8 :</b> Bandes IR des composés obtenus.....	46
<b>Tableau N°9 :</b> Bandes IR caractéristiques de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés.....	53
<b>Tableau N°10 :</b> Bandes IR caractéristiques de N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione et ses dérivés.....	59
<b>Tableau N°11 :</b> Bandes des spectres UV des composés obtenus.....	65
<b>Tableau N°12 :</b> Bandes des spectres UV caractéristique de groupe C=S.....	71
<b>Tableau N°13 :</b> déplacements chimiques des produits synthétisés.....	73

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure N°1 :</b>	Orbitales atomiques de pyrrole.....	11
<b>Figure N°2 :</b>	Orbitales atomiques de l'imidazole .....	17
<b>Figure N°3 :</b>	Structure de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-éthyl N-(2-méthoxy phenyl) imidazoline-2-one.....	22
<b>Figure N°4 :</b>	Structure de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-éthyl N-(2-méthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	23
<b>Figure N°5 :</b>	Structure cristalline du cation complexe [Re(imidazole) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> ]PF <sub>6</sub> .....	31
<b>Figure N°6 :</b>	Spectre IR de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione.....	48
<b>Figure N°7 :</b>	Spectre IR de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione.....	49
<b>Figure N°8 :</b>	Spectre IR de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	50
<b>Figure N°9 :</b>	Spectre IR de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	51
<b>Figure N°10 :</b>	Bandes IR caractéristiques du groupe NH de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés.....	55
<b>Figure N°11 :</b>	Bandes IR caractéristiques du groupe C=C de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés.....	56

<b>Figure N°12</b> : Bandes IR caractéristiques du groupe C-N de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés.....	57
<b>Figure N°13</b> : Bandes IR caractéristiques du groupe C=S de N-1-phenyl N-2-phényl thiourée et quelques dérivés.....	58
<b>Figure N°14</b> : Bandes IR caractéristiques du groupe C=C de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazline-2-thione...	61
<b>Figure N°15</b> : Bandes IR caractéristiques du groupe C-N de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazline-2-thione.....	62
<b>Figure N°16</b> : Bandes IR caractéristiques du groupe C=S de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazline-2-thione.....	63
<b>Figure N°17</b> : Spectre UV de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione.....	67
<b>Figure N°18</b> : Spectre UV de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione.....	68
<b>Figure N°19</b> : Spectre UV de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	69
<b>Figure N°20</b> : Spectre UV de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	70
<b>Figure N°21</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.....	75
<b>Figure N°22</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de phenyl isothiocyanate.....	76
<b>Figure N°23</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) thiourée.....	77
<b>Figure N°24</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	78

<b>Figure N°25</b> : Spectre IR de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.....	87
<b>Figure N°26</b> : Spectre IR de phenyl isothiocyanate.....	88
<b>Figure N°27</b> : Spectre IR de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée.....	89
<b>Figure N°28</b> : Spectre IR de N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée.....	90
<b>Figure N°29</b> : Spectre IR de N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée.....	91
<b>Figure N°30</b> : Spectre IR de N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée.....	92
<b>Figure N°31</b> : Spectre UV de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.....	93
<b>Figure N°32</b> : Spectre UV de phenyl isothiocyanate.....	94
<b>Figure N°33</b> : Spectre UV de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée.....	95
<b>Figure N°34</b> : Spectre UV de N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée.....	96
<b>Figure N°35</b> : Spectre UV de N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée.....	97
<b>Figure N°36</b> : Spectre UV de N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée.....	98
<b>Figure N°37</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée.....	99
<b>Figure N°38</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H de N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée.....	100
<b>Figure N°39</b> : Spectre RMN <sup>1</sup> H de N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée.....	101

<b>Figure N°40</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione.....	102
<b>Figure N°41</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione.....	103
<b>Figure N°42</b> : Spectre RMN $^1\text{H}$ de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione.....	104

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## **Chapitre I : Généralités sur les hétérocycles**

I-1-Bref historique.....	4
I-2-Nomenclature.....	5
I-3-Les hétérocycles à trois chaînons.....	7
I-4-Les hétérocycles à quatre chaînons.....	9
I-5-Les hétérocycles à cinq chaînons.....	10
I-5-1-A un seul hétéroatome.....	10
I-5-2-A deux hétéroatomes.....	15

## **Chapitre II : Généralités sur les imidazoles**

II-1-Introduction.....	20
II-2-Propriétés physico-chimique.....	20
II-3-Synthèses.....	24
II-4-Applications.....	30

## Chapitre III : Synthèses de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione

III-1-Schéma synthétique.....	32
III-2-Conditions expérimentales.....	33
III-3-Synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.....	34
III-4-Synthèse de phenyl isothiocyanate .....	36
III-5-Synthèses de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés...	38
III-6-Synthèses de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl Imidazoline-2-thione.....	40

## Chapitre IV : Etude spectrale

IV-1- Conditions expérimentales.....	43
IV-2- Spectrophotométrie IR.....	44
IV-3- Spectrophotométrie UV.....	65
IV-4- Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H.....	73

<b>Conclusion.....</b>	<b>79</b>
------------------------	-----------

<b>Bibliographie.....</b>	<b>80</b>
---------------------------	-----------

## Annexe

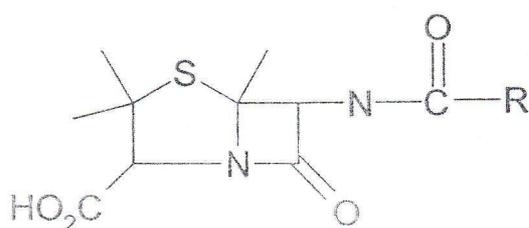
## Introduction générale

Depuis la moitié du 20<sup>ème</sup> siècle ; la chimie des hétérocycles a connu un énorme essor sur les plans synthétiques, spectroscopiques et théoriques [1].

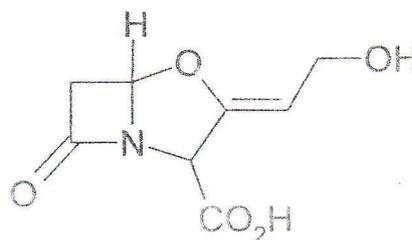
On a pu estimer que plus de 65% de toutes les études chimiques publiées traitent d'une façon ou d'une autre des systèmes hétérocycliques[2].

Les hétérocycles sont des composés dont la chaîne carbonée cyclique comporte un ou plusieurs hétéroatomes, et les systèmes hétérocycliques les plus courants sont ceux qui contiennent de l'azote ou de l'oxygène ou les deux à la fois. Par ailleurs, le comportement chimique de ces composés hétérocycliques ne diffèrent pas de leurs analogues à chaînes ouvertes [3][4].

Beaucoup de produits naturels contenant dans leur structure des hétérocycles, tel que les alcaloïdes qui ont un intérêt biologique fort intéressant, les acides nucléiques (ADN, ARN) responsables de notre patrimoine génétique et élément essentiel du noyau cellulaire, d'autre part une proportion très importante de médicament est à base des hétérocycles, a titre d'exemple : la Pénicilline et l'acide clavulanique [3][4].



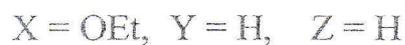
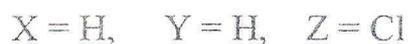
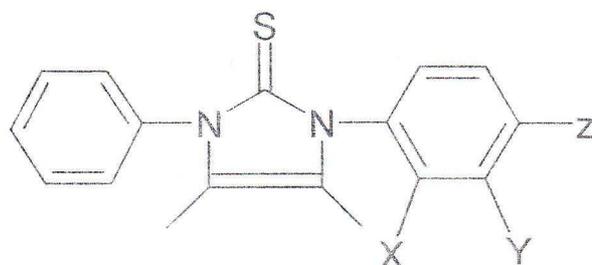
Penicilline



Acide Clavulanique

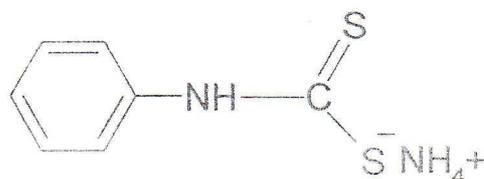
Penicilline	R
F	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
G	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
K	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
X	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH
Y	-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

Dans la suite des travaux réalisés pour le développement des voies de synthèse des dérivés azolines, nous nous sommes proposés de synthétiser et d'identifier quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione [1][5].

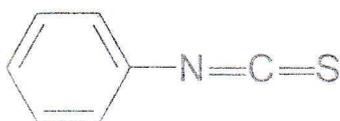


Afin de préparer ces composés nous avons choisi un chemin synthétique de quatre étapes.

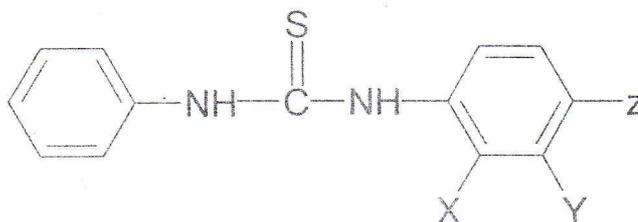
- La première étape est la synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium à partir de l'aniline.



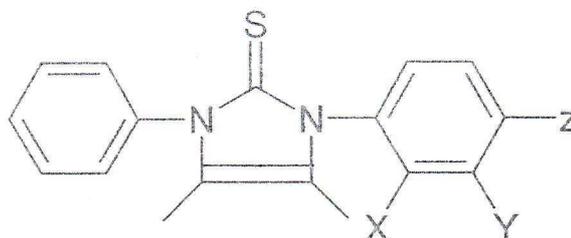
- La deuxième est la synthèse de phenyl isothiocyanate à partir de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium.



- La troisième est la synthèse de thiourée par réaction de phenyl isothiocyanate avec l'amine aromatique.



- La dernière est la synthèse de l'imidazoline-2-thione par réaction de thiourée avec l'acétoïne.



Le mémoire que nous présentons comporte quatre chapitres.

- Le premier chapitre comporte des généralités sur les hétérocycles.
- Le deuxième est constitué d'une étude bibliographique des imidazoles.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de quelques dérivés de N-1- phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione.
- Le quatrième chapitre aura pour objectif l'étude spectrale des produits synthétisés avec IR, UV et RMN  $^1\text{H}$ .

*Chapitre I*

# ***Généralités sur les hétérocycles***

## I-1- Bref historique:

Le 18 novembre 1887 le pionnier de la chimie des hétérocycles A.Hantzsch et son collaborateur J.M.Weber découvrent l'existence du thiazole, ouvrant l'accès à toute une voie de nouveaux produits aromatiques à cinq chaînons[6].

Depuis la moitié du 20<sup>ième</sup> siècle, la chimie des hétérocycles a connu un énorme essor sur le plan synthétique, spectroscopiques et théoriques. Plusieurs équipes de chercheurs à travers le monde sont spécialisées dans cette chimie à intérêt pharmaceutique et industriel important[1].

L'explosion des recherches dans ce domaine à travers les années est justement marquée par le nombre important de série de mise au point : journaux à écho international spécialisés dans la chimie hétérocycliques, citons : Hétérocycles (1973), Journal of Hétérocyclic Chemistry (1964).

D'autres revues scientifiques régionales ou locales des pays, et des séries de traités sur la chimie des hétérocycles ont été publiés depuis les années cinquante, citons [1] :

- Hétérocyclic Compounds (Elsevier 1950).
- The Chemistry of Hétérocyclic Compounds (Weissberger 1950).
- Comprehensive Hétérocyclic Chemistry (publié par Pergamon 1984).
- Thiazole and its derivatives (Metzger, 1979).

## I-2- Nomenclature:

Il existe divers systèmes de nomenclature des hétérocycles qui se font concurrence et qu'il faut apprendre par cœur. ceux-ci ne sont cependant pas toujours applicables et prêtent parfois à confusion[2].

On adoptera le système le plus simple, à savoir celui qui considère les hétérocycles monocycliques qui ne comportant pas plus de dix chaînons et contenant un ou plusieurs hétéroatome en utilisant une extension du système de Hantzsch-Widman.

Le nom est formé en combinant les préfixes de remplacement correspondant au (x) hétéroatome et une terminaison indiquant la grandeur et le degré de saturation du cycle (voir tableaux ci-dessous)[7][8].

**Tableau N°1 :** Préfixes du système de Hantzsch-Widman  
(priorité décroissante)

Elément	Valence	Préfixe	Elément	Valence	Préfixe
F	1	fluora	As	3	arsa
Cl	1	chlora	Sb	3	stilba
Br	1	broma	Bi	3	bisma
I	1	ioda	Si	4	сила
O	2	oxa	Ge	4	germa
S	2	thia	Sn	4	stanna
Se	2	séléna	Pb	4	plumba
Te	2	tellura	B	3	bora
N	3	aza	Hg	2	mercure
P	3	phospha			

**Tableau N°2 :** Terminaisons du système de Hantzsch-Widman

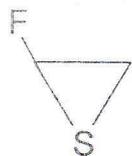
Taille du cycle	Insaturé	saturé	Taille du cycle	insaturé	saturé
3	irène	irane*	7	épine	épane
4	eté	etane*	8	ocine	ocane
5	ole	olane*	9	onine	onane
6A	ine	ane	10	écine	écane
6B	ine	inane			
6C	inine	inine			

6A : O, S, Se, Te, Bi, Hg

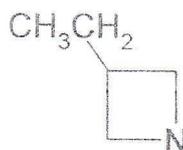
6B : N, Si, Ge, Sn, Pb

6C : B, F, Cl, Br, I, P, As, Sb

\* : « iridine », « étidine » et « olidine » sont préférés pour les hétérocycles contenant de l'azote.



2-Fluoro thiacyclopropane  
(2-fluoro thiiranne)



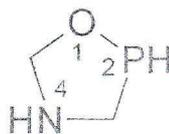
3-Ethyl azacyclobutane  
(3-Ethyl azétidine)



Oxole  
(furane)

### Numérotation :

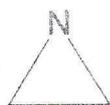
- L'hétéroatome reçoit l'indice 1.
- Quand le même hétéroatome est présent plusieurs fois dans un cycle, la numérotation est choisie afin que les hétéroatomes aient les indices les plus bas.
- Quand plusieurs hétéroatomes sont présents, l'indice 1 est attribué à l'hétéroatome apparaissant le premier dans le tableau ci-dessus. La numérotation est alors choisie de manière à donner les plus bas indices aux hétéroatomes (sans tenir compte de leur nature) [8].



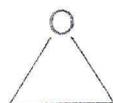
1,4,2-oxazaphosphaolidine

### I-3- Les hétérocycles à trois chaînons :

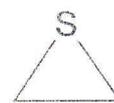
Les composés saturés de base sont l'aziridine, l'oxiranne et le thiiranne [2].



Aziridine



Oxiranne



Thiiranne

#### a/ Propriétés chimiques :

Bien que ces composés hétérocycliques à trois chaînons soient des analogues cycliques respectivement des amines, des éthers et des thio-éthers, leur réactivité chimique est considérablement supérieure à celle de ces fonctions aliphatiques.

Cette réactivité particulière est attribuée à la structure (électronique et géométrique) de ces cycles à trois chaînons, comparable, dans une certaine mesure, à celle du cyclopropane.

Les réactifs nucléophiles attaquent ces cycles en les ouvrant (à cause de la tension de cycle) selon un mécanisme inverse de celui de leur formation, l'ouverture du cycle se produit alors au niveau de l'atome de carbone le moins substitué (SN2 sensible à l'effet stérique); en catalyse acide par contre l'ouverture se produit le plus souvent au niveau de l'atome de carbone le plus substitué (importance relative du mécanisme SN1) [2][9][10].

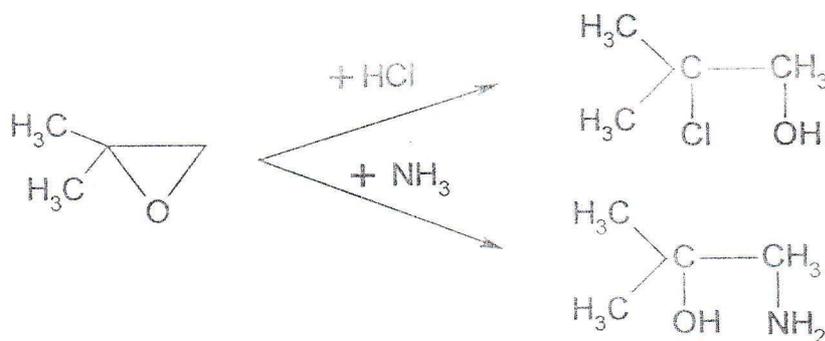
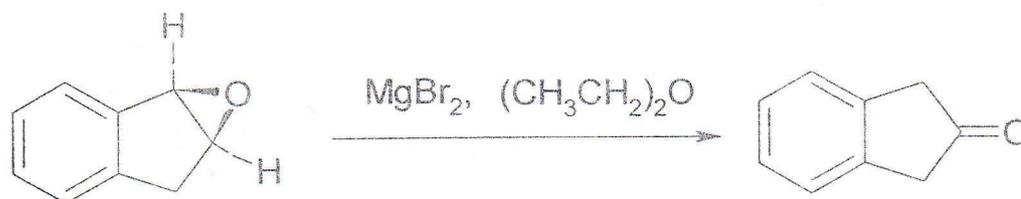


Schéma 1 : Réactions de l'ouverture des hétérocyclopropanes

Certains réactifs électrophiles (acides, sels de magnésium) catalysent l'isomérisation des époxydes en dérivés carbonylés [2].



**Schéma 2 : Réactions de l'ouverture du cycle catalysée par un acide de Lewis**

Des réactions de polyaddition, très importantes au plan industriel, sont provoquées par des quantités catalytiques d'agents nucléophiles ou électrophiles: l'oxyde d'éthylène conduit ainsi aux di-, tri-..., polyéthylèneglycols [11].

### I-4- Les hétérocycles à quatre chaînons :

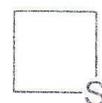
Les composés saturés de base sont l'azétidine ou triméthylèneimine, l'oxétanne ou oxyde de triméthylène et le thiétanne ou sulfure de triméthylène [2].



Azétidine

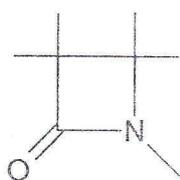


Oxétanne



Thiétanne

Parmi les principaux dérivés de ce groupe, il faut citer les azétidinones-2, ou  $\beta$ -lactames, et les oxétannes-2, ou  $\beta$ -lactones. Les pénicillines contiennent un cycle  $\beta$ -lactame et sont d'importants antibiotiques [12].

 $\beta$ -lactame

#### a/ Propriétés chimiques :

La réactivité des hétérocycloalcanes tétratomique corrobore les prévisions basées sur leur tension de cycle, seuls les systèmes tendus sont réactionnels et les réactions auxquelles ils donnent lieu aboutissent habituellement à l'ouverture des cycles, comme on l'observe lorsqu'on soumet l'oxacyclobutane à l'action de la méthylamine (méthylamine)[2][13].

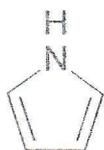


Schéma 3 : Réaction de l'ouverture du cycle oxacyclobutane en présence de méthylamine

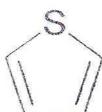
## I-5- Les hétérocycles à cinq chaînons :

### I-5-1- A un seul hétéroatome :

Les trois cycles de base des composés monocycliques aromatiques sont le pyrrole, le thiophène et le furanne [3].



Pyrrole



Thiophène

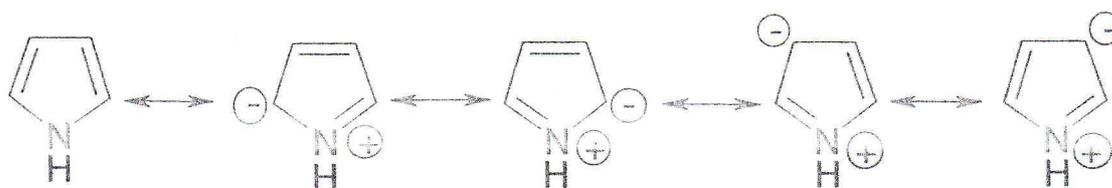


Furanne

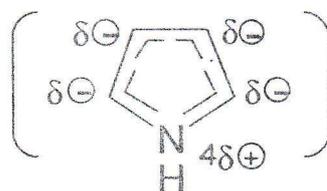
#### a/ Structure :

Ces hétérocycles possèdent un caractère aromatique important provenant de la délocalisation de quatre électrons  $\pi$  du cycle et de deux électrons appariés fournis par l'hétéroatome. Cet ensemble de six électrons délocalisés, nombre particulièrement favorable à l'existence du caractère aromatique, confère à l'hétérocycle un tel caractère, comme on l'a vu pour le benzène, l'anion cyclopentadiényle, le cation cycloheptatriényle.

La structure de chaque hétérocycle est un hybride de résonance comme on le montre ci-dessous pour le pyrrole [3][4][14].



Ou



### Schéma 4 : Hybride de résonance du pyrrole

Si l'on considère les orbitales atomiques, chacun de ces hétérocycles est constitué par un ensemble pentagonal plan, de liaisons  $\sigma$  C-H, C-C, C-X (X étant l'hétéroatome), dont les atomes de carbone sont dans un état d'hybridation  $sp^2$ ; il reste une orbitale  $p$  sur chacun des quatre carbones, ayant chacune un électron  $\pi$ , lesquelles fusionnent avec l'orbitale  $p$  de l'hétéroatome occupée par le doublet libre de celui-ci. Cette formulation est illustrée à la Figure (1) pour le pyrrole [2][4].

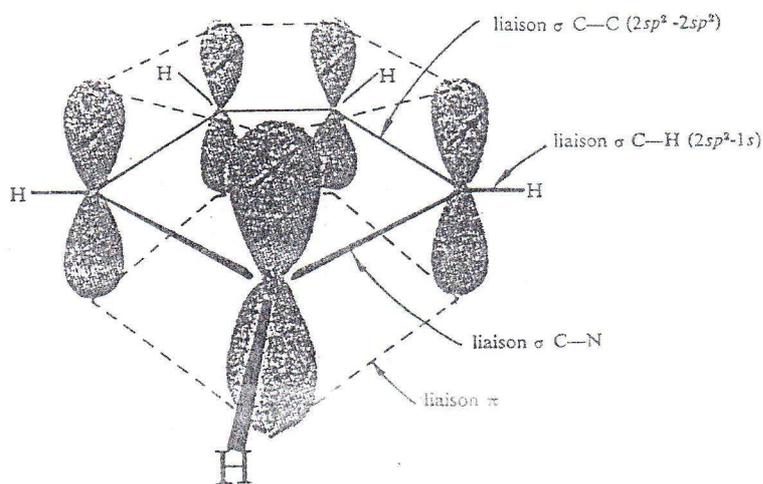


Figure N°1 : Orbitales atomiques du pyrrole

**b/ Propriétés chimiques :****Acidobasicité :**

Le pyrrole est une amine secondaire, et ne possède qu'un doublet libre sur l'azote. L'aromaticité et la basicité sont ici en compétition. Si le doublet est neutralisé par un acide la base est stabilisée mais l'aromaticité est perdue et, avec elle, son énergie de résonance. Aussi la basicité du pyrrole est-elle très faible et la protonation ne se fait pas sur l'azote mais sur le C2, car le cation correspondant est plus délocalisé que celui avec un proton sur l'azote.



**Schéma 5 : Réaction de protonation du pyrrole**

les doublets non liant au nombre de deux laissent prévoir une certaine basicité pour le furanne et le thiophène.

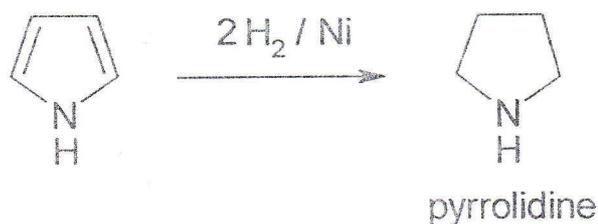
L'acidité par contre n'est pas contrariée par l'aromaticité et le proton est facilement échangeable par une base [14][15][16].



**Schéma 6 : Formation d'un sel à partir du pyrrole**

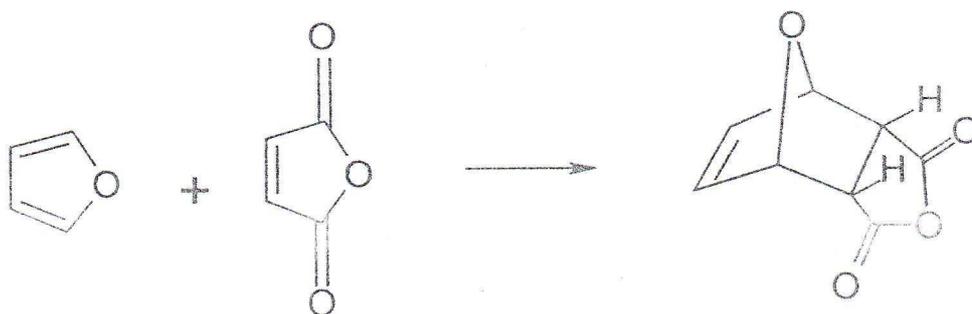
**Réactions d'additions :**

Ces hétérocycles peuvent être hydrogénés par  $H_2$  moléculaire en présence de catalyseur métalliques pour donner les hétérocycles saturés. La réaction est difficile avec le thiophène qui «empoisonne» les catalyseurs [2][3][16].



**Schéma 7 : Réaction d'hydrogénation catalytique du pyrrole**

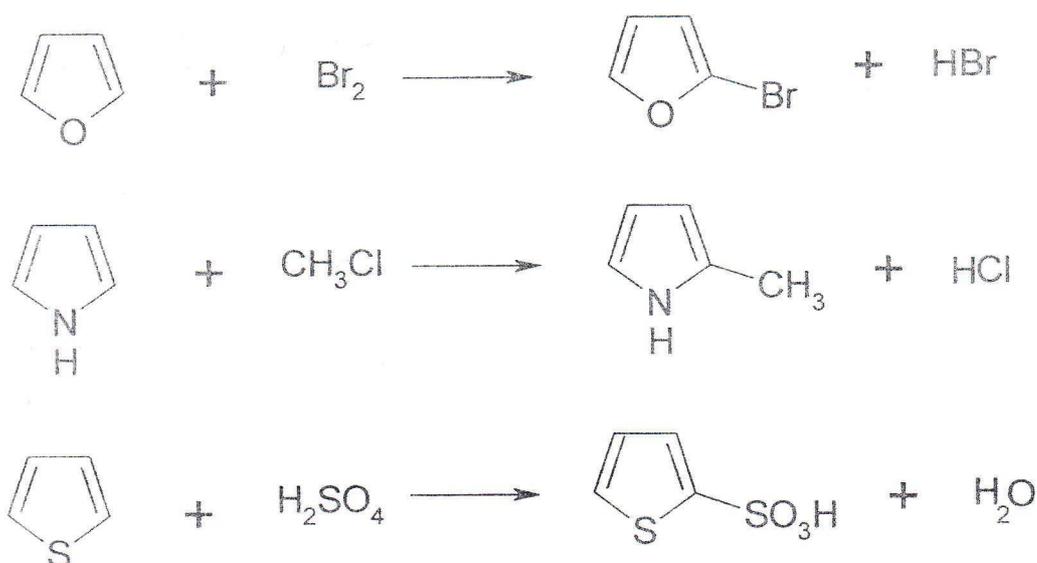
Le furanne est un diène convenable pour les réactions de Diels-Alder [4].



**Schéma 8 : Réaction de Diels-Alder du furanne**

### Réactions de substitutions électrophiles :

Comme le benzène, mais plus facilement que celui-ci, furanne, pyrrole et thiophène donnent des substitutions avec les mêmes réactifs que le benzène.



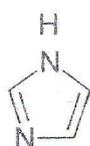
### Schéma 9: Réactions de substitutions électrophiles des hétérocycles pentagonaux à un seul hétéroatome

Le pyrrole est assez réactif pour donner une réaction de Friedel-Crafts sans catalyseur. La nitration se réalise avec du nitrate d'acétyle réactif plus doux que le mélange sulfonitrique.

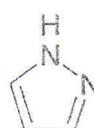
La sulfonation du thiophène est plus rapide que celle du benzène et sert à purifier ce dernier par un lavage à l'acide sulfurique on sulfone le thiophène en totalité sans attaquer le benzène. La séparation est alors aisée, tandis que la proximité des points d'ébullition de ces deux composés ne permet pas une séparation efficace par distillation[2][4][15].

### I-5-2- A deux hétéroatomes :

Les cycles de base les plus importants de cette série comportent au moins un hétéroatome d'azote; on les désigne sous le nom d'azoles. Les hétérocycles purement azotés comprennent le pyrazole, l'imidazole.



Imidazole  
(1,3-Diazole)

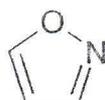


Pyrazole  
(1,2-Diazole)

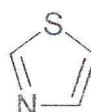
Les principaux hétérocycles contenant deux hétéroatomes différents sont l'oxazole, l'isoxazole, le thiazole, l'isothiazole [14][15].



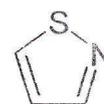
oxazole  
(1,3-Oxazole)



Isoxazole  
(1,2-Oxazole)

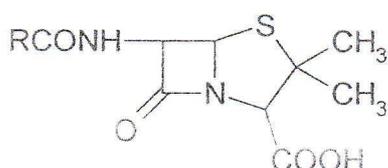


Thiazole  
(1,3-Thiazole)

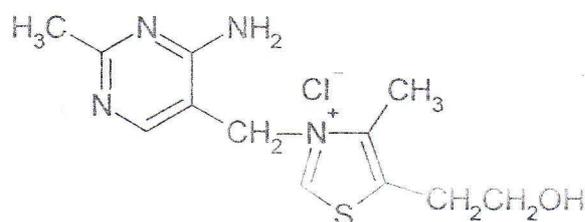


Isothiazole  
(1,2-Thiazole)

Parmi les composés importants de cette série, il faut citer l'histamine responsable des allergies humaines, l'alcaloïde pilocarpine, la pénicilline, la vitamine B1 qui contient le cycle thiazolium et le cycle pyrimidine [12].



Pénicilline



Vitamine B<sub>1</sub>

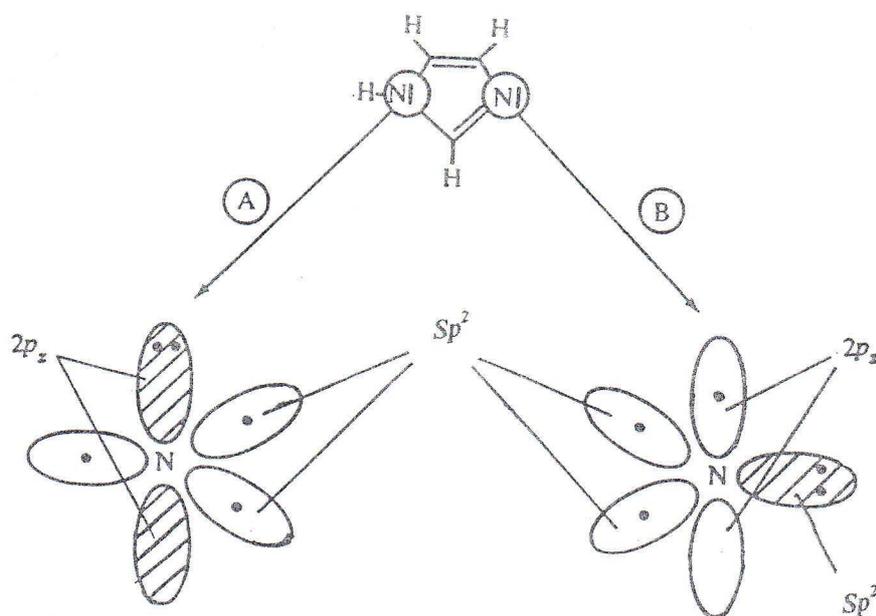
Penicilline	R
F	-CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
G	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
K	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
X	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH
Y	-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

## a/ Structure :

Chacun de ces hétérocycles est plus ou moins aromatique, car il est pentagonal et possède un sextet d'électrons  $\pi$  délocalisés.

La structure plane du cycle imidazole implique que les différents atomes de carbone et d'azote, soit tous dans un état d'hybridation  $sp^2$ .

La répartition des électrons dans les orbitales des deux atomes d'azote est schématiquement représentée ci-dessous.



**Schéma 10 : Répartition des électrons dans les orbitales des deux atomes d'azote de l'imidazole**

Pour l'atome d'azote A, les trois orbitales hybridées  $sp^2$  servent à former les trois liaisons  $\sigma$  coplanaires. Le doublet libre est donc situé dans l'orbitale  $2p$  pure, perpendiculaire au plan du cycle et parallèle aux orbitales  $2p$  des atomes de carbone. Ce doublet peut alors participer à la délocalisation électronique. Au contraire, le doublet libre de l'azote B se trouve dans une des orbitales hybridées  $sp^2$ , c'est-à-dire dans le plan du cycle [4]

La figure suivante montre les orbitales atomiques de l'imidazole [2].

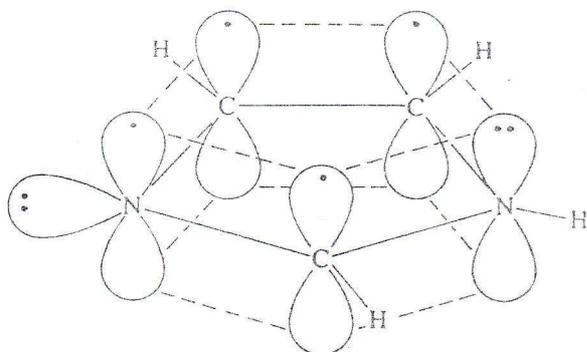


Figure N°2 : Orbitales atomiques de l'imidazole

Les différentes formes limites de l'imidazole sont :

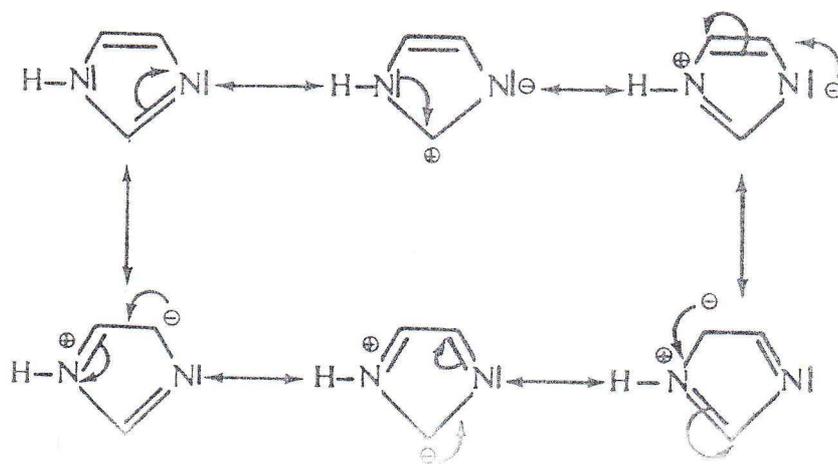


Schéma 11 : Hybride de résonance de l'imidazole

### b/ Propriétés chimiques :

Les plus importants des hétérocycles à caractère aromatique sont les azoles dont les propriétés sont semblables à la fois à celles des cycles monohétéroatomiques, pyrrole, furanne, thiophène, et à celles de la pyridine [17].

#### Acidobasicité :

Les diazoles (pyrazole et imidazole) sont des composés basiques par leur azote du type pyridinique, mais ils peuvent être également acides par un azote du type pyrrolique, à cause de leurs propriétés acide, il peut former des sels stables en présence de KOH [17][18].



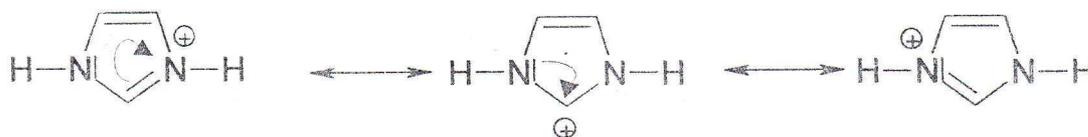
**Schéma 12 : Réaction de formation du sel à partir d'imidazole**

La protonation de l'imidazole se fait sur le doublet libre de l'atome d'azote le plus basique, c'est-à-dire le doublet non délocalisé comme le montre le schéma suivant :



**Schéma 13 : Réaction de protonation de l'imidazole**

Les différentes formes limites de l'acide conjugué sont :



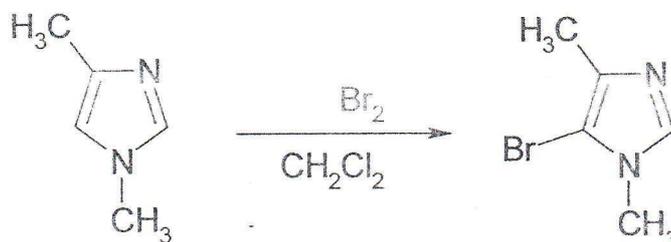
**Schéma 14 : formes de l'acide conjugué d'imidazole**

### Réactions de substitutions électrophiles :

Les réactifs électrophiles attaquent de préférence l'atome d'azote de type pyridinique: on peut ainsi obtenir des sels quaternaires (azolium) par action d'un halogénure d'alkyle.

Les réactions de substitutions électrophiles, caractéristiques des composés benzoïques, se retrouvent dans cette série de composés; toutefois, la nitration, la sulfonation et la réaction de Friedel-Crafts, qui sont généralement réalisées en milieu acide, se produisent en fait sur l'acide conjugué (azolium) de l'hétérocycle, et sont moins rapides qu'en série aromatique homocyclique.

L'orientation de ces réactions de substitutions électrophiles résulte d'une superposition des effets des hétéroatomes, déjà observés à propos des hétérocycles monohétéroatomiques: un azote pyridinique désactive le cycle et oriente en méta- [14][17][18].



**Schéma 15 : Réaction de substitution électrophile de l'imidazole**

En présence d'une base, les diazoles se transforment en anions très sensibles à l'attaque par un réactif électrophile.

*Chapitre II*

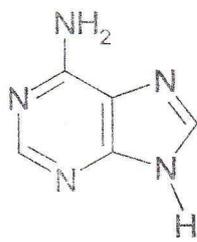
# **Généralités sur les imidazoles**

## II-1-Introduction :

Le cycle imidazolique a une importance particulière, du fait de sa présence dans beaucoup de produits naturels, tel que les alcaloïdes qui ont des intérêts biologiques fort intéressants comme le cas de la Caféine et la Théobromine, les acides nucléiques (ADN, ARN) responsables de notre patrimoine génétique qui sont formés à base des composés contenant dans leurs structure des cycles imidazoliques : Guanine, Adénine [4][19][20].



Guanine



Adénine



Caféine

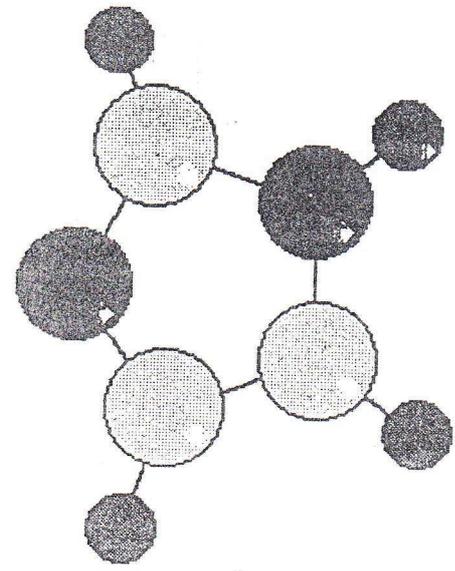
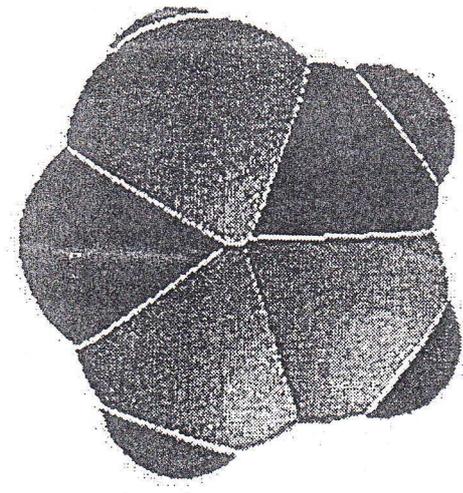


Théobromine

## II-2- Propriétés physico-chimique:

**Tableau N°3:** Quelques propriétés physico-chimique d'imidazole [14][18].

Formule	$C_3H_4N_2$
Masse moléculaire (g/mol)	68.08
Couleur	Jaune pale
Etat physique	Solide
Point de fusion °C	88-90
Point d'ébullition °C	268
Densité à 20°C kg/m <sup>3</sup>	500-600



**Imidazole**

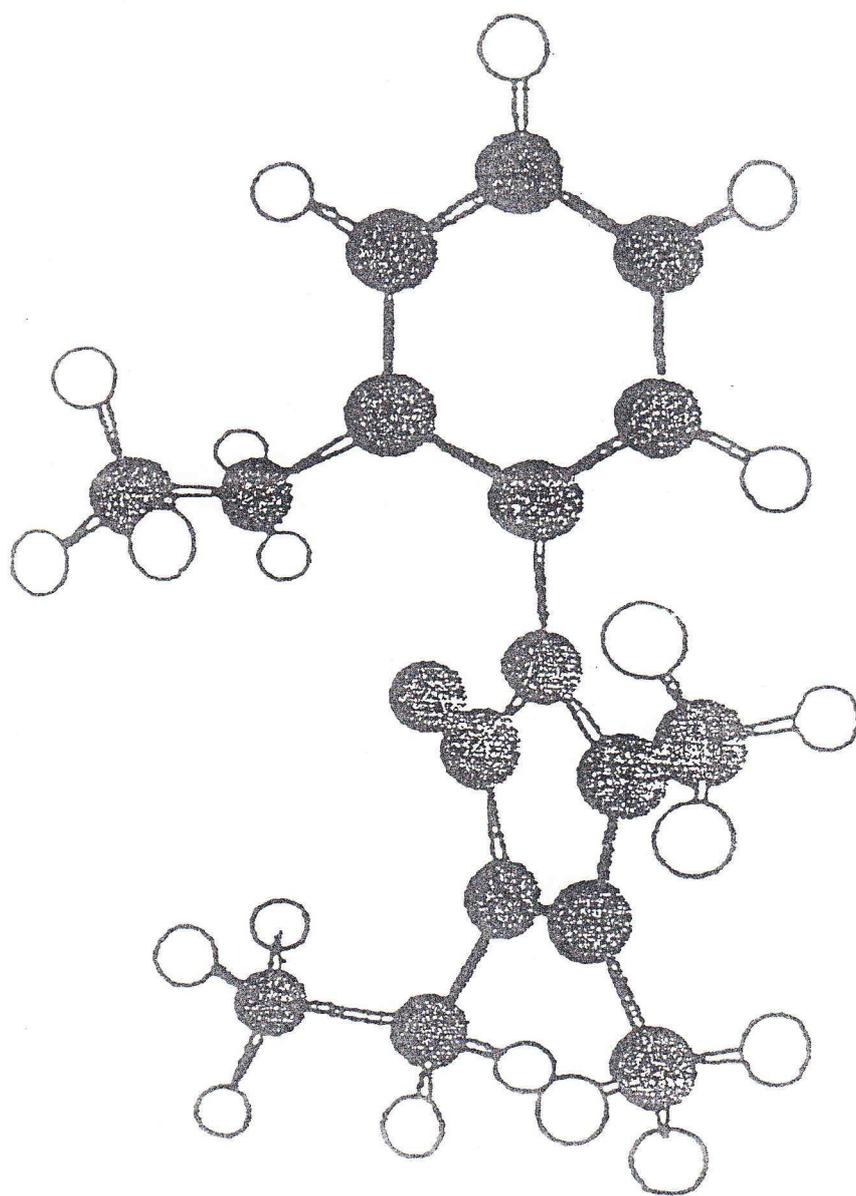


Figure N°3 : Structure de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-éthyl  
N-(2-méthoxy phényl) imidazole-2-one

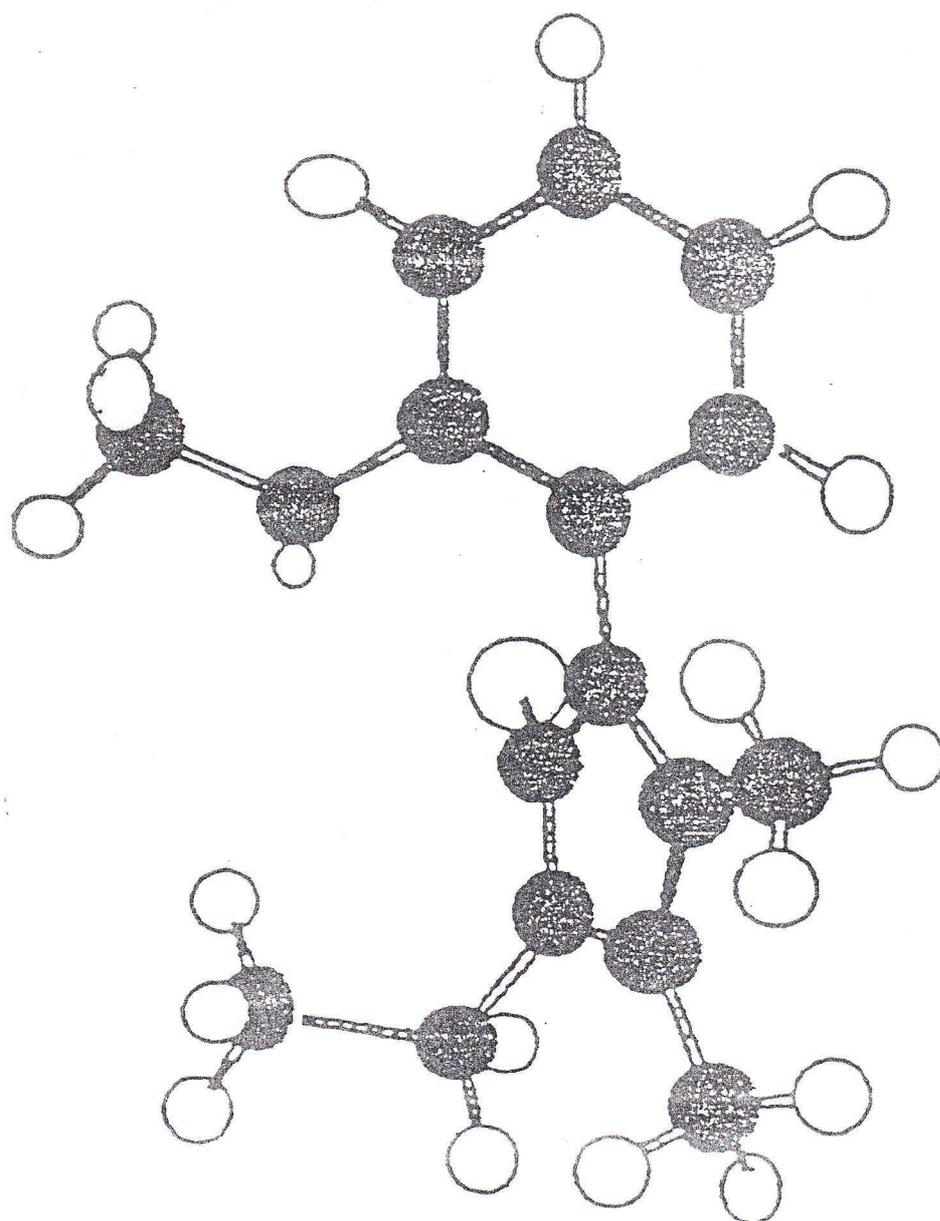


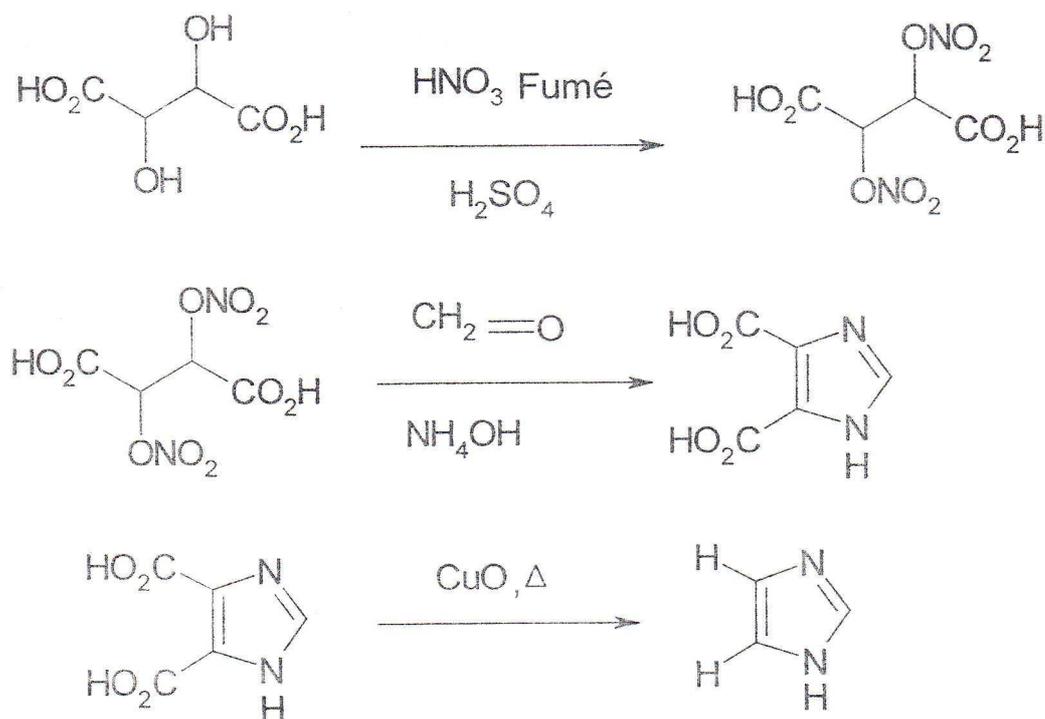
Figure N°4 : Structure de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-éthyl  
N-(2-méthoxy phenyl) imidazole-2-thione

### II-3- Synthèses:

Grâce à l'intérêt biologique et industriel de l'imidazole, beaucoup des travaux sont effectués dans le domaine de synthèse de ce composé et ces dérivés.

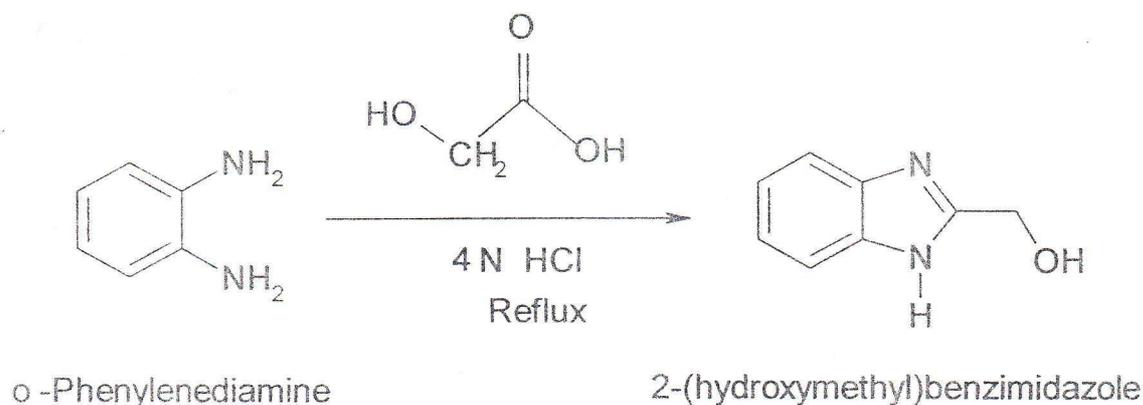
d'après une recherche bibliographique nous avons trouvé qu'il n'existe pas une méthode générale pour la synthèse des cycles imidazolique [21][22], nous citons ci dessous quelque méthodes récentes utilisées dans la synthèse de ces composés .

Une de ces méthodes est basé sur la décarboxylation, c'est la synthèse de Wallach et col (1882-1919) [23].



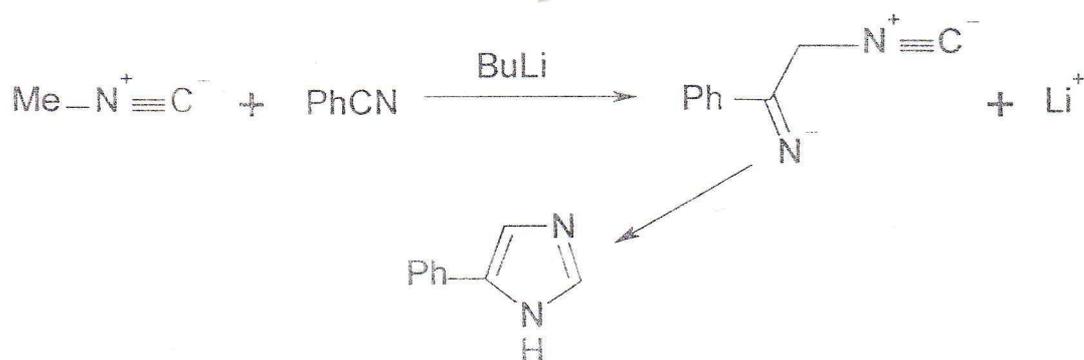
**Schéma 16 : Synthèse d'imidazole à partir de l'acide 2,3-dihydroxy butane-1,4-dioïque**

Une autre méthode a été effectuée par Alexandra Philips en 1928. Où l'ortho-phénylenediamine (o-diaminobenzène) est chauffée dans 4 N HCl avec l'acide carboxylique.



**Schéma 17 : Synthèse d'imidazole par la réaction de o-diaminobenzène avec l'acide carboxylique**

Maraccini et col (1993) ont proposé une synthèse de l'imidazole par la réaction de l'isocyanide avec le phényl de cyanure PhCN [24].



**Schéma 18 : Synthèse d'imidazole par la réaction de l'isocyanide avec le phényl de cyanure**

On note aussi d'autres méthodes pour la synthèse des imidazoles N-substitués qui sont résumés dans le schéma synthétique suivant [25] [26].

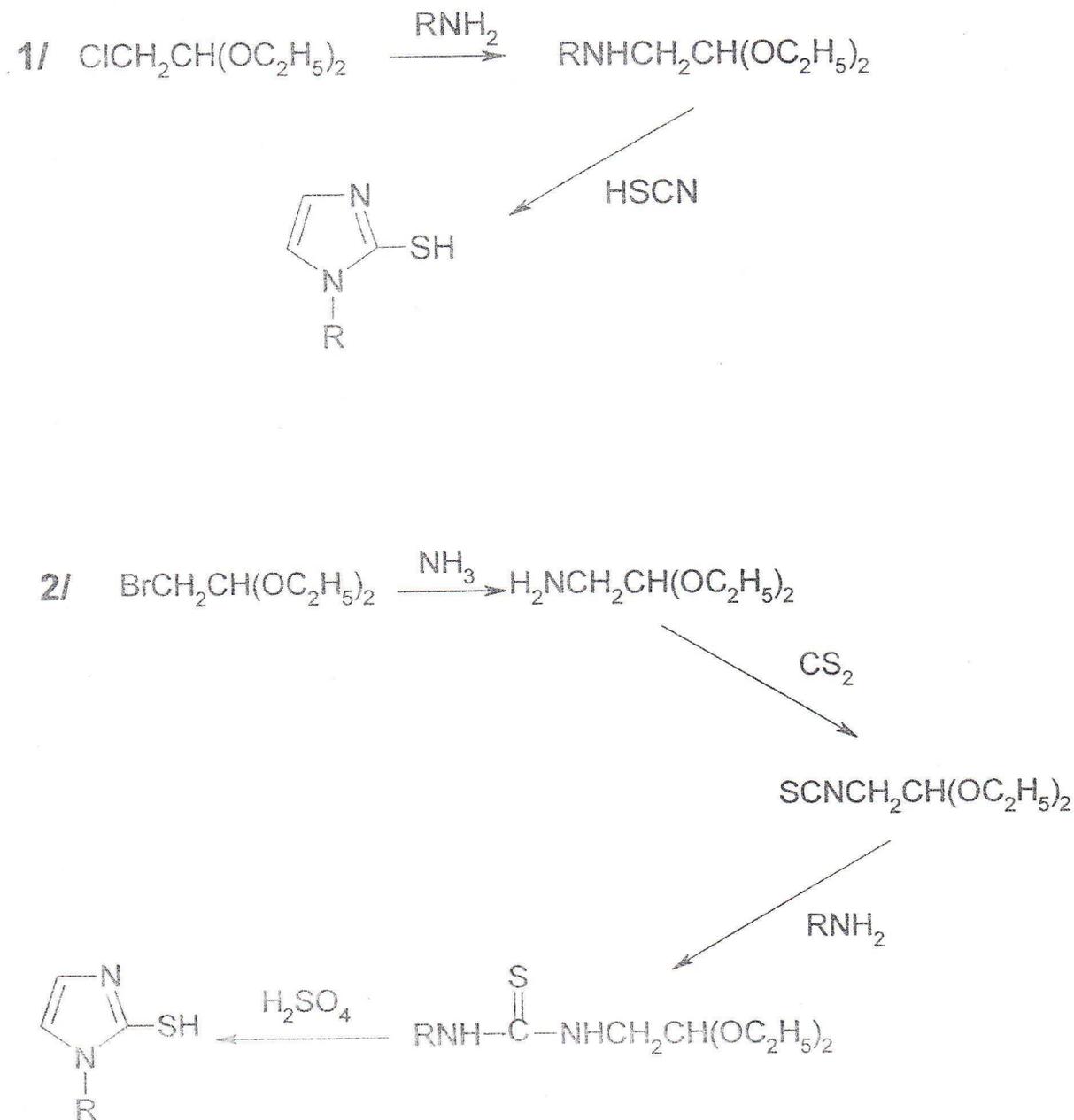
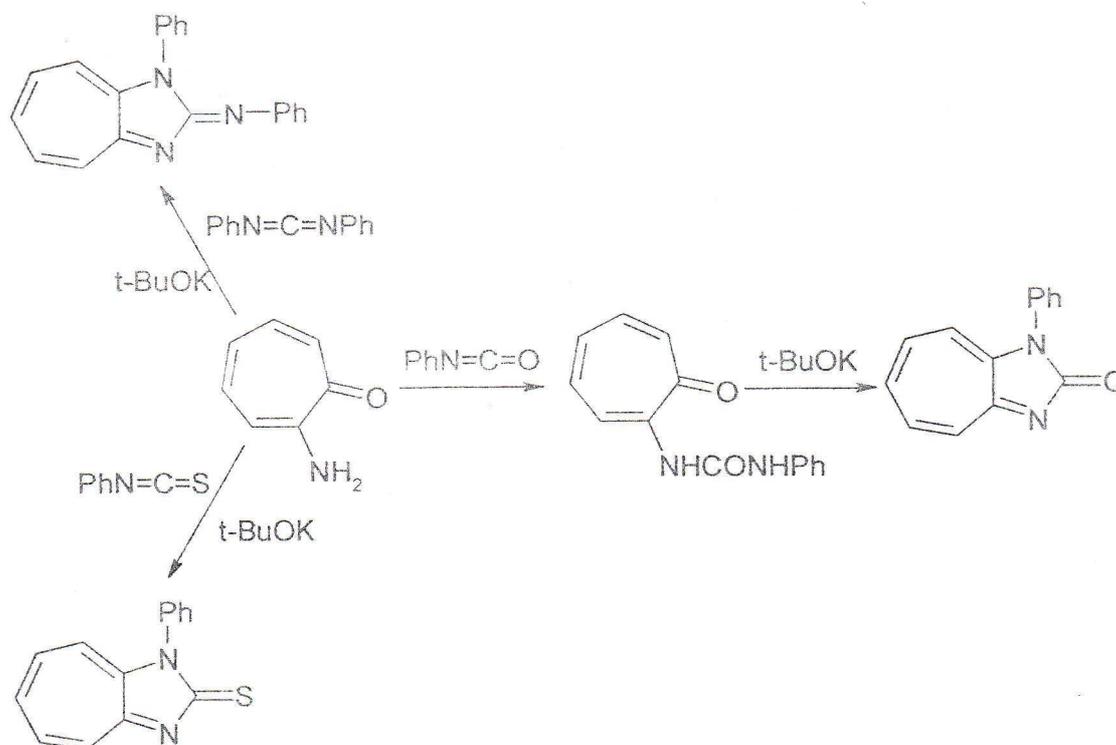


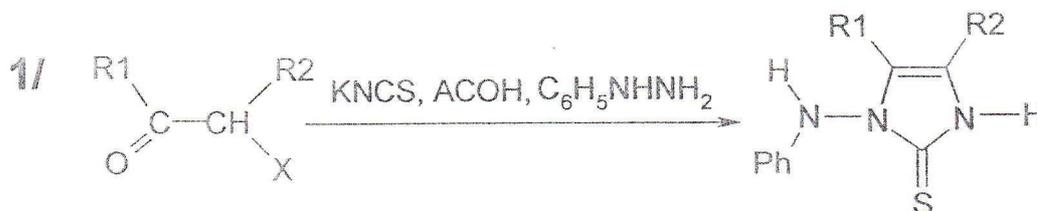
Schéma 19 : Synthèse des imidazoles N-substitués

Des dérivés d'imidazole-2-thione, d'imidazole-2-imine et d'imidazole-2-one sont obtenus par la réaction de 2-aminotropone avec le *N,N*-diphénylcarbodiimide ou le phényl isothiocyanate ou bien le phényl isocyanate en présence de *t*-BuOK à 0°C [27].



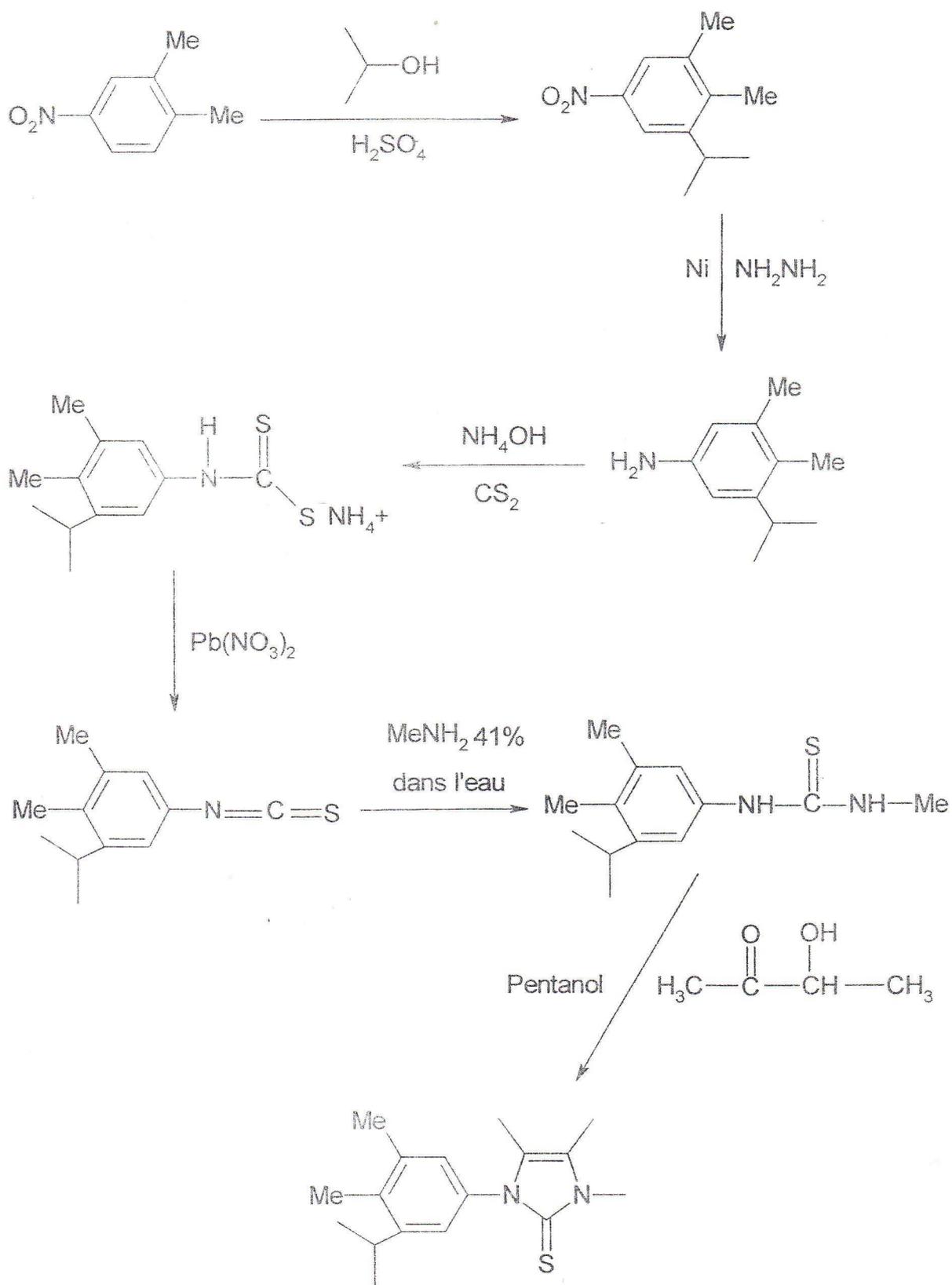
### Schéma 20 : Synthèse d'imidazole à partir de 2-aminotropone

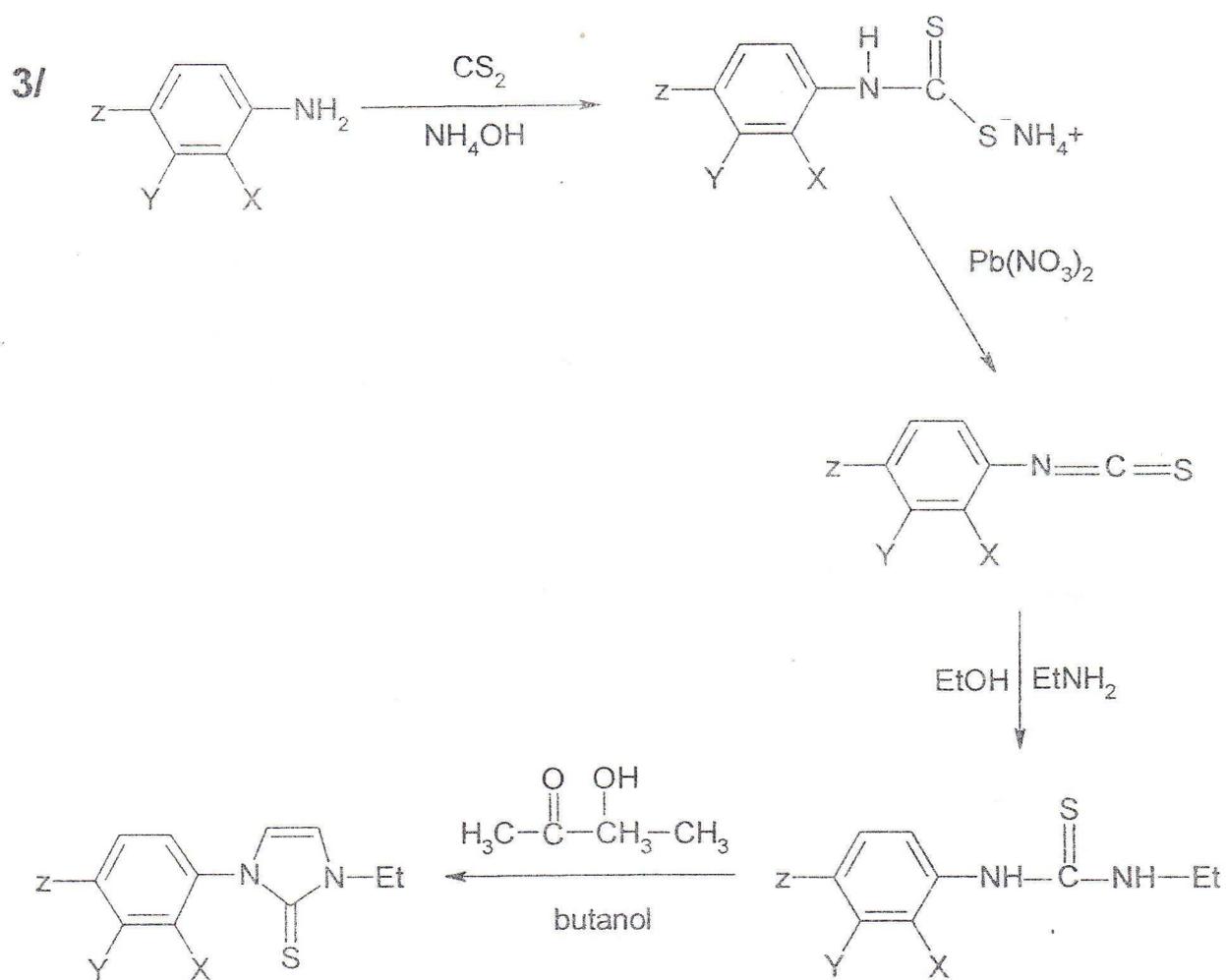
Les dérivés d'imidazoline-2-thione sont également obtenus par d'autres voies synthétiques selon le schéma 21 [1][5][28].



R1 = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 R2 = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 X = Br, Cl

2/





X = H	Y = H	Z = H
X = OEt,	Y = H,	Z = H
X = Me,	Y = H,	Z = H
X = OMe,	Y = H,	Z = H
X = H,	Y = Cl,	Z = H
X = H,	Y = H,	Z = Cl

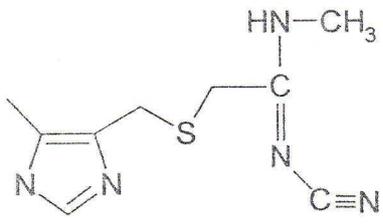
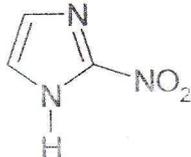
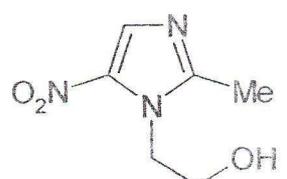
Schéma 21 : Synthèses de quelques dérivés d'imidazoline-2-thione

## II-4- Applications :

Les imidazoles possèdent un domaine d'application très large. Ils sont utilisés comme :

- Matières premières pour la préparation des polymères [29].
- Inhibiteurs de corrosion [30].
- Intermédiaire dans la préparation des colorants [31].
- Produits de base dans la synthèse des complexes [32].
- Composants fondamentaux dans la chimie pharmaceutique, tel que beaucoup de médicaments sont à base d'imidazole [33][34] (voir tableau n°4).

**Tableau N°4 :** Exemples des médicaments à base d'imidazole

Nom commercial	Structure	Utilité
Tagmaet		Antiulcéreux I Antihistaminique
Azomycine		Antibiotique
Flagyl		Antibactérien

*Chapitre III*

**Synthèse de quelques dérivés  
de N-1-phenyl N-2-aryl  
imidazoline-2-thione**

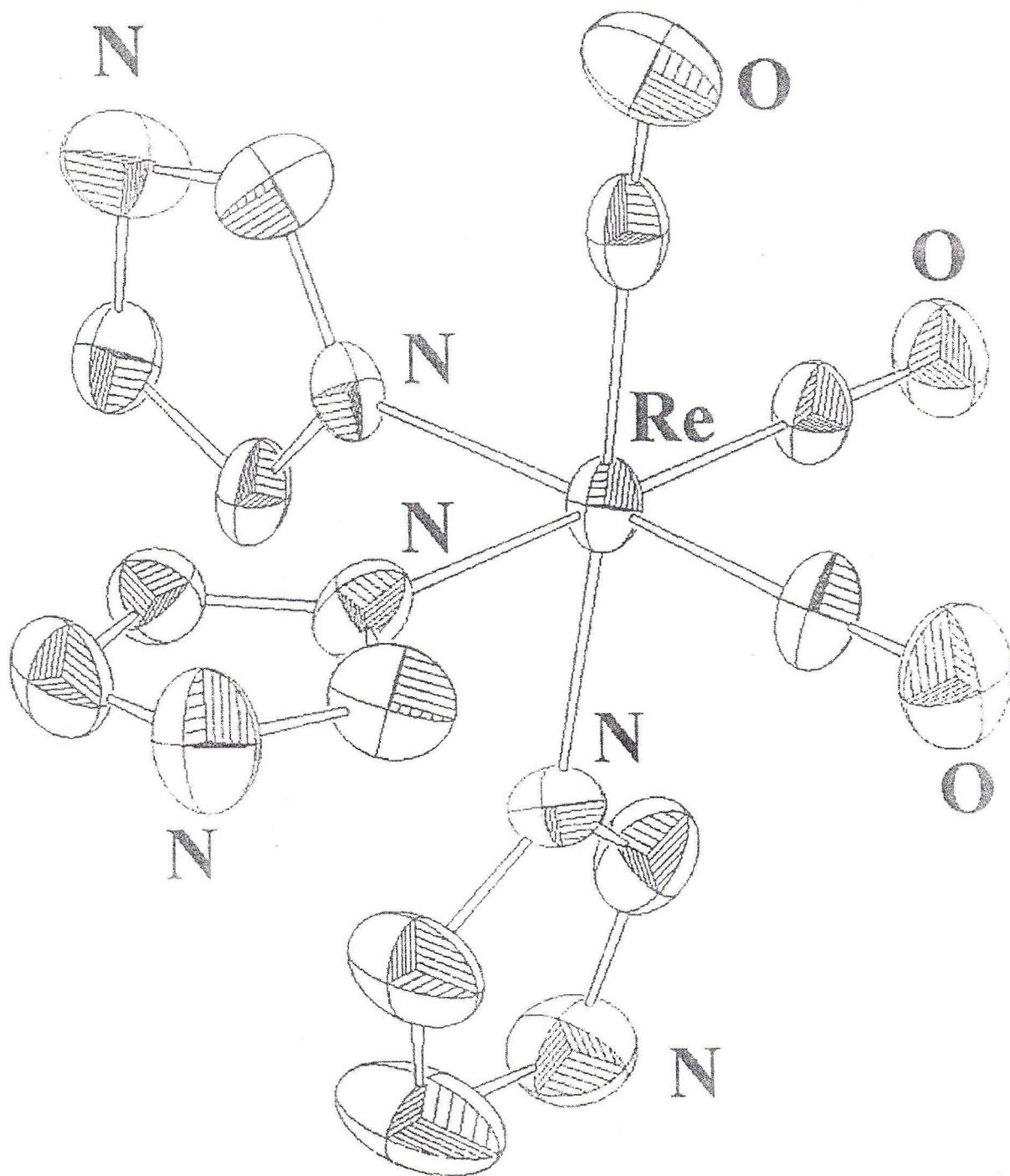


Figure N°5 : Structure cristalline du cation complexe  $[\text{Re}(\text{imidazole})_3(\text{CO})_3]\text{PF}_6$

### III-1- Schéma de synthèse :

Dans ce travail nous avons choisi une des méthodes de préparation des imidazoles, cette méthode est basée sur les étapes qui sont présentées dans le schéma suivant [1][5][35] :

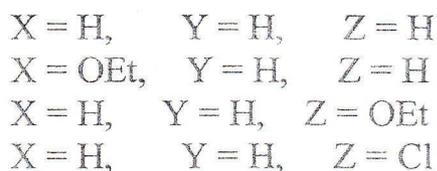
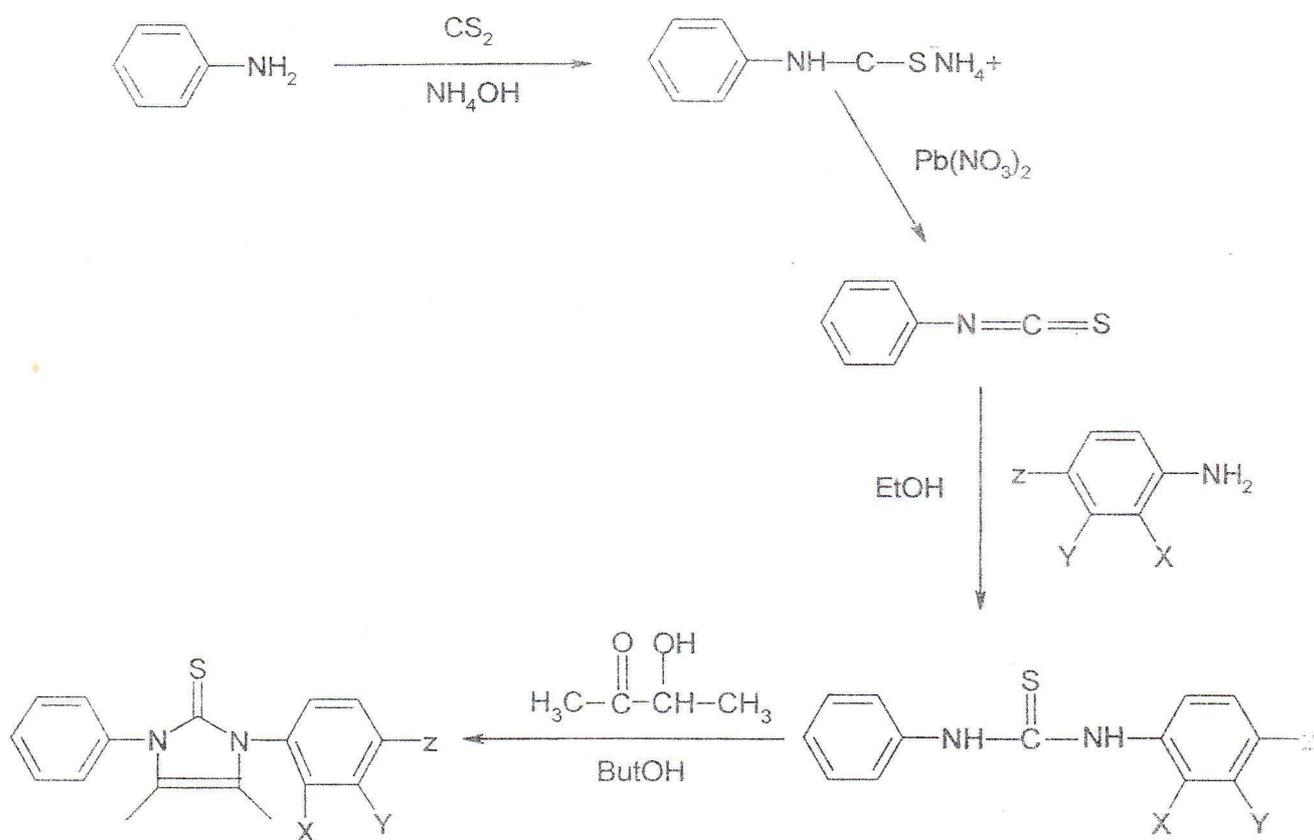


Schéma 22 : Synthèse de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione et quelques dérivés

## III-2-Conditions expérimentales

### Réactifs :

- Aniline
- O-Phenetidine
- 4-Chloro aniline
- P-Phenetidine
- Hydroxide d'ammonium
- Disulfure de carbone
- Nitrate de plomb
- Acétoïne
- Ethanol
- Propan-2-ol
- Benzène
- Dichlorométhane
- Acétone
- Butanol

### Les pesés :

Les masses des produits ont été pesés par une balance marque SARTORIUS Bp 12 1S, M ax 120g de précision vaut 0.1 mg

### Le point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés par un appareil électrothermale de type GALLENKAMP.

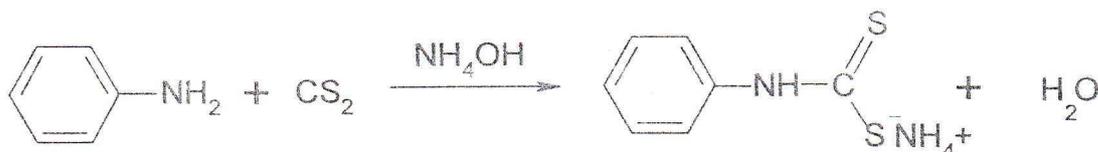
### Chromatographie :

La chromatographie sur couche mince (C.C.M) a été réalisée sur plaque d'alumine et les spots ont été révélés à la lumière U.V et par les vapeurs d'iode.

La chromatographie sur colonne a été réalisée sur des colonnes de diamètre égale à 2 cm et une longueur de 40 cm. On a utilise une phase stationnaire de gel de silice Si 60 (40-63  $\mu\text{m}$ ) et une phase mobile benzène- éthanol (90 /10).

### III-3- Synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium :

#### III-3-1- Réaction:



**Schéma 23 : Réaction de synthèse de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium**

#### III-3-2- Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 1 litre plongé dans un bain de glace on met 43 ml (0.71 mol) de  $\text{CS}_2$  et 90 ml (1.3 mol, 30 %,  $d = 0.89 \text{ kg/l}$ ) de  $\text{NH}_4\text{OH}$  sous agitation mécanique on ajoute 0.6 mol d'aniline par petite quantité durant 50 minutes, le N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium apparaît sous forme de cristaux [1][5].

La purification de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium se fait par recristallisation avec l'éthanol absolu [5].

#### III-3-3- Résultats et discussions :

- Eluant: Benzène ;  $R_f = 0.096$ .
- Rdt 95 % ; cristaux blanc ;  $F^\circ\text{C} = 145$ .
- Rdt 96 % ( lit [1] ) ;  $F^\circ\text{C} = 135$  ( lit [1] ).

On remarque que N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium est très soluble dans l'eau.

Le mécanisme proposé pour la réaction de synthèse de N-phényl dithiocarbamate d'ammonium est basé sur une addition nucléophile, où l'atome d'azote de l'amine attaque par son doublet le carbone de disulfure de carbone. (voir schéma 24)

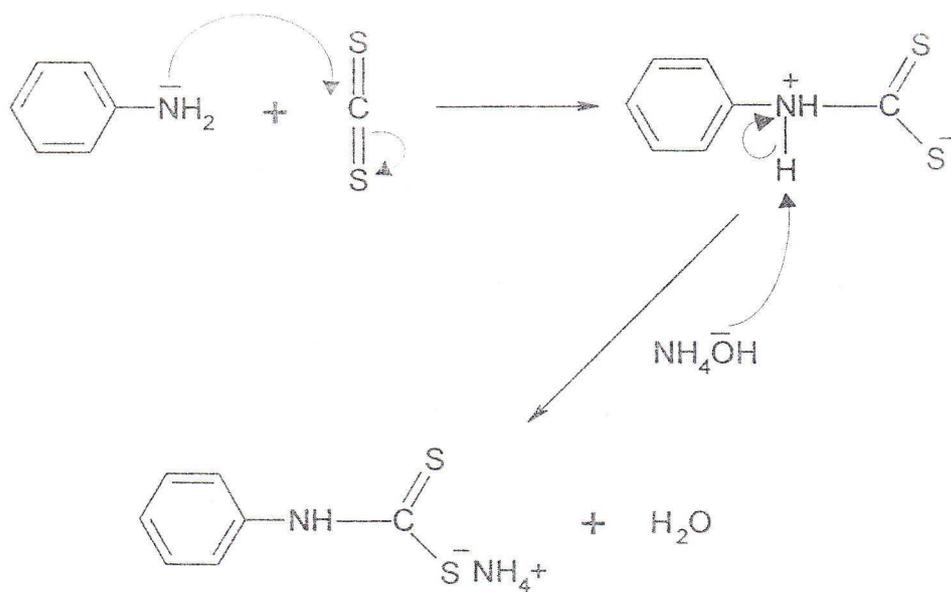


Schéma 24 : Mécanisme de réaction de synthèse de N-phényl dithiocarbamate d'ammonium

### III-4- Synthèse de phenyl isothiocyanate :

#### III-4-1- Réaction :

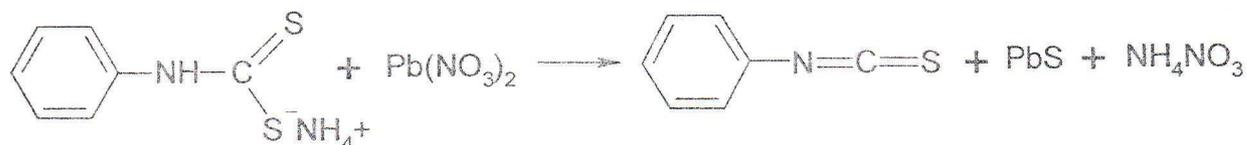


Schéma 25 : Réaction de synthèse de phenyl isothiocyanate

#### III-4-2- Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 1500 ml muni d'un agitateur magnétique, on met le N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium (3.97 g dissout dans 800 ml d'eau distillée), on ajoute 400 ml d'une solution concentrée de nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (200 g dissout dans 400 ml d'eau distillée). Le système est soumis à une agitation de 30 à 40 minutes.

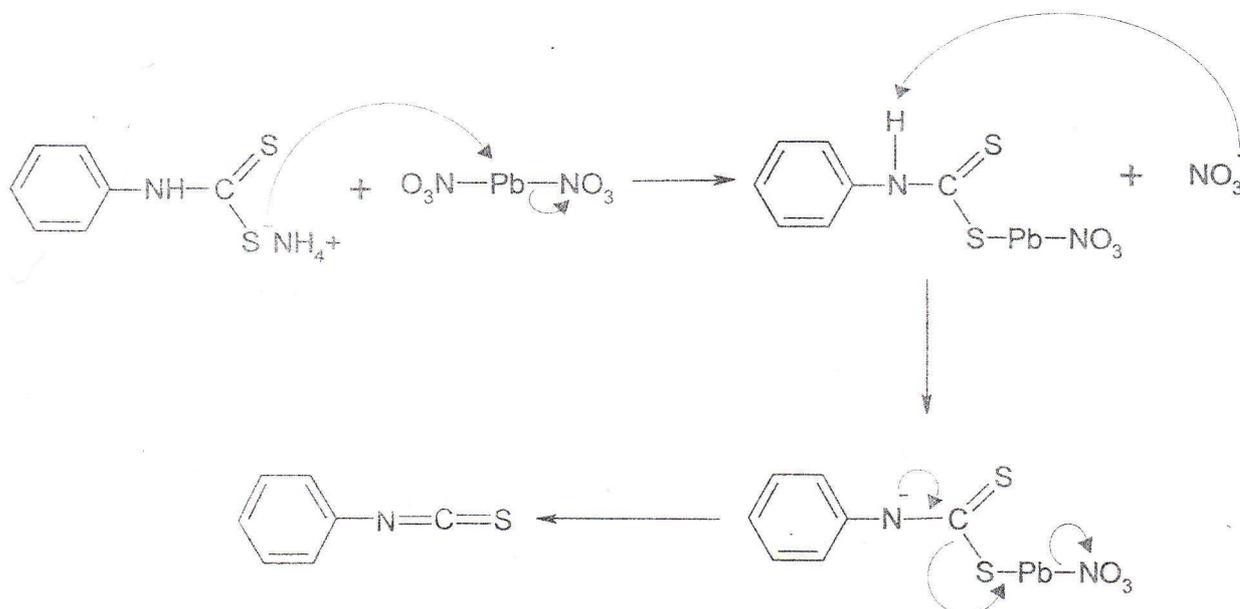
A la fin de la réaction on obtient une patte marron contenant dans sa composition le phenyl isothiocyanate. L'extraction de l'aryl isothiocyanate se fait par la technique de distillation par entraînement à la vapeur d'eau.

Après la décantation on obtient une huile jaune, cette dernière est séchée avec le chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . Phenyl isothiocyanate pur est obtenu après filtration [1][5][36][37][38].

#### III-4-3- Résultats et discussions :

- Eluant : dichlorométhane - acétone (99:1) ;  $R_f = 0.79$ .
- Eluant : benzène ;  $R_f = 0.09$ .
- Rdt 23 % ; huile jaune ;  $E_b^\circ\text{C} = 221$  ( lit [1] ) ;  $d = 1.13$  ( lit [1] )

Le mécanisme proposé pour la synthèse de phenyl isothiocyanate est le suivant :



**Schéma 26 : Mécanisme de réaction de synthèse de phenyl isothiocyanate**

### III-5- Synthèse de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés :

#### III-5-1- Réaction :

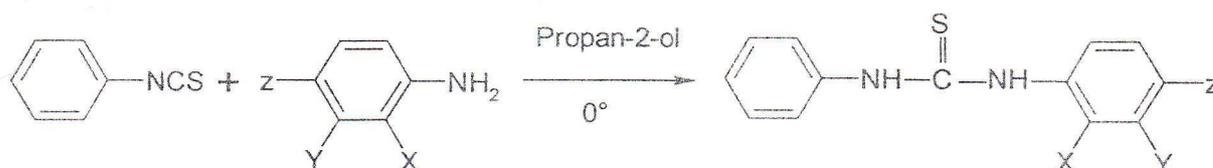


Schéma 27: Réaction de synthèse de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés

#### III-5-2- Mode opératoire :

##### Réaction de phenyl isothiocyanate avec quelques amines aromatiques

Phenyl isothiocyanate (5 mmol) réagit avec l'amine aromatique (5 mmol) en solution (éthanol ou propan-2-ol) à basse température (0°C) pour donner la thiourée, la purification des composés obtenus se fait par recristallisation avec l'éthanol absolu [1][5][39][40][41].

Les résultats sont regroupés dans le tableau N°5.

#### III-5-3- Résultats et discussions :

Tableau N°5 : Caractéristiques de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés.

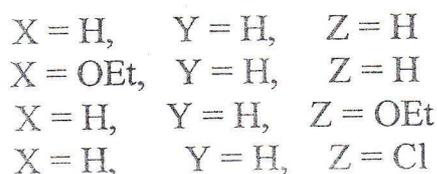
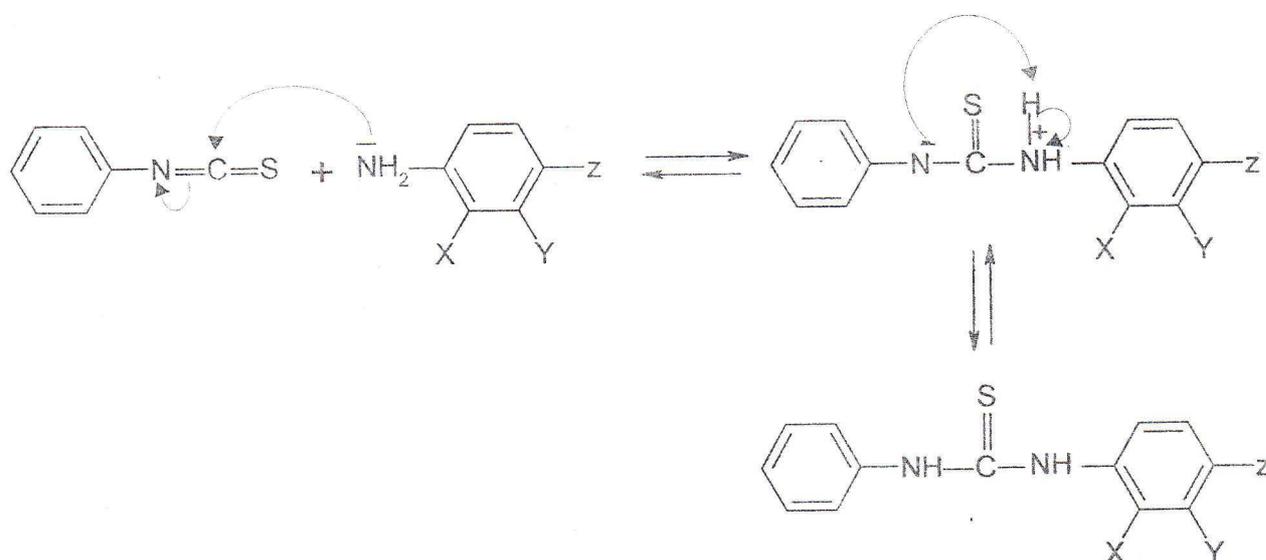
X	Y	Z	La couleur	Rd %	F°C	Rf(1)	Rf(2)
H	H	H	Blanc	99.25	148	0.73	0.096
H	H	Cl	Violet	95.76	150	0.74	0.123
H	H	Oet	Blanc	98.12	138	0.62	0.054
OEt	H	H	Blanc	99.80	136	0.81	0.16

Rf(1) : 1% Acétone + 99% dichlorométhane.

Rf(2) : Benzène.

Les rendements des réactions de synthèse des thiourées varient entre 95.76 et 99.80, il est fort probable que les effets électroniques des substituants des amines aromatiques influent sur ces rendements.

Le mécanisme proposé pour synthétiser le N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés est le suivant :



**Schéma 28 : Mécanisme de réaction de synthèse de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés**

### III-6- Synthèse de 4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2- phenyl imidazoline-2-thione et quelques dérivés :

#### III-6-1- Réaction:

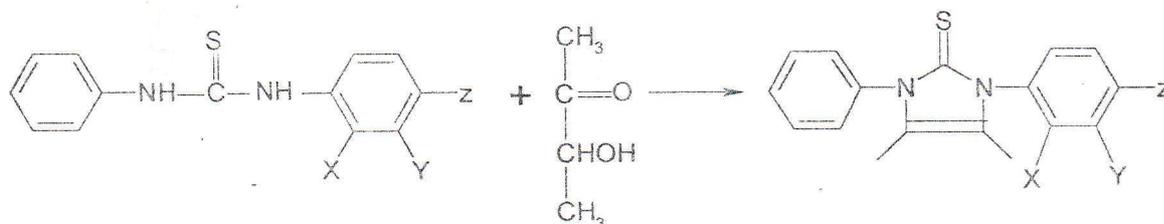


Schéma 29 : Réaction de synthèse de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$   
N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione  
et quelques dérivés

#### III-6-2- Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant, on porte au reflux  $5.10^{-3}$  mol de thiourée et  $5.10^{-3}$  mol de l'acétoïne dans 10 ml de butanol durant 16-20 heures. Après l'évaporation du solvant on purifie le résidu par chromatographie sur colonne, mode gradient dilution, en utilisant comme phase mobile le mélange benzène-l'éthanol, et le silicagel comme phase stationnaire [1][5][35].

#### III-6-3- Résultats et discussion :

Tableau N°6 : Caractéristiques de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-1-phenyl  
N-2-phenyl imidazoline-2-thione et quelques dérivés

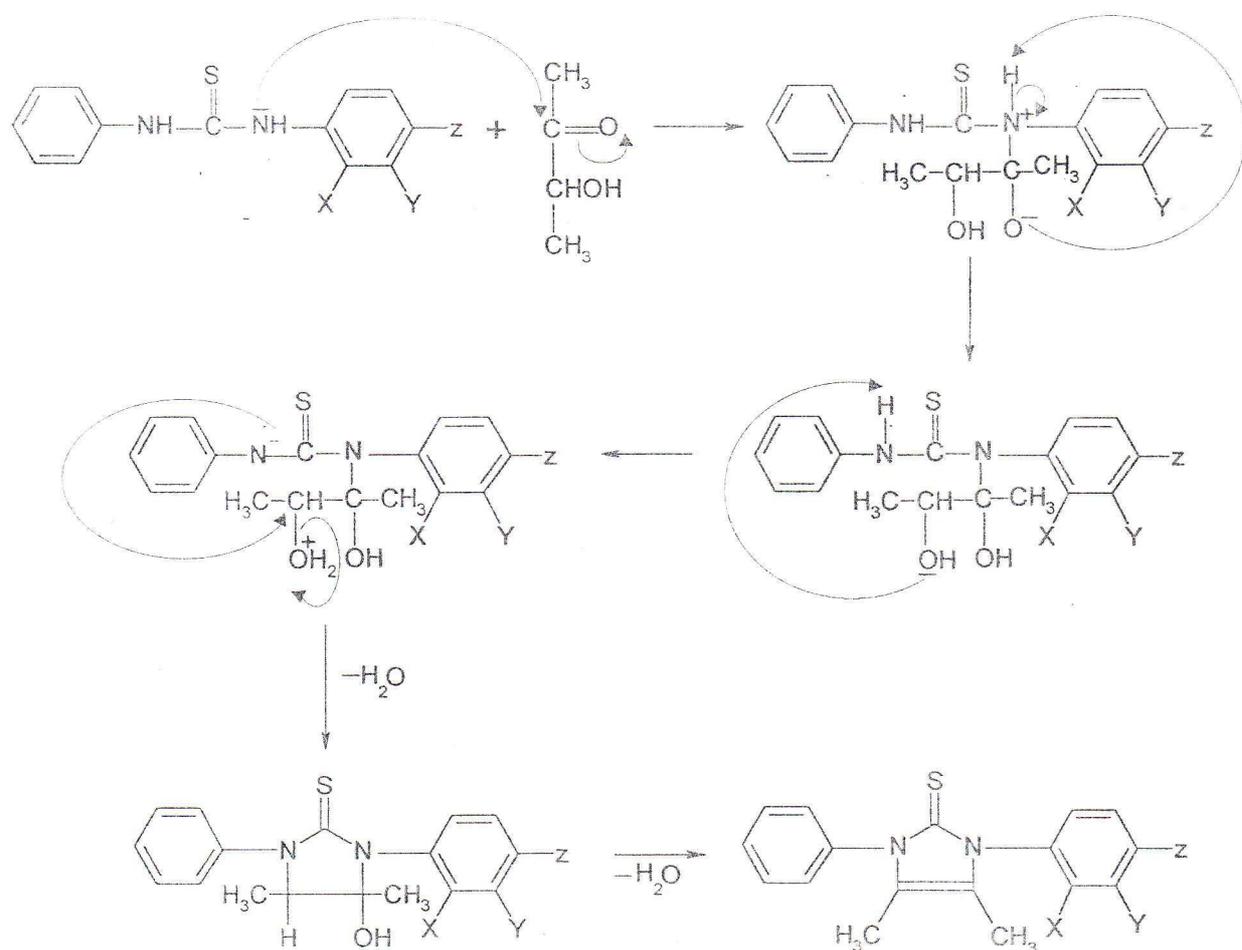
X	Y	Z	La couleur	Rd %	F°C	Rf
H	H	H	Jaune pale	59.30	51	0.89
H	H	Cl	Blanc	16.6	49	0.66
H	H	Oet	Jaune-marron	28.57	45	0.86
OEt	H	H	Blanc	57.88	46	0.75

Rf : Eluant Benzène.

Le 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione et ses dérivés sont isolés avec des rendements variant de 16 à 60 %, on peut suggérer aussi que ces rendements dépendent des substituants des aryles des thiourées.

Dans ce cas nous avons proposé deux possibilités de déroulement de la réaction.

**\*Cas des substituants donneurs:**



**Schéma 30 : Mécanisme de la réaction dans le cas des substituants donneurs**

## \* Cas des substituant attracteurs :

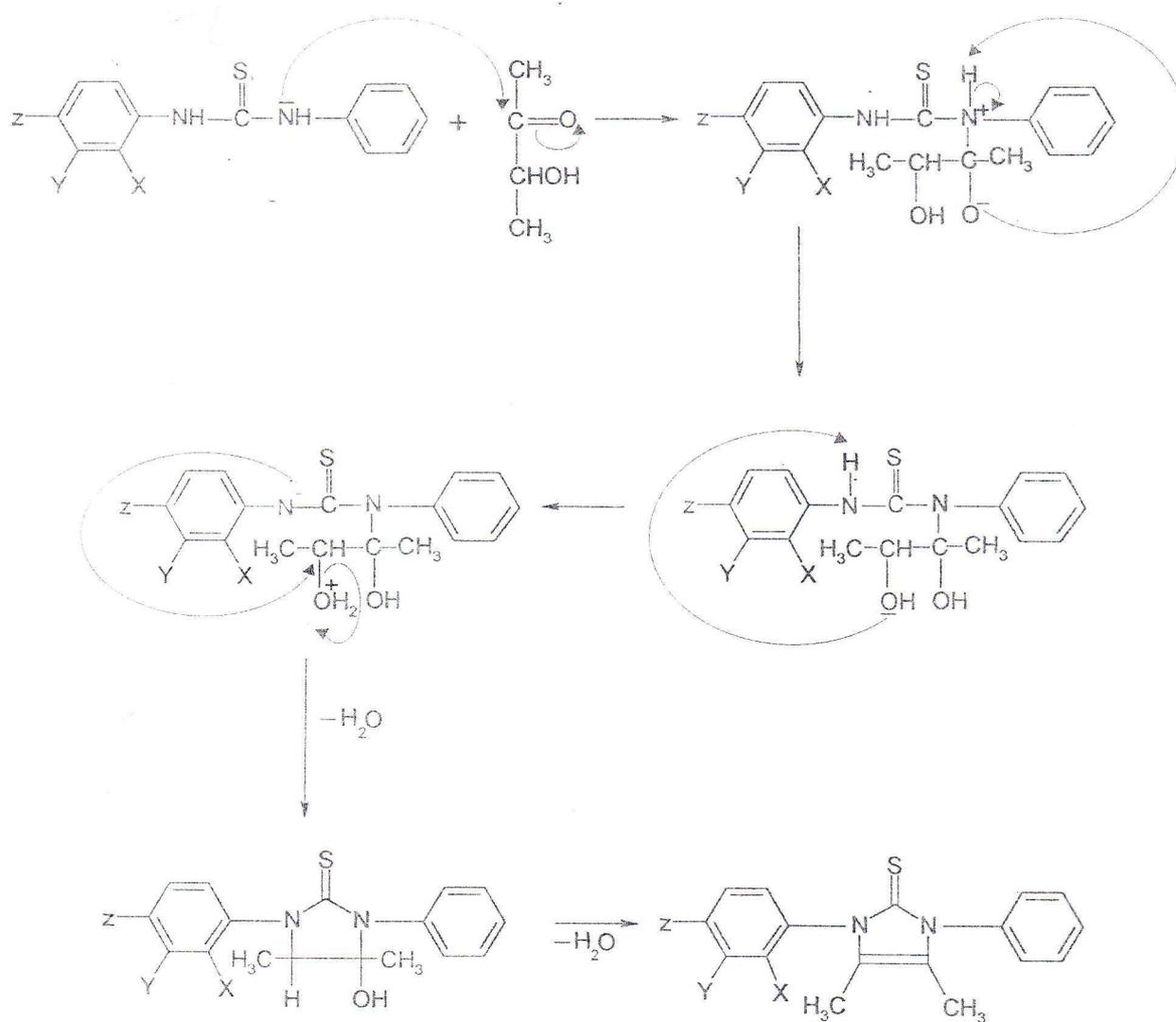


Schéma 31 : Mécanisme de la réaction dans le cas des substituant attracteurs

*Chapitre IV*

# **Etude spectrale**

## **IV-1-Conditions expérimentales :**

### **Spectrophotométrie IR :**

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil à transformée de fourrier FTIR 830 marque SHIMADZU. Les produits solides sont analysés sous forme de pastille avec le KBr et les produits huileux sous forme de film.

### **Spectrophotométrie UV :**

Les spectres Ultraviolet ont été enregistrés sur un appareil spectrophotomètre de type UNICAM et le solvant utilisé est l'éthanol.

### **Spectrométrie RMN :**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AC 250 WBP, le solvant utilisé est le  $\text{CDCl}_3$ .

## IV- 2- Spectrophotométrie Infrarouge :

En raison de la facilité de sa mise en œuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit et du faible coût de l'appareillage qu'elle nécessite, la spectrophotométrie infrarouge est la méthode spectrale la plus couramment appliquée par le chimiste organicien.

Elle peut avoir pour but :

- La caractérisation ou l'identification d'un produit inconnu.
- Le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction.
- Eventuellement, le dosage d'un composé.

Seule, la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2.5 à 16  $\mu\text{m}$  (4000 à 625  $\text{cm}^{-1}$ ), est habituellement explorée. L'absorption dans cette région spectrale correspond à des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires [42][43].

On distingue habituellement trois grandes régions dans le spectre infrarouge [44] :

- La région 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  contient les bandes d'allongement correspondant aux principaux groupements :  $\text{NH}_2$ , OH, CH, C=C, etc. ;
- La région 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , complexe, appelée parfois « l'empreinte digitale » du composé, dans laquelle se situent de nombreuses vibrations de déformation mais aussi les bandes d'allongement des liaisons : C-O, C=S, C-N, C-S, etc. ;
- La région 1000-600  $\text{cm}^{-1}$ , très utile pour la détermination des structures éthyléniques et aromatiques, grâce aux déformations en dehors du plan des liaisons C-H et à des déformations de cycle.

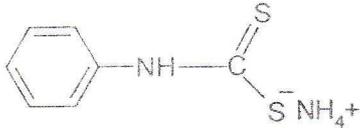
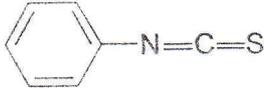
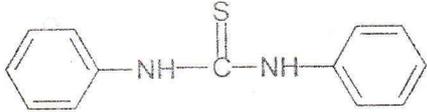
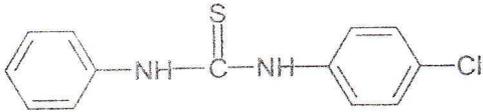
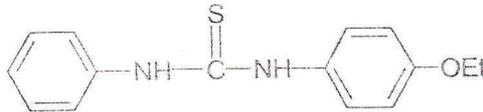
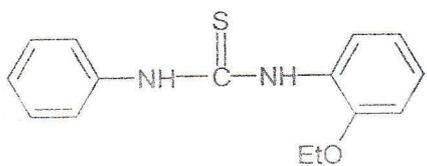
Dans le tableau suivant on énumère quelques fréquences, puisées dans la littérature, des bandes IR caractéristiques aux composés synthétisés [22][42][45][46].

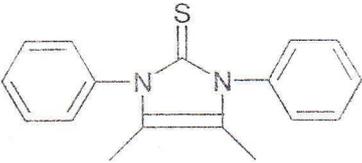
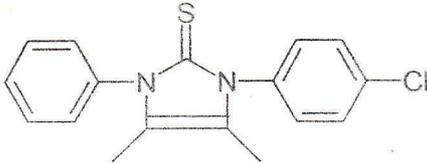
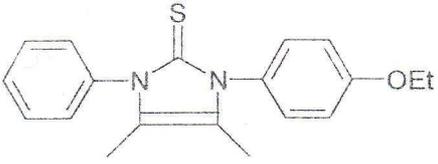
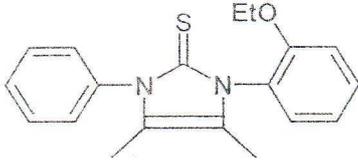
**Tableau N° 7:** Nombre d'onde des bandes IR caractéristiques aux composés synthétisés

Groupement	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Remarque
-NH-	3500-3100	Bande faible de vibration d'élongation asymétrique et symétrique
-N=C=S	2140-1990	Bande large et intense de vibration d'élongation
-C=C-	1600-1500	Bande de moyenne à faible intensité de vibration d'élongation
-C-N	1342-1266	Bandes intense de vibration d'élongation
-C=S	1250-1020	Bande de moyenne à faible intensité de vibration d'élongation
-C=N	1471-1689	Bande d'intensité moyenne de vibration d'élongation

## IV-2-1- Résultats :

Tableau N°8 : Bandes IR des composés obtenus

Nom du composé	Structure	Bandes de spectre IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium		630.7 ; 698.2 ; 758.0 ; 1024.1 ; 1296.1 ; 1315.4 ; 1344.3 ; 1450.4 ; 1494.7 ; 1556.4 ; 1589.2 ; 1598.9 ; 3008.7 ; 3035.7 ; 3120,6 ; 3207.4
Phenyl isothiocyanate		684.7 ; 748.3 ; 1070.4 ;1340.4 ; 1488.9 ; 1591.2 ; 2077.2
N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée		698.2 ; 1344.3 ; 1556.4 ; 1589.2 ; 1598.9 ; 3008.7 ; 3035.7 ; 3120.6 ; 3207.4
N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée		709.8 ; 1089.7 ; 1299.9 ; 1340.4 ; 1490.9 1550.7 ; 1589.2 ; 3006.8 ; 3207.4
N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée		698.2 ; 1244 ; 1338.5 ; 1508 ; 1550.7 ; 2972.1 ; 3014.5 ; 3205.5
N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée		744.5 ; 1041.5 ; 1170.7 ; 1238.2 ; 1382.9 ; 1517.9 ; 1546.8 ; 1593.1 ; 1604.7 ; 2981.7 ; 3097.5 ; 3184.3

Nom de composé	Structure chimique	Bandes de spectre IR $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione		686.6 ; 744.5 ; 1016.4 ; 1031.8 ; 1114.8 ; 1207.4 ; 1220.9 ; 1338.5 ; 1361.7 ; 1411.8 ; 1556.4 ; 1600.8 ; 2868.0 ; 2927.7 ; 2962.5 ; 3055.0 ; 3186.2 ; 3219.0
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) Imidazoline-2-thione		686.6 ; 748.3 ; 823.5 ; 1012.6 ; 1026.1 ; 1060.8 ; 1195.8 ; 1218.9 ; 1342.4 ; 1400.2 ; 1490.9 ; 1548.7 ; 1596.9 ; 2871.8 ; 2931.6 ; 2956.7 ; 3043.5 ; 3107.1 ; 3178.5 ; 3226.7
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione		746.4 ; 1033.8 ; 1220.9 ; 1338.5 ; 1361.7 ; 1413.7 ; 1498.6 ; 1556.4 ; 1600.8 ; 2869.9 ; 2929.7 ; 2964.4 ; 3039.6 ; 3118.7 ; 3188.1 ; 3220.9
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione		746.4 ; 1035.7 ; 1112.9 ; 1211.2 ; 1253.6 ; 1365.5 ; 1413.7 ; 1512.1 ; 1554.5 ; 1598.9 ; 2869.9 ; 2952.8 ; 3060.8 ; 3184.3 ; 3220.9

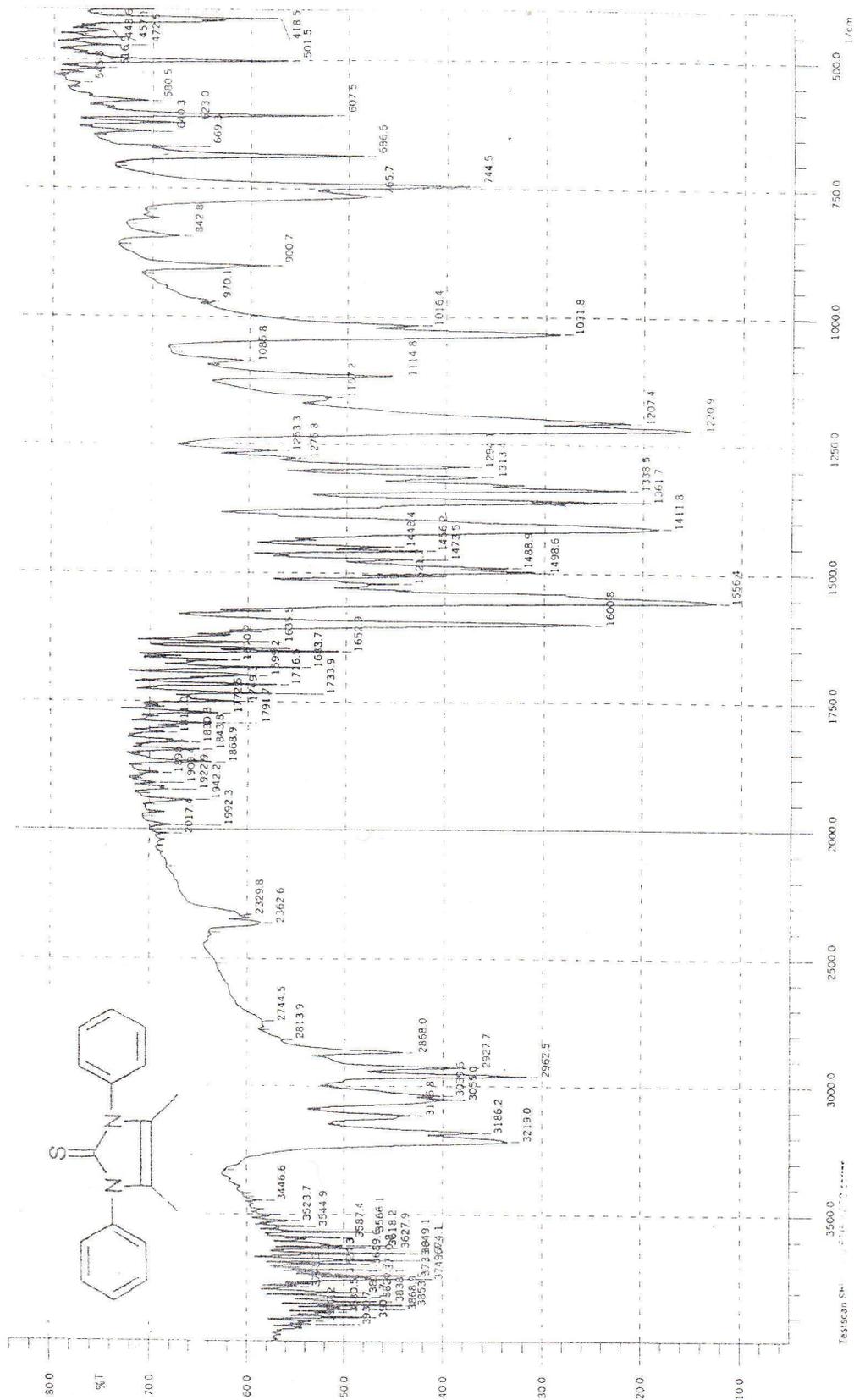


Figure N°6 : Spectre IR de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-1-phenyl  
N-2-phenyl imidazole-2-thione



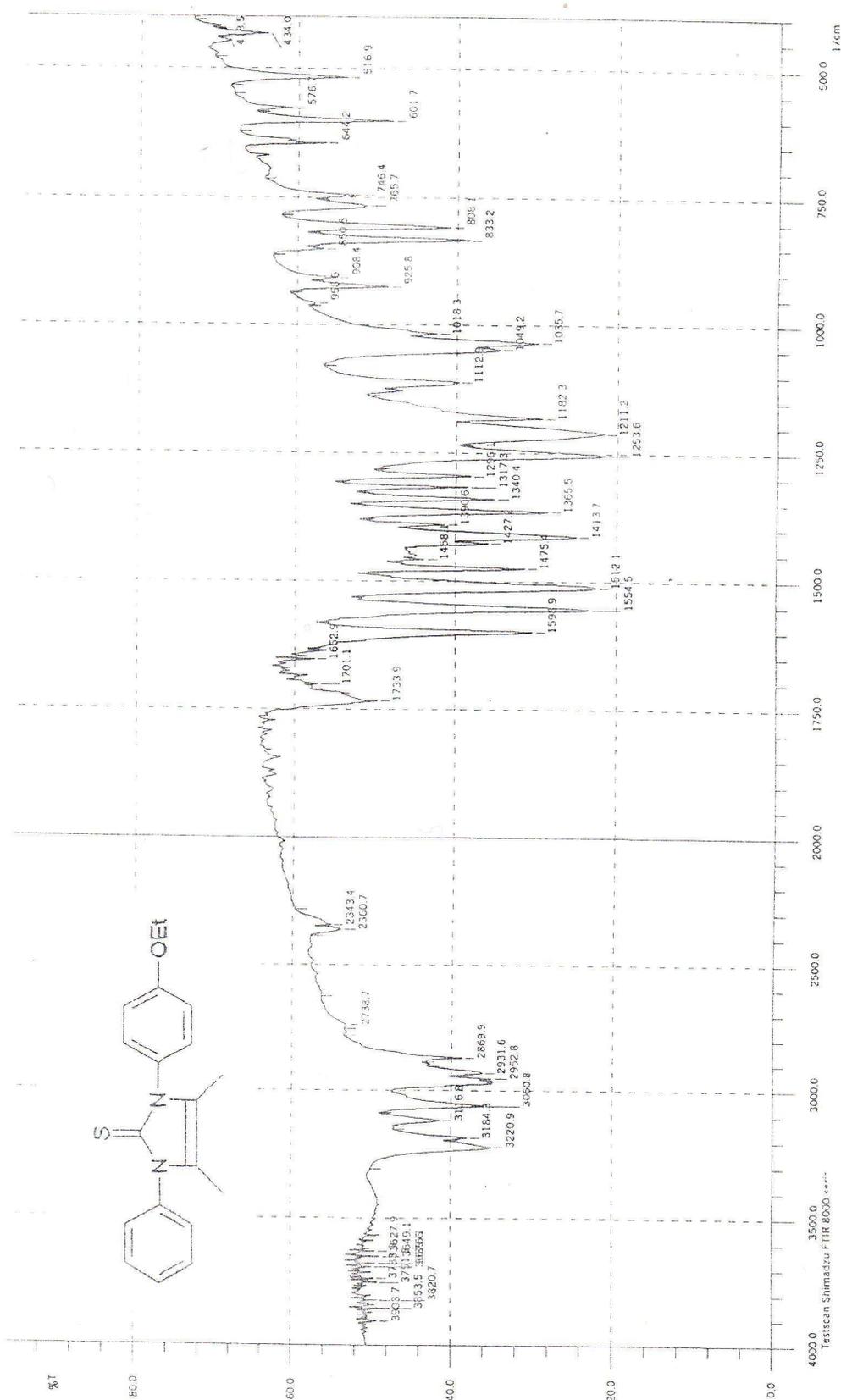


Figure N°8 : Spectre IR de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(4'-éthoxy phenyl) imidazole-2-thione

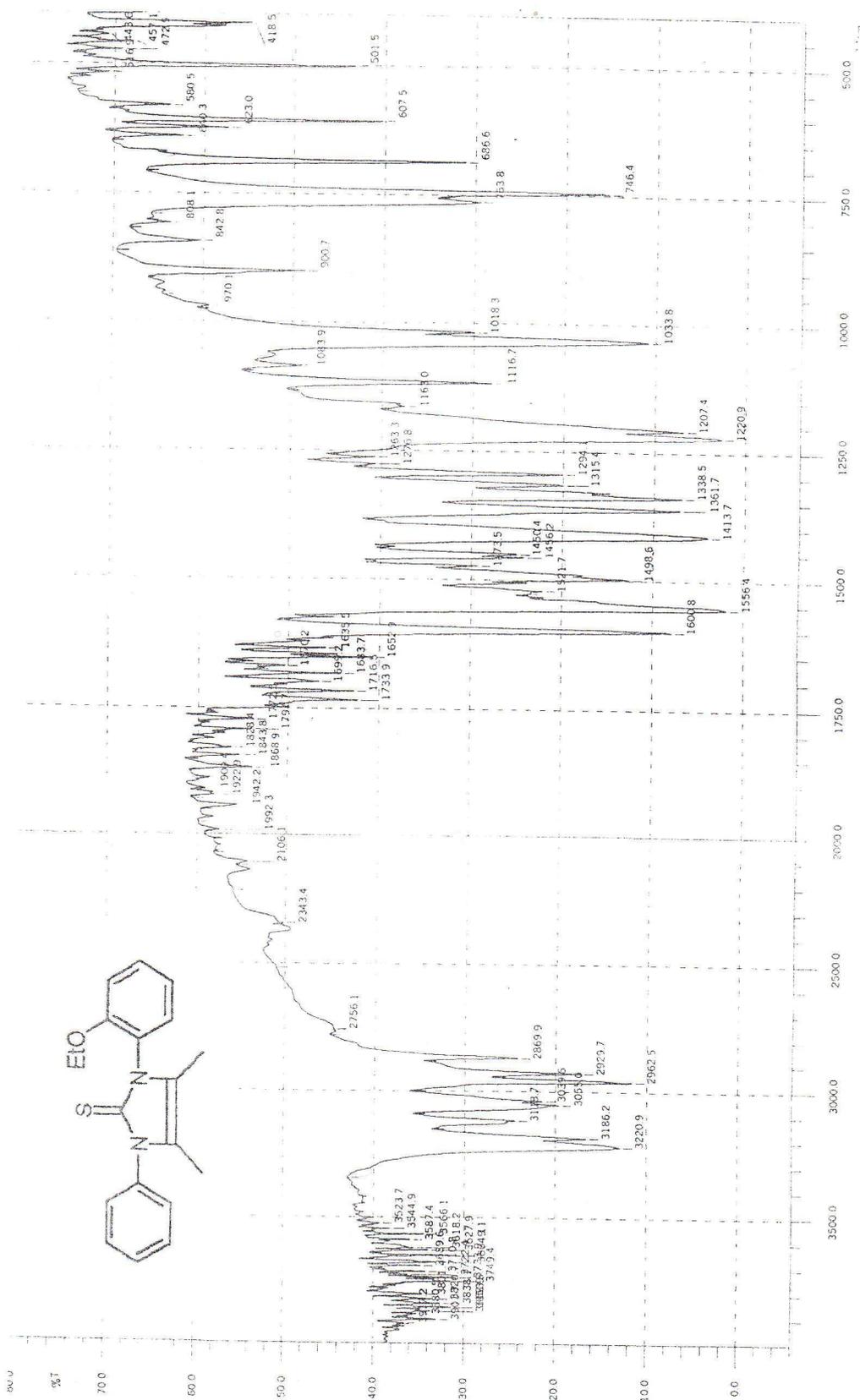


Figure N°9 : Spectre IR de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(2'-éthoxy phenyl) imidazole-2-thione

### IV-2-2- Interprétation :

#### • N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium:

Le spectre IR de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium présente :

- à  $3207.7\text{ cm}^{-1}$  une bande large et intense attribuée à l'élongation du lien NH.
- à  $1598.9\text{ cm}^{-1}$ ,  $1589.2\text{ cm}^{-1}$  et  $1556.4\text{ cm}^{-1}$  des bandes de moyenne à forte intensité caractéristique aux vibrations d'élongation du lien C=C.
- à  $1344.3\text{ cm}^{-1}$  une bande intense correspondante à la vibration d'élongation du lien C-N.
- à  $1024.1\text{ cm}^{-1}$  une bande d'intensité faible caractéristique de vibration d'élongation du lien C=S, et d'autres bandes situées dans la région comprise entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $1563\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuées aux vibrations impliquant une interaction entre l'élongation du lien C=S et l'élongation du lien C-N.
- une bande d'intensité forte à  $698.2\text{ cm}^{-1}$  provenant du balancement hors du plan du lien NH.

#### • phenyl isothiocyanate:

Le spectre IR de phenyl isothiocyanate présente :

- à  $2077.2\text{ cm}^{-1}$  une bande large d'intensité moyenne attribuée à l'élongation du groupe  $-N=C=S$ .
- à  $1591.2\text{ cm}^{-1}$  une bande d'intensité moyenne correspondante à la vibration du lien C=C.
- une bande d'intensité moyenne à  $1488.9\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration d'élongation du lien C=N.
- à  $1070.4\text{ cm}^{-1}$  une bande d'intensité faible caractéristique de vibration d'élongation C=S.

• **N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés :**

**Tableau N° 9:** Bandes IR caractéristiques de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et ses dérivés

Composé	Bandes IR de vibration d'élongation du lien NH (cm <sup>-1</sup> )	Bandes IR de vibration d'élongation du lien C=C (cm <sup>-1</sup> )	Bandes IR de vibration d'élongation du lien C-N (cm <sup>-1</sup> )	Bandes IR de vibration d'élongation du lien C=S (cm <sup>-1</sup> )
N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée	3207.4 (m) large	1598.9 (w) 1589.2 (w) 1556.4 (m)	1344.3 (m) 1315.4(w) 1296.1(w)	1024.1 (w)
N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée	3207.4 (m) large	1589.2 (w) 1550.7 (m)	1340.4 (m) 1299.9(w)	1089.7 (w)
N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée	3201.6 (m) large	1591.2 (w) 1544.9 (m) 1508.2 (m)	1340.4(w) 1294.1(w)	1049.2 (w)
N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée	3184.3 (w) large	1604.7 (w) 1593.1 (w) 1546.8 (s) 1517.9 (w)	1382.9(w) 1290.3(w)	1041.5 (w)

w : faible

m : moyenne

s : intense

Dans le spectre IR de N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée une bande d'intensité moyenne apparaît à  $709.8\text{ cm}^{-1}$  correspondante à la vibration d'élongation du lien C-Cl.

On remarque aussi l'apparition des bandes d'intensité moyenne caractéristiques de vibration d'élongation asymétrique du groupe C-O-C dans le spectre IR de N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée à  $1244\text{ cm}^{-1}$  et dans le spectre IR de N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée à  $1238.2\text{ cm}^{-1}$ .

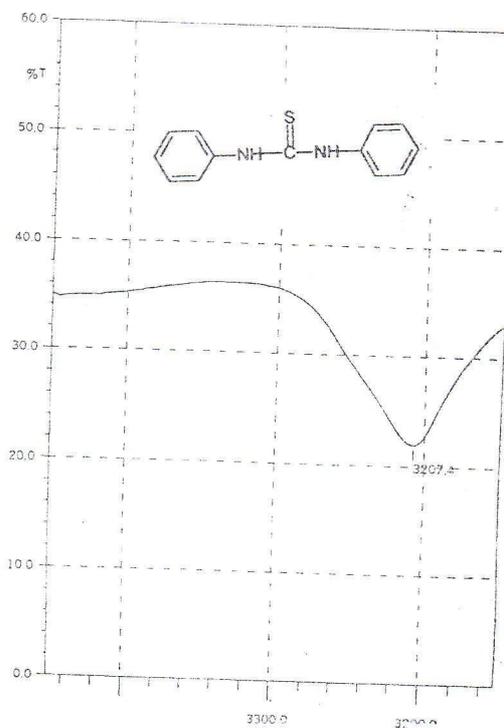
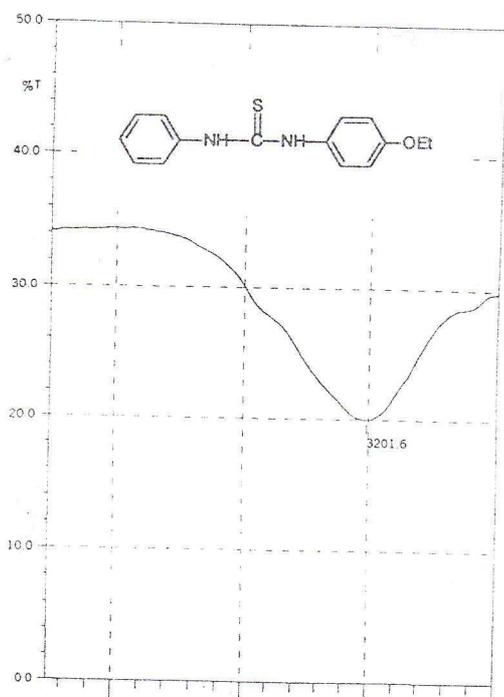
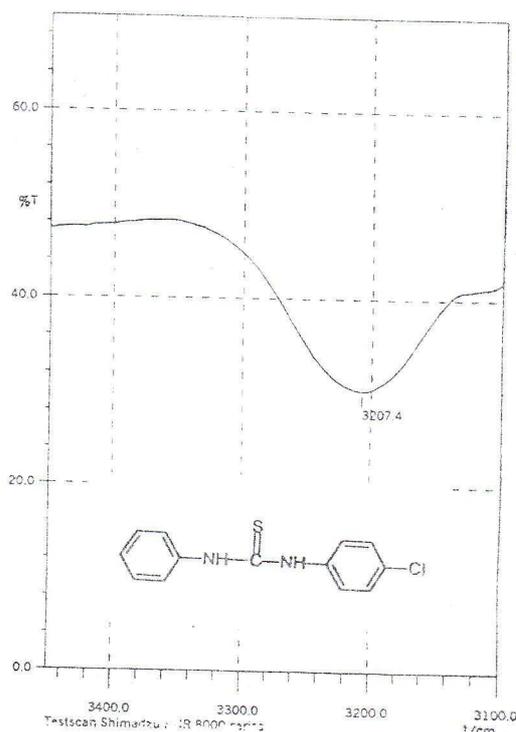
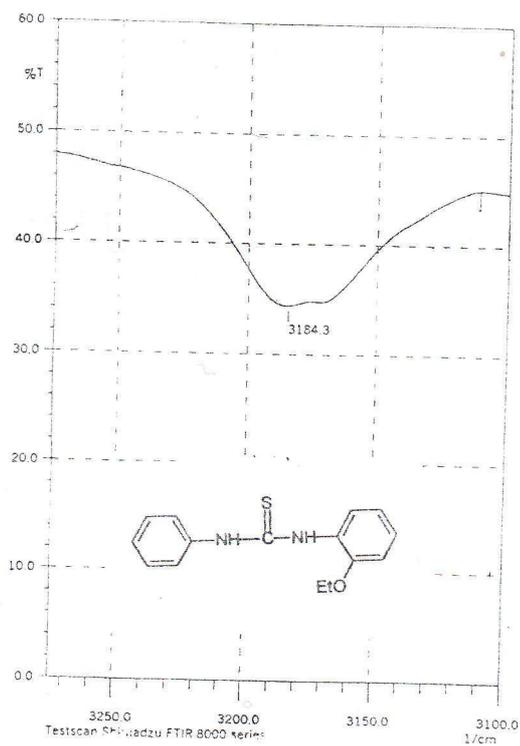


Figure N°10 : Bandes IR caractéristiques du groupe N-H de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés

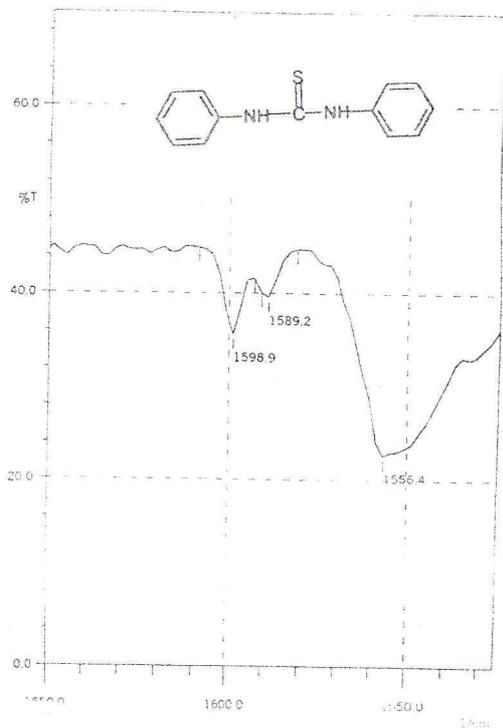
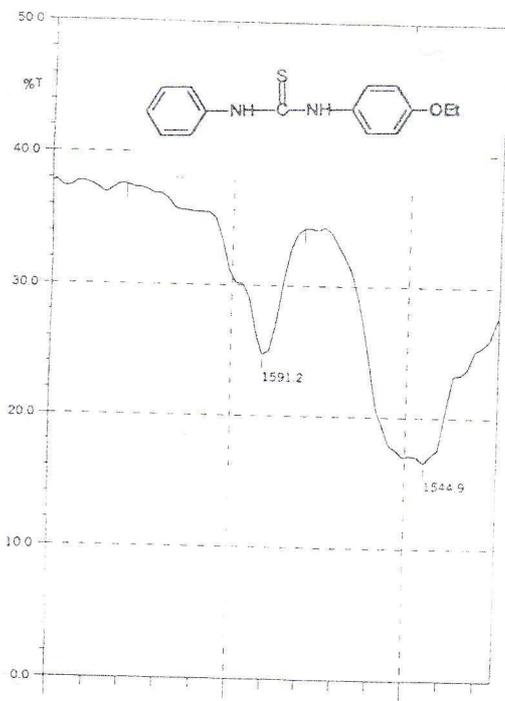
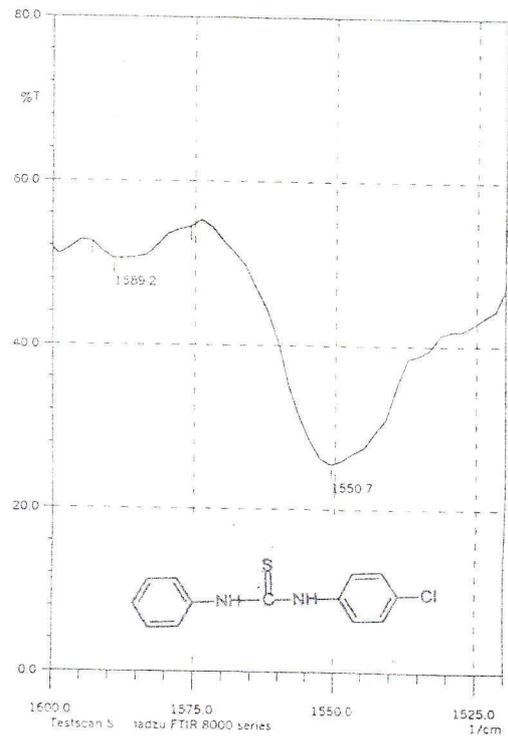
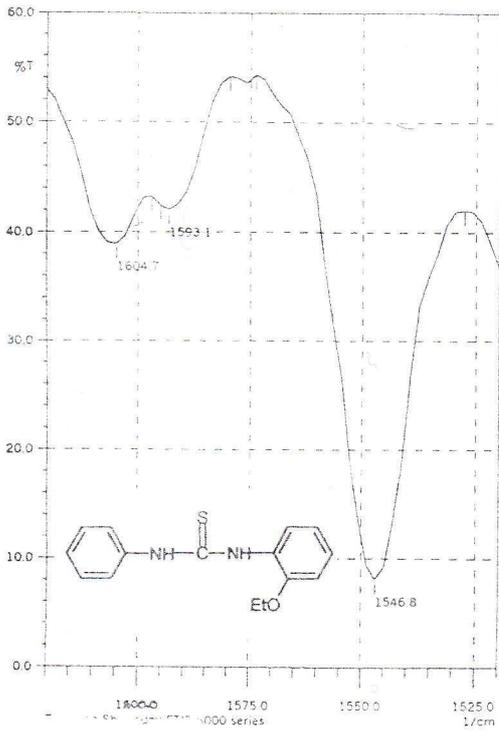


Figure N°11 : Bandes IR caractéristiques du groupe C=S de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés

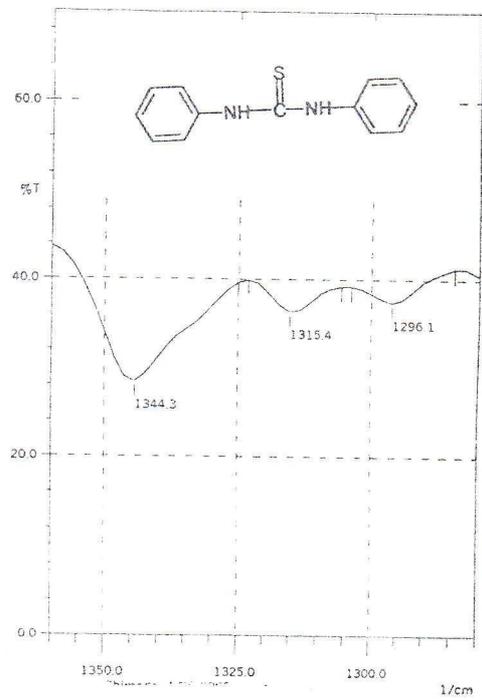
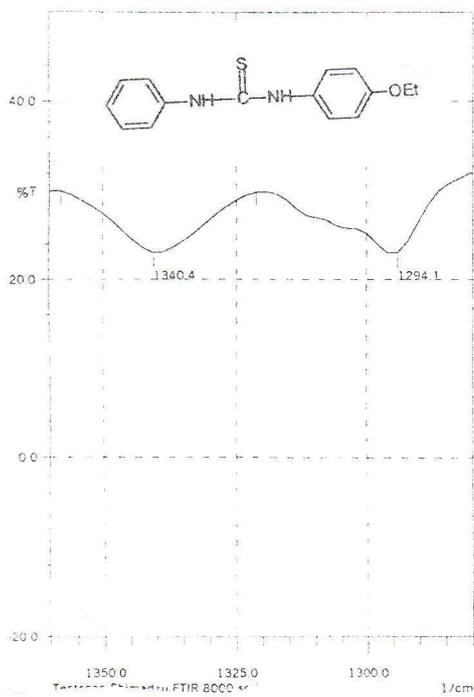
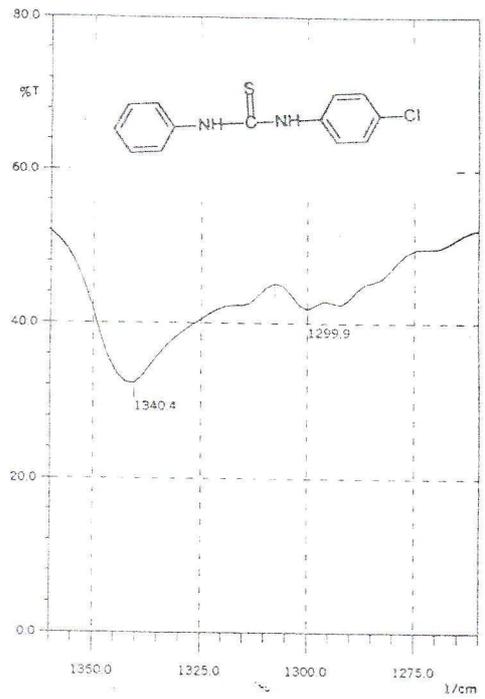
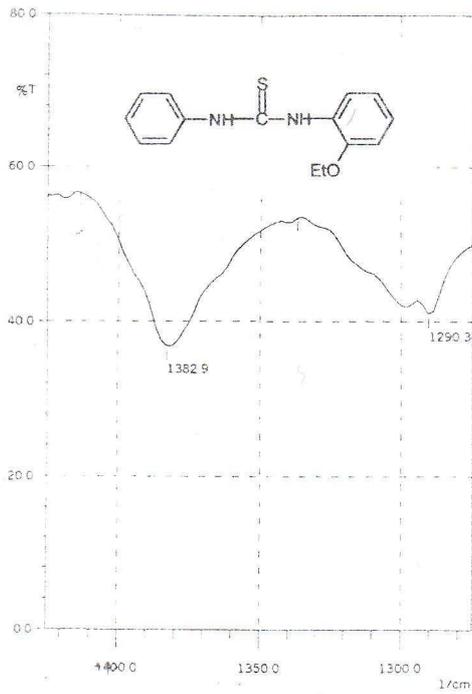


Figure N°12 : Bandes IR caractéristiques du groupe C-N de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés

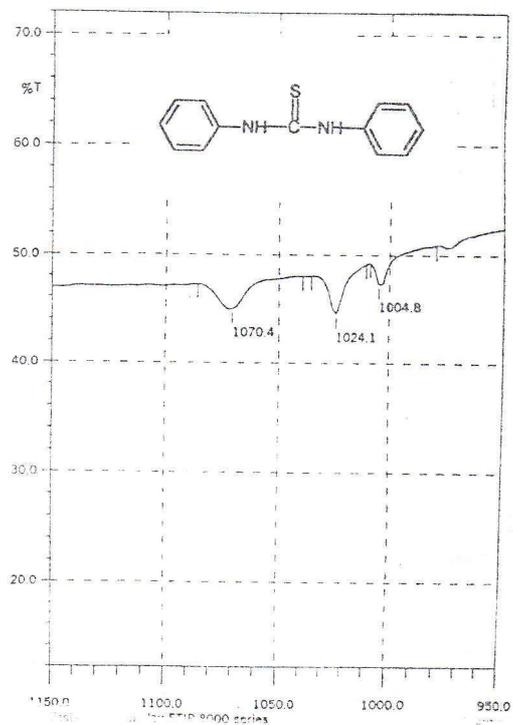
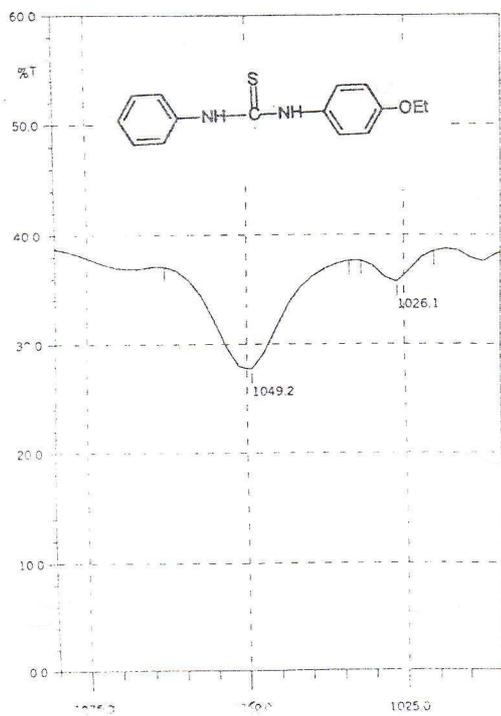
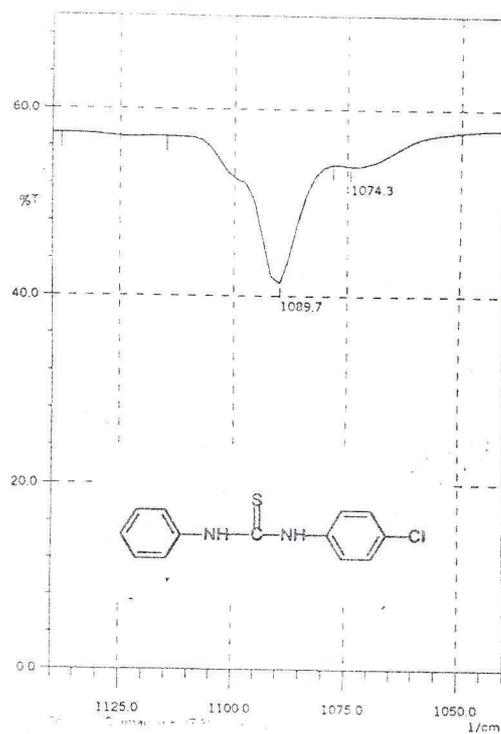
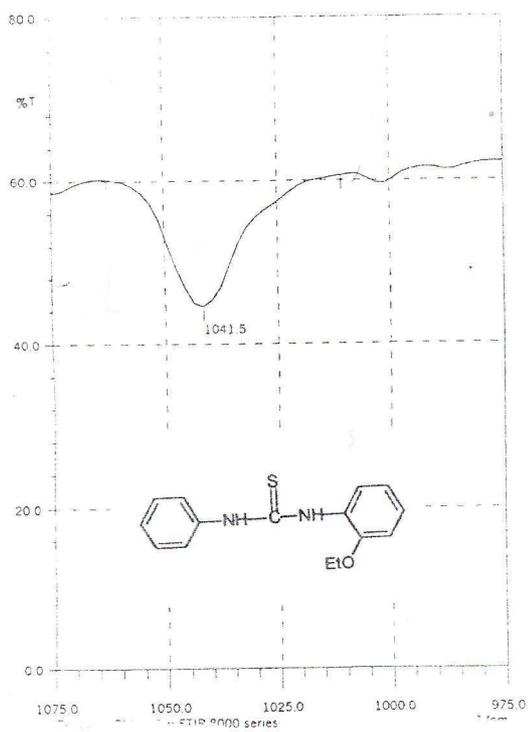


Figure N°13 : Bandes IR caractéristiques du groupe C=S de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée et quelques dérivés

• Les dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione:

**Tableau N°10 :** Bandes IR caractéristiques de dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione

Composé	Bandes IR de vibration d'élongation du lien C=C (cm <sup>-1</sup> )	Bandes IR de vibration d'élongation du lien C-N (cm <sup>-1</sup> )	Bandes IR de vibration d'élongation du lien C=S (cm <sup>-1</sup> )
4,5-diméthyl Δ <sup>4</sup> N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione	1600.8 (m) 1556.4 (s)	1338.5(s) 1220.9 (s) 1207.4 (s)	1031.8 (m)
4,5-diméthyl Δ <sup>4</sup> N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione	1596.9 (s) 1548.7 (s)	1342.4(s) 1305.7(s) 1278.7(m) 1218.9 (s) 1195.8(s)	1060.8 (s)
4,5-diméthyl Δ <sup>4</sup> N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione	1598.9 (m) 1554.5 (m)	1340.0(m) 1317.3(m) 1296.1(m) 1253.6 (m)	1035.7 (m)
4,5-diméthyl Δ <sup>4</sup> N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione	1600.8 (s) 1556.4 (s)	1338.5(s) 1315.4(m) 1294.1(m) 1220.9 (s)	1033.8 (m)

D'après le spectre IR de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione on a remarqué l'existence d'une bande intense à  $748.3 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupe C-Cl.

Une bande forte apparaît à  $1207.4 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione et à  $1211.2 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre IR de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione caractéristique de vibration d'élongation asymétrique du groupe C-O-C.

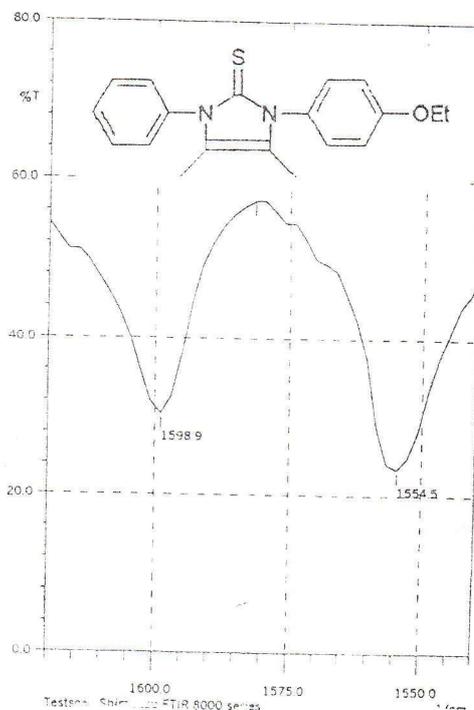
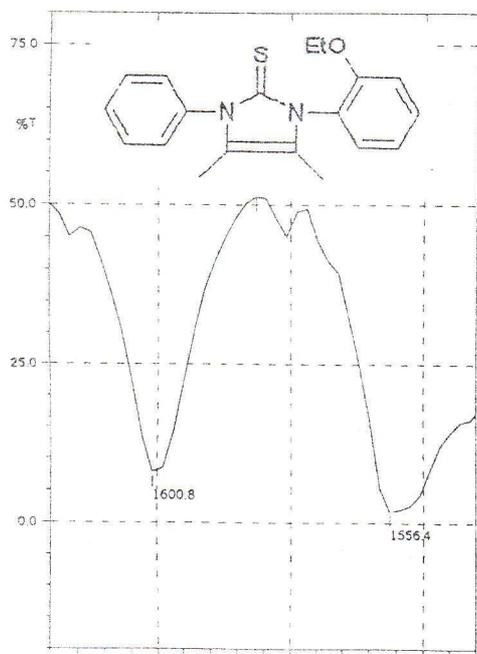
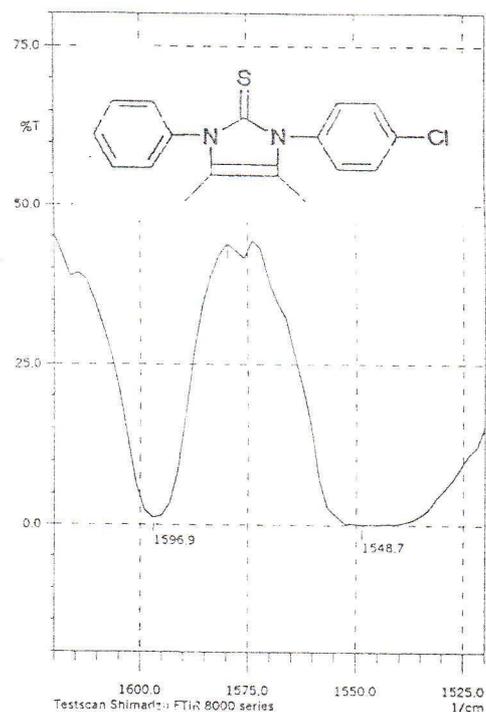
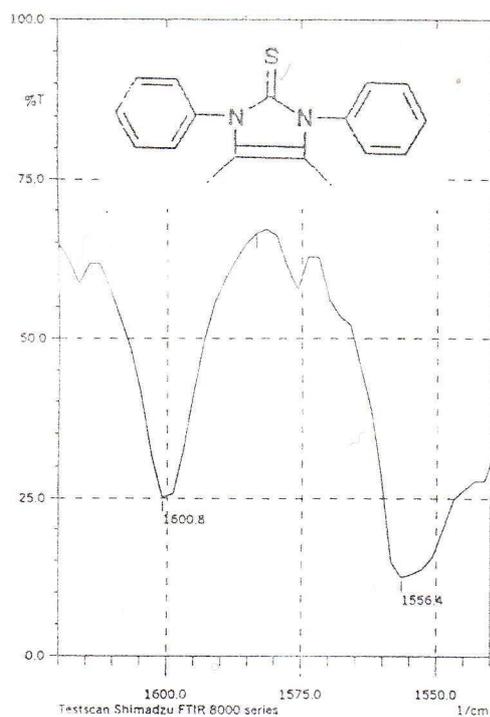


Figure N°14 : Bandes IR caractéristiques du groupe C=C de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione

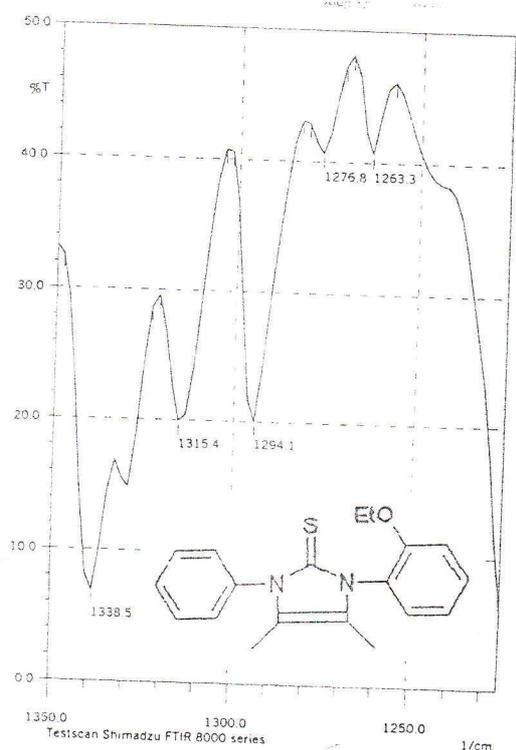
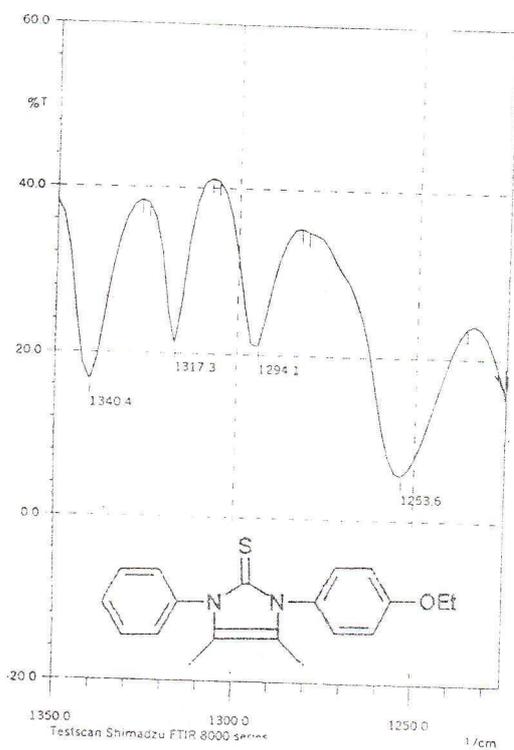
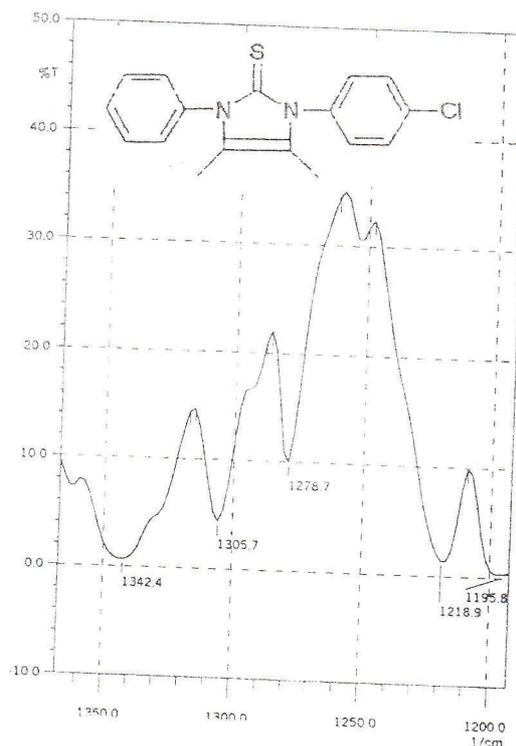
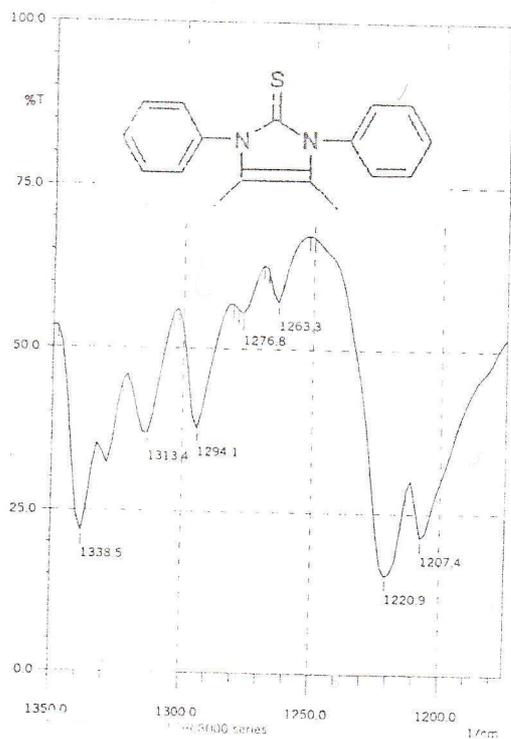


Figure N°15 : Bandes IR caractéristiques du groupe C-N de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazline-2-thione

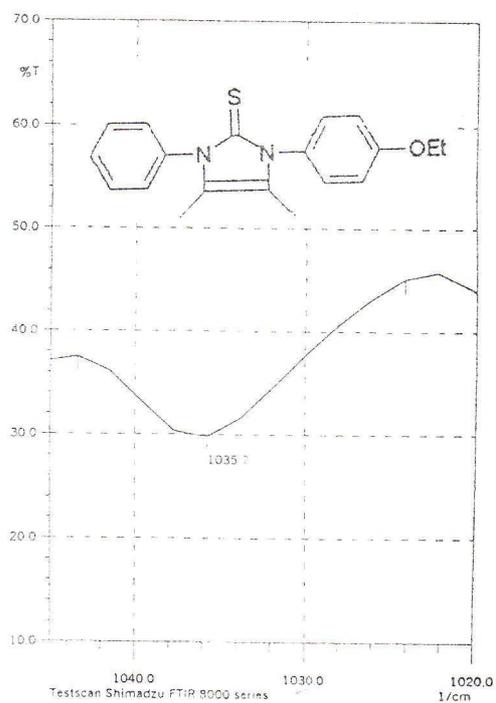
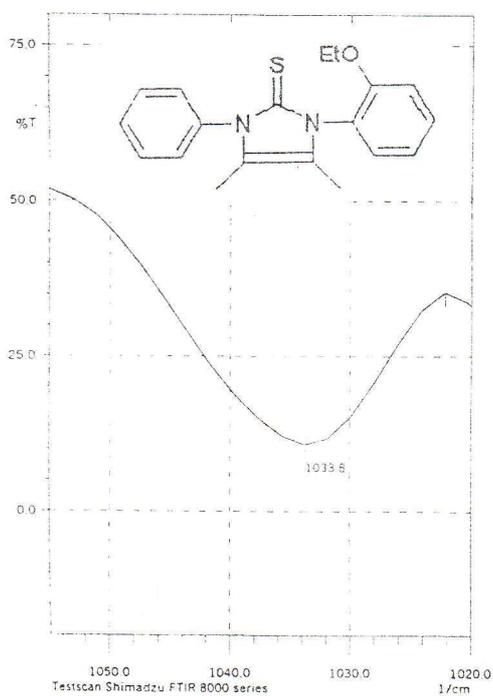
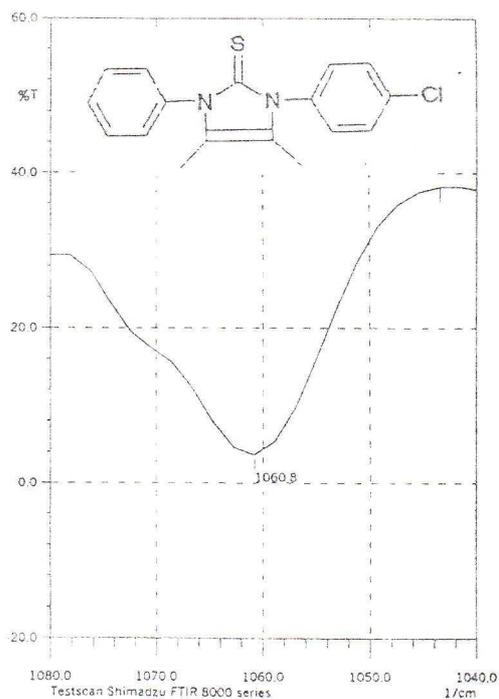
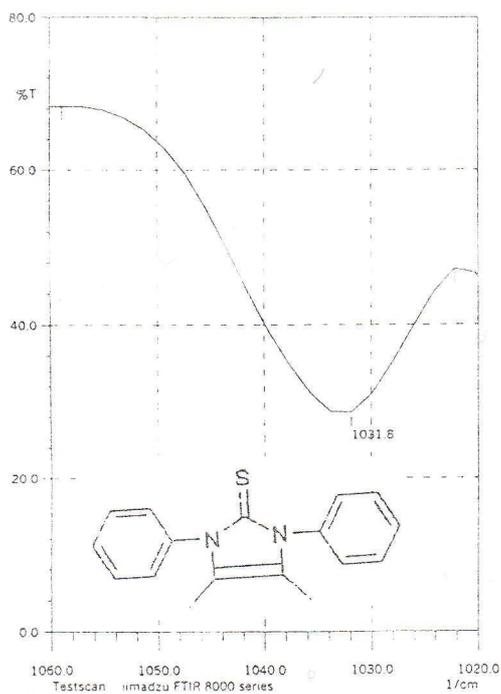


Figure N°16 : Bandes IR caractéristiques du groupe C=S de quelques dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazline-2-thione

D'après les résultats obtenus de spectrophotométrie IR, on remarque que dans le cas où les thiourées et les dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione sont substitués avec des groupements électrodonneurs, les fréquences de leur bandes caractéristiques sont déplacées vers des fréquences plus basses. En revanche, dans le cas d'une substitution avec des groupements électroattracteurs, on constate un déplacement vers les hautes fréquences.

### IV- 3- Spectrophotométrie Ultraviolette :

Cette spectroscopie consiste à étudier l'excitation d'une molécule soumise à un rayonnement UV. L'organicien utilisera en général le domaine compris entre 200 nm et 400 nm.

La spectrophotométrie UV consiste à faire une analyse quantitative et qualitative, néanmoins dans notre travail nous nous sommes intéressées seulement à l'aspect qualitatif [45].

Les analyses UV des composés résultant sont effectuées en utilisant l'éthanol comme solvant, et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

#### IV-3-1- Résultats :

**Tableau N°11** : Bandes des spectres UV des composés obtenus

Composé	Bandes de spectre UV (nm)
N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium	326 ; 307 ; 302 ; 295
Phenyl isothiocyanate	323 ; 310 ; 300 ; 291
N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée	353 ; 334 ; 323 ; 305 ; 300 ; 295
N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée	338 ; 308 ; 303 ; 297
N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée	338 ; 328 ; 311 ; 305 ; 296

Composé	Bandes de spectre UV (nm)
N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée	334 ; 309 ; 304 ; 296
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione	321 ; 304 ; 300 ; 295
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione	322 ; 309 ; 302 ; 293
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione	342 ; 330 ; 312 ; 304 ; 298
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione	323 ; 309 ; 304 ; 296

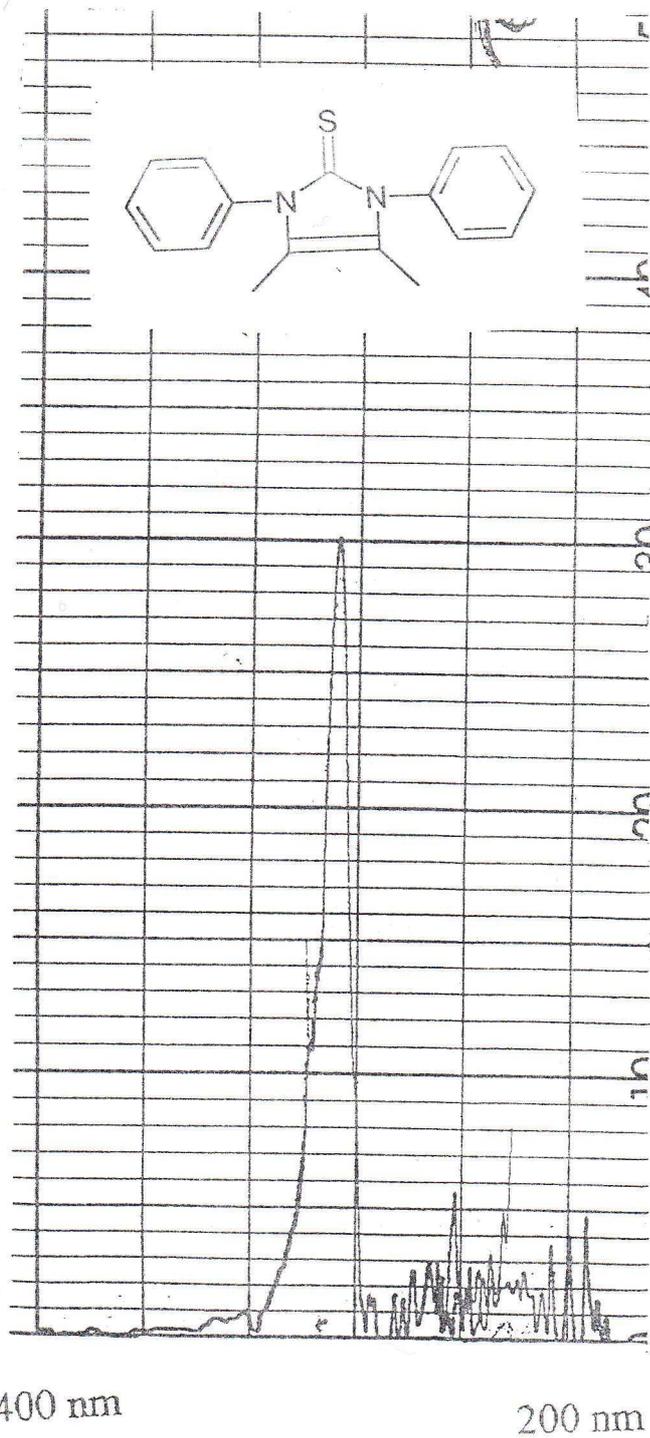


Figure N°17 : Spectre UV de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-1-phenyl  
N-2-phenyl imidazoline-2-thione

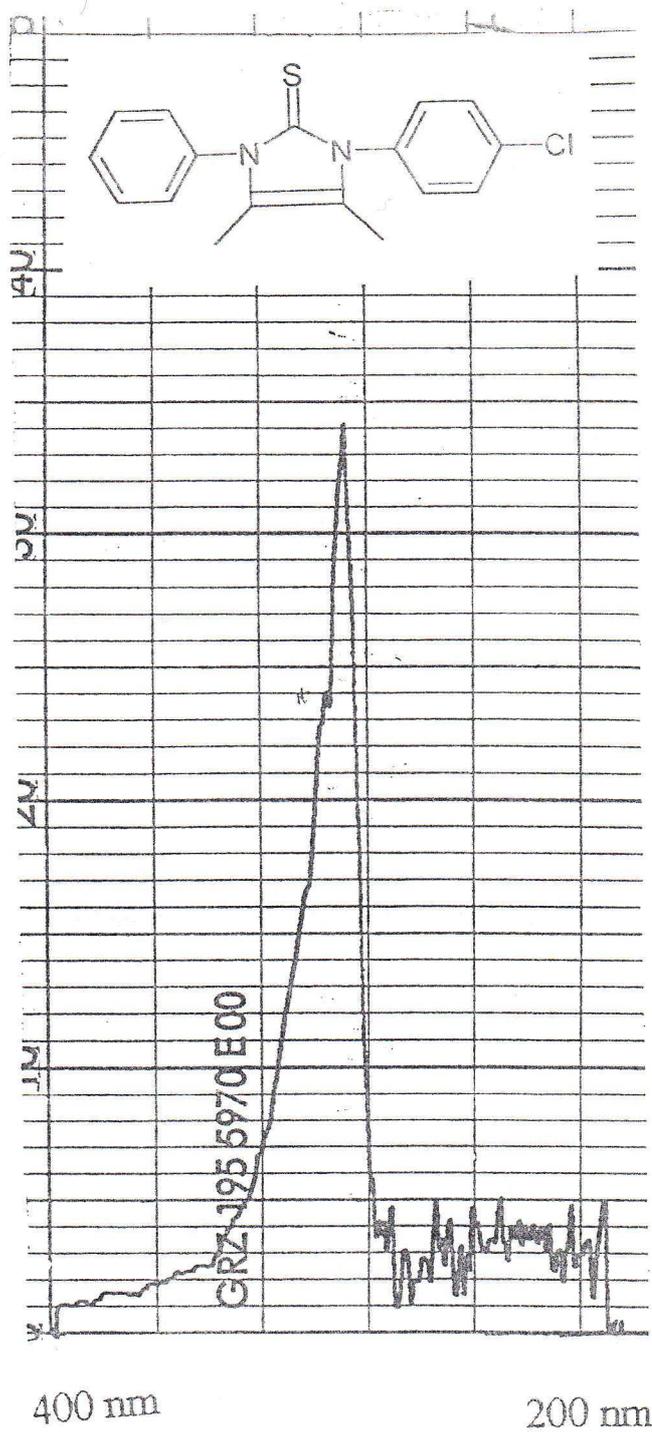


Figure N°18 : Spectre UV de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione

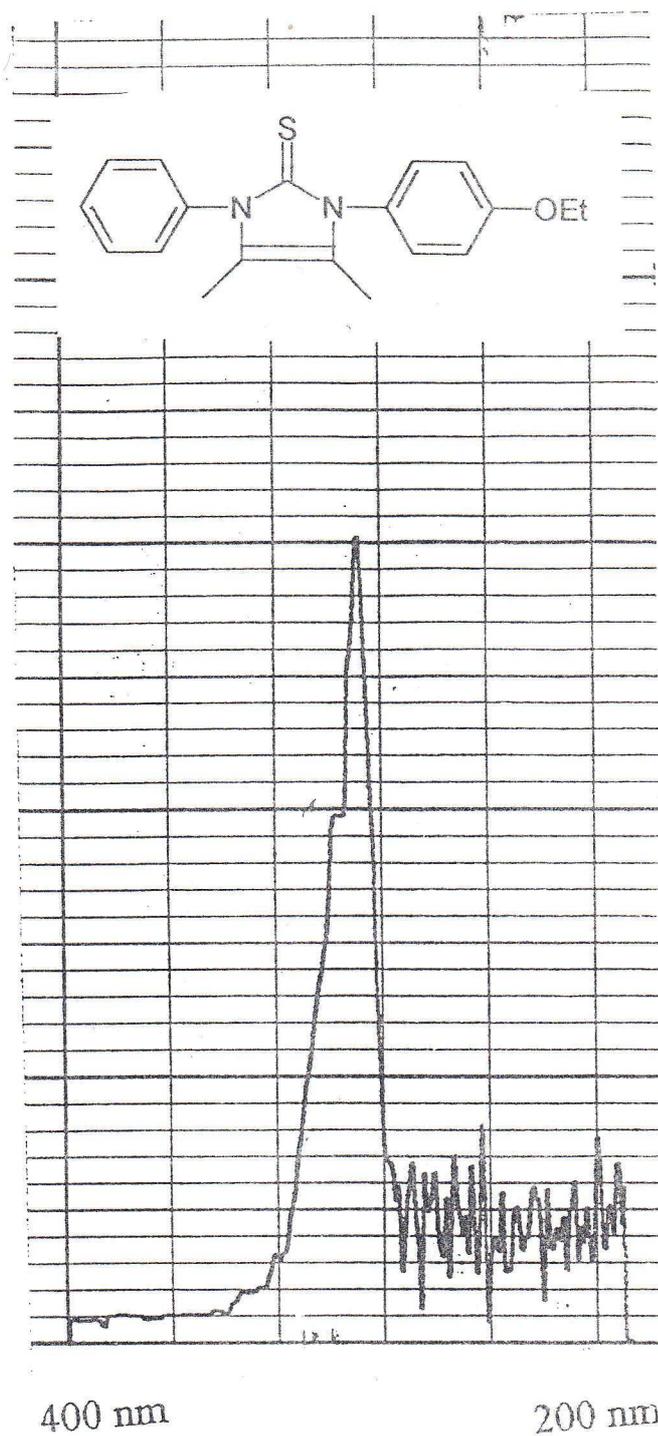


Figure N°19 : Spectre UV de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione

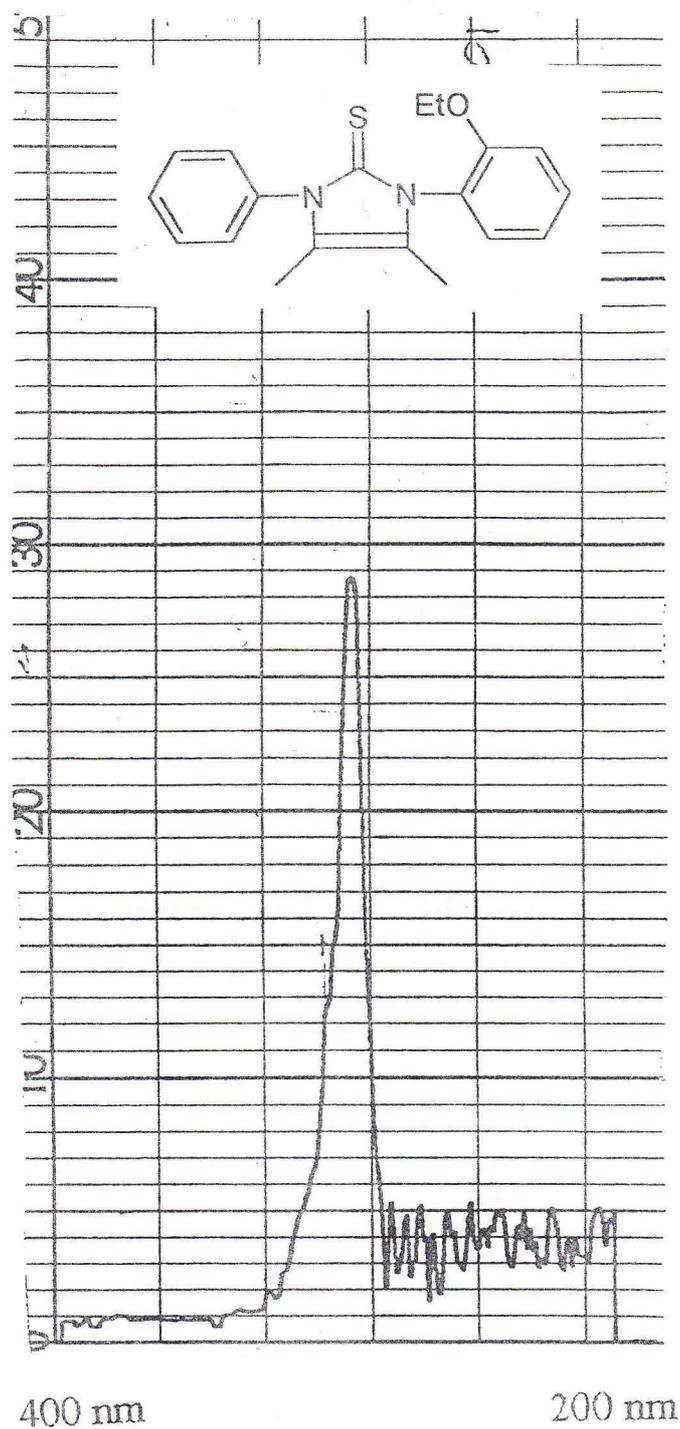


Figure N°20 : Spectre UV de 4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione

### IV-3-2- Interprétation :

D'après la littérature [1], on trouve que les bandes attribuées à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement aryl apparaît vers 214-223 nm, et les bandes caractéristiques à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de l'hétérocycle apparaît vers 232-235 nm.

Les spectres UV des produits synthétisés présentent une gamme de bandes interférés entre 200 et 270 nm, qui peuvent renfermer probablement les bandes caractéristiques des groupes signalés si dessus. Néanmoins il est difficile de les déterminées, du fait de l'influence du bruit de fond sur l'enregistrement.

Pour le groupe C=S, on trouve selon la littérature [42][47], que la transition  $n \rightarrow \pi^*$  de ce groupe apparaît à une longueur d'onde plus grande que celle analogue C=O (270-300 nm). Comme on trouve des bandes intenses, entre 250 et 320 nm, qui proviennent probablement des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \sigma^*$ . En comparant ces données avec les spectres UV des composés préparés on constate qu'il existe des absorptions du groupement C=S. (Voir tableau N° 12)

**Tableau N°12 :** Bandes des spectres UV caractéristique du groupe C=S

Composé	Bandes UV du groupe C=S (nm)
N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium	295 ; 302 ; 307
Phenyl isothiocyanate	291 ; 300 ; 310
N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée	295 ; 300 ; 305
N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée	297 ; 303 ; 308
N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée	296 ; 305 ; 311
N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée	296 ; 304 ; 309

Composé	Bandes UV du groupe C=S (nm)
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-1-phenyl N-2-phenyl imidazoline-2-thione	295 ; 300 ; 304
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-chloro phenyl) imidazoline-2-thione	293 ; 302 ; 309
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione	298 ; 304 ; 312
4,5-diméthyl $\Delta^4$ N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) imidazoline-2-thione	296 ; 304 ; 309

Le changement de domaine de balayage de 190 à 500nm n'a pas d'influence sur l'absorption.

## IV-4- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire :

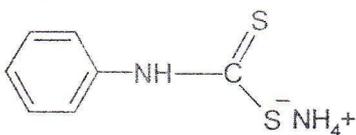
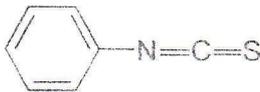
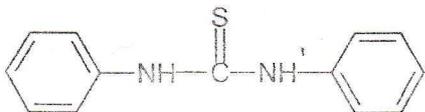
La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est la plus performante des techniques spectroscopiques courantes. C'est la première méthode utilisée par les chimistes organiciens pour déterminer la structure des molécules.

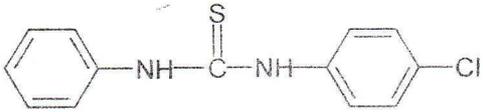
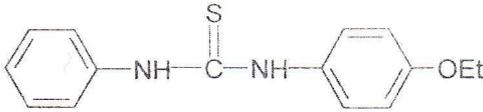
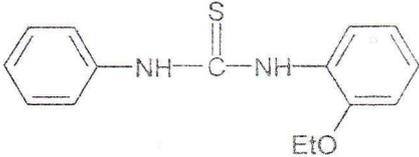
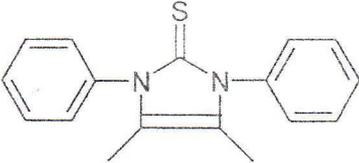
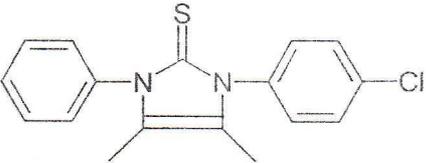
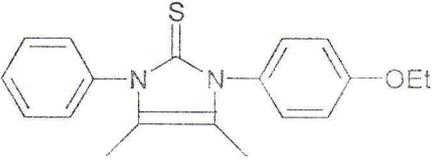
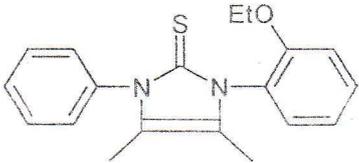
Nous avons vu que la spectroscopie IR fournit des informations sur les groupes fonctionnels d'une molécule, tandis que la spectroscopie UV donne des informations sur le système d'électrons  $\pi$  conjugués. La spectroscopie RMN ne remplace pas, et ne fait pas double usage avec ces techniques ; au contraire, elle apporte des renseignements structuraux sur l'enchaînement des groupements CH dans la molécule organique [44].

Dans ce travail nous avons utilisé l'RMN  $^1\text{H}$  pour confirmer les structures des produits synthétisés et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

### VI-4-1- Résultats et discussion :

**Tableau N°13** : déplacements chimiques des produits synthétisés

Composé	Déplacement chimique $\delta$ (ppm)
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 7.42 ppm (5H, cycle aromatique)</li> <li>- 0.37 ppm (H, NH)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 7.43 ppm (5H, cycle aromatique)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 7.37 ppm (10H, cycle aromatique)</li> <li>- 8.29 ppm (2H, NH)</li> </ul>

Composé	Déplacement chimique $\delta$ (ppm)
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 7.43 ppm (9H, cycle aromatique)</li> <li>- 7.91 ppm (H, NH)</li> <li>- 8.37 ppm (H, NH)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1.34 ppm (3H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 4.06 ppm (2H, CH<sub>2</sub>)</li> <li>- 7.57 ppm (9H, cycle aromatique)</li> <li>- 8.14 ppm (2H, NH)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1.28 ppm (3H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 3.98 ppm (2H, CH<sub>2</sub>)</li> <li>- 7.28 ppm (9H, cycle aromatique)</li> <li>- 8.51 ppm (2H, NH)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1.48 ppm (6H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 7.4 ppm (10H, cycle aromatique)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1.4 ppm (3H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 1.88 ppm (3H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 7.28 ppm (9H, cycle aromatique)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1.3 ppm (9H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 4.57 ppm (2H, CH<sub>2</sub>)</li> <li>- 7.11 ppm (9H, cycle aromatique)</li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 0.95 ppm (3H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 1.8 ppm (6H, CH<sub>3</sub>)</li> <li>- 4.68 ppm (2H, CH<sub>2</sub>)</li> <li>- 7.46 ppm (9H, cycle aromatique)</li> </ul>

Current Data Parameters  
 NAME current 5  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 5/20/00  
 Time 13.40  
 INSTRUM spect  
 FREQ 500.136  
 PULPROG zgpg30  
 TO 32.58  
 SOLVENT CDCL3  
 NS 64  
 DS 2  
 SB 558.297  
 FIDRES 0.000166  
 AQ 2.14693162  
 RG 32  
 DW 90.275  
 DE 129.39  
 TE 300.2  
 F1 1.00000000  
 P1 1.00  
 DE 129.39  
 SF01 250.1322512  
 MUX1 18  
 P11 -6.00

F1 - Processing Parameters  
 SI 32785  
 SF 250.1300000  
 MD 0  
 SS 0  
 LB 0  
 GB 0  
 PC 2.00

1D NMR plot Parameters  
 CX 23.00  
 F1 11.884  
 F2 292.48  
 F3 -0.227  
 F4 0.557  
 F5 0.557  
 HZ 131.00702

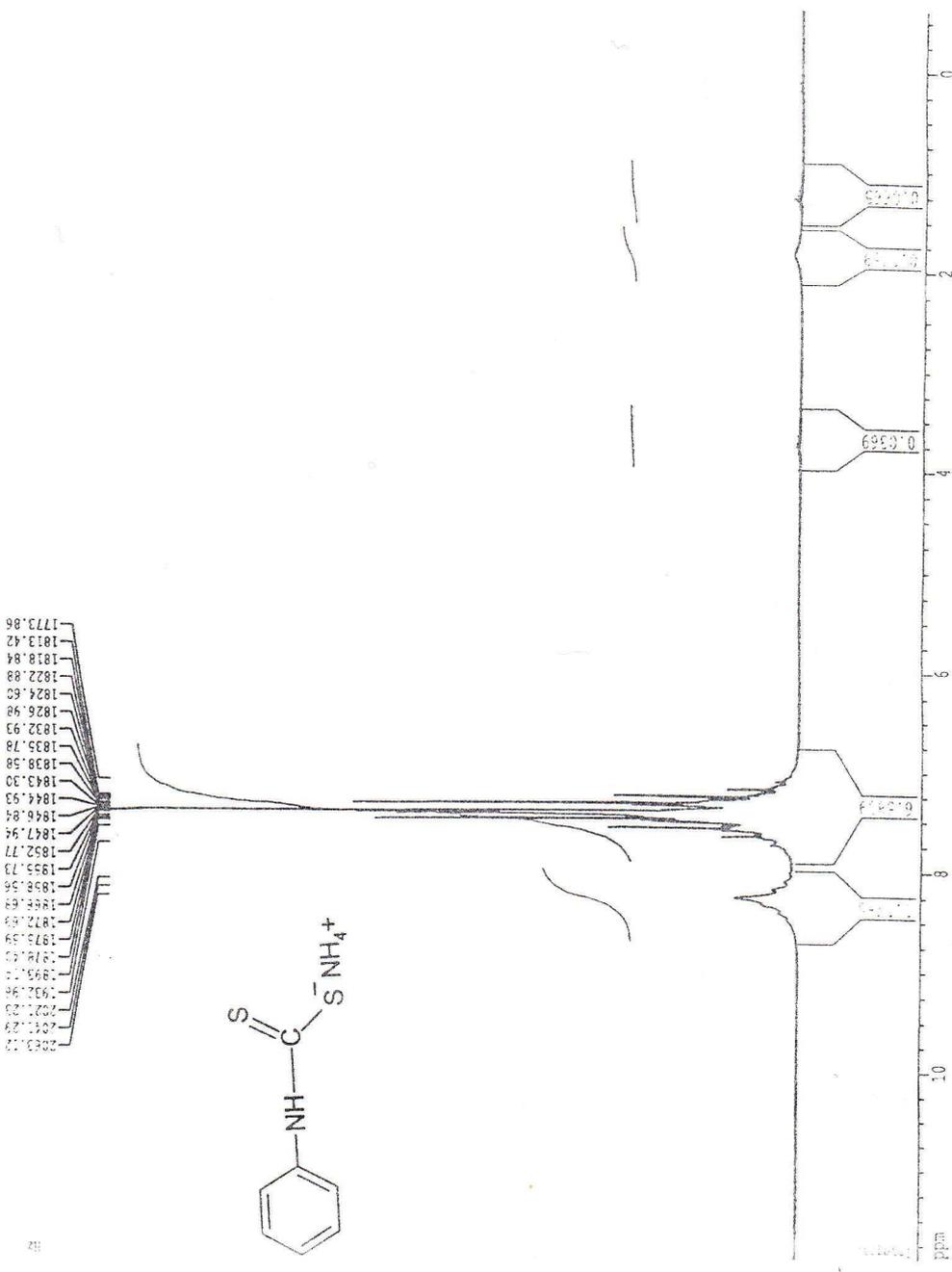


Figure N°21 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium

```

Current Data Parameters
NAME          :
EXPNO        : 1
PROCNO       : 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_        :
Time         : 13.31
INSTRUM      : spect
PROBHD       : 5 mm QNP 1H
PULPROG      : zgpg30
TD           : 32768
SOLVENT      : CDCl3
NS           : 64
DS           : 2
SWH          : 5520.287
FIDRES       : 0.000166
AQ           : 2.1482315
RG           : 1025.5
DM           : 90.515
DE           : 124.18
TE           : 300.0
VE           : 1.0000000
FL           : 37.00
SC           : 139.138
SFO1         : 250.1322512
AQ1          : 18
NUC1         : 13
P1           : -6.00
F2 - Processing Parameters
SI           : 12788
SF           : 350.1300000
WDW          : em
SSB          : 0
LB           : 0.00
GB           : 0
PC           : 2.00
1D NMR plot parameters
CX           : 21.00
FIP          : 12.000
FI           : 3016.65
FP           : 11.225
FPC         : 0.0000000
EMCKX      : 0.58213
RECN       : 145.10757

```

1.878  
1.876  
1.874  
1.872  
1.870

7.233

1783.44  
1781.69  
1779.94  
1778.19  
1776.44  
1774.69  
1772.94  
1771.19  
1769.44  
1767.69  
1765.94  
1764.19  
1762.44  
1760.69  
1758.94  
1757.19  
1755.44  
1753.69  
1751.94  
1750.19  
1748.44  
1746.69  
1744.94  
1743.19  
1741.44  
1739.69  
1737.94  
1736.19  
1734.44  
1732.69  
1730.94  
1729.19  
1727.44  
1725.69  
1723.94  
1722.19  
1720.44  
1718.69  
1716.94  
1715.19  
1713.44  
1711.69  
1709.94  
1708.19  
1706.44  
1704.69  
1702.94  
1701.19  
1699.44  
1697.69  
1695.94  
1694.19  
1692.44  
1690.69  
1688.94  
1687.19  
1685.44  
1683.69  
1681.94  
1680.19  
1678.44  
1676.69  
1674.94  
1673.19  
1671.44  
1669.69  
1667.94  
1666.19  
1664.44  
1662.69  
1660.94  
1659.19  
1657.44  
1655.69  
1653.94  
1652.19  
1650.44  
1648.69  
1646.94  
1645.19  
1643.44  
1641.69  
1639.94  
1638.19  
1636.44  
1634.69  
1632.94  
1631.19  
1629.44  
1627.69  
1625.94  
1624.19  
1622.44  
1620.69  
1618.94  
1617.19  
1615.44  
1613.69  
1611.94  
1610.19  
1608.44  
1606.69  
1604.94  
1603.19  
1601.44  
1599.69  
1597.94  
1596.19  
1594.44  
1592.69  
1590.94  
1589.19  
1587.44  
1585.69  
1583.94  
1582.19  
1580.44  
1578.69  
1576.94  
1575.19  
1573.44  
1571.69  
1569.94  
1568.19  
1566.44  
1564.69  
1562.94  
1561.19  
1559.44  
1557.69  
1555.94  
1554.19  
1552.44  
1550.69  
1548.94  
1547.19  
1545.44  
1543.69  
1541.94  
1540.19  
1538.44  
1536.69  
1534.94  
1533.19  
1531.44  
1529.69  
1527.94  
1526.19  
1524.44  
1522.69  
1520.94  
1519.19  
1517.44  
1515.69  
1513.94  
1512.19  
1510.44  
1508.69  
1506.94  
1505.19  
1503.44  
1501.69  
1499.94  
1498.19  
1496.44  
1494.69  
1492.94  
1491.19  
1489.44  
1487.69  
1485.94  
1484.19  
1482.44  
1480.69  
1478.94  
1477.19  
1475.44  
1473.69  
1471.94  
1470.19  
1468.44  
1466.69  
1464.94  
1463.19  
1461.44  
1459.69  
1457.94  
1456.19  
1454.44  
1452.69  
1450.94  
1449.19  
1447.44  
1445.69  
1443.94  
1442.19  
1440.44  
1438.69  
1436.94  
1435.19  
1433.44  
1431.69  
1429.94  
1428.19  
1426.44  
1424.69  
1422.94  
1421.19  
1419.44  
1417.69  
1415.94  
1414.19  
1412.44  
1410.69  
1408.94  
1407.19  
1405.44  
1403.69  
1401.94  
1399.19  
1397.44  
1395.69  
1393.94  
1392.19  
1390.44  
1388.69  
1386.94  
1385.19  
1383.44  
1381.69  
1379.94  
1378.19  
1376.44  
1374.69  
1372.94  
1371.19  
1369.44  
1367.69  
1365.94  
1364.19  
1362.44  
1360.69  
1358.94  
1357.19  
1355.44  
1353.69  
1351.94  
1350.19  
1348.44  
1346.69  
1344.94  
1343.19  
1341.44  
1339.69  
1337.94  
1336.19  
1334.44  
1332.69  
1330.94  
1329.19  
1327.44  
1325.69  
1323.94  
1322.19  
1320.44  
1318.69  
1316.94  
1315.19  
1313.44  
1311.69  
1309.94  
1308.19  
1306.44  
1304.69  
1302.94  
1301.19  
1299.44  
1297.69  
1295.94  
1294.19  
1292.44  
1290.69  
1288.94  
1287.19  
1285.44  
1283.69  
1281.94  
1280.19  
1278.44  
1276.69  
1274.94  
1273.19  
1271.44  
1269.69  
1267.94  
1266.19  
1264.44  
1262.69  
1260.94  
1259.19  
1257.44  
1255.69  
1253.94  
1252.19  
1250.44  
1248.69  
1246.94  
1245.19  
1243.44  
1241.69  
1239.94  
1238.19  
1236.44  
1234.69  
1232.94  
1231.19  
1229.44  
1227.69  
1225.94  
1224.19  
1222.44  
1220.69  
1218.94  
1217.19  
1215.44  
1213.69  
1211.94  
1210.19  
1208.44  
1206.69  
1204.94  
1203.19  
1201.44  
1199.69  
1197.94  
1196.19  
1194.44  
1192.69  
1190.94  
1189.19  
1187.44  
1185.69  
1183.94  
1182.19  
1180.44  
1178.69  
1176.94  
1175.19  
1173.44  
1171.69  
1169.94  
1168.19  
1166.44  
1164.69  
1162.94  
1161.19  
1159.44  
1157.69  
1155.94  
1154.19  
1152.44  
1150.69  
1148.94  
1147.19  
1145.44  
1143.69  
1141.94  
1140.19  
1138.44  
1136.69  
1134.94  
1133.19  
1131.44  
1129.69  
1127.94  
1126.19  
1124.44  
1122.69  
1120.94  
1119.19  
1117.44  
1115.69  
1113.94  
1112.19  
1110.44  
1108.69  
1106.94  
1105.19  
1103.44  
1101.69  
1099.94  
1098.19  
1096.44  
1094.69  
1092.94  
1091.19  
1089.44  
1087.69  
1085.94  
1084.19  
1082.44  
1080.69  
1078.94  
1077.19  
1075.44  
1073.69  
1071.94  
1070.19  
1068.44  
1066.69  
1064.94  
1063.19  
1061.44  
1059.69  
1057.94  
1056.19  
1054.44  
1052.69  
1050.94  
1049.19  
1047.44  
1045.69  
1043.94  
1042.19  
1040.44  
1038.69  
1036.94  
1035.19  
1033.44  
1031.69  
1029.94  
1028.19  
1026.44  
1024.69  
1022.94  
1021.19  
1019.44  
1017.69  
1015.94  
1014.19  
1012.44  
1010.69  
1008.94  
1007.19  
1005.44  
1003.69  
1001.94  
999.19  
997.44  
995.69  
993.94  
992.19  
990.44  
988.69  
986.94  
985.19  
983.44  
981.69  
979.94  
978.19  
976.44  
974.69  
972.94  
971.19  
969.44  
967.69  
965.94  
964.19  
962.44  
960.69  
958.94  
957.19  
955.44  
953.69  
951.94  
950.19  
948.44  
946.69  
944.94  
943.19  
941.44  
939.69  
937.94  
936.19  
934.44  
932.69  
930.94  
929.19  
927.44  
925.69  
923.94  
922.19  
920.44  
918.69  
916.94  
915.19  
913.44  
911.69  
909.94  
908.19  
906.44  
904.69  
902.94  
901.19  
899.44  
897.69  
895.94  
894.19  
892.44  
890.69  
888.94  
887.19  
885.44  
883.69  
881.94  
880.19  
878.44  
876.69  
874.94  
873.19  
871.44  
869.69  
867.94  
866.19  
864.44  
862.69  
860.94  
859.19  
857.44  
855.69  
853.94  
852.19  
850.44  
848.69  
846.94  
845.19  
843.44  
841.69  
839.94  
838.19  
836.44  
834.69  
832.94  
831.19  
829.44  
827.69  
825.94  
824.19  
822.44  
820.69  
818.94  
817.19  
815.44  
813.69  
811.94  
810.19  
808.44  
806.69  
804.94  
803.19  
801.44  
799.69  
797.94  
796.19  
794.44  
792.69  
790.94  
789.19  
787.44  
785.69  
783.94  
782.19  
780.44  
778.69  
776.94  
775.19  
773.44  
771.69  
769.94  
768.19  
766.44  
764.69  
762.94  
761.19  
759.44  
757.69  
755.94  
754.19  
752.44  
750.69  
748.94  
747.19  
745.44  
743.69  
741.94  
740.19  
738.44  
736.69  
734.94  
733.19  
731.44  
729.69  
727.94  
726.19  
724.44  
722.69  
720.94  
719.19  
717.44  
715.69  
713.94  
712.19  
710.44  
708.69  
706.94  
705.19  
703.44  
701.69  
699.94  
698.19  
696.44  
694.69  
692.94  
691.19  
689.44  
687.69  
685.94  
684.19  
682.44  
680.69  
678.94  
677.19  
675.44  
673.69  
671.94  
670.19  
668.44  
666.69  
664.94  
663.19  
661.44  
659.69  
657.94  
656.19  
654.44  
652.69  
650.94  
649.19  
647.44  
645.69  
643.94  
642.19  
640.44  
638.69  
636.94  
635.19  
633.44  
631.69  
629.94  
628.19  
626.44  
624.69  
622.94  
621.19  
619.44  
617.69  
615.94  
614.19  
612.44  
610.69  
608.94  
607.19  
605.44  
603.69  
601.94  
599.19  
597.44  
595.69  
593.94  
592.19  
590.44  
588.69  
586.94  
585.19  
583.44  
581.69  
579.94  
578.19  
576.44  
574.69  
572.94  
571.19  
569.44  
567.69  
565.94  
564.19  
562.44  
560.69  
558.94  
557.19  
555.44  
553.69  
551.94  
550.19  
548.44  
546.69  
544.94  
543.19  
541.44  
539.69  
537.94  
536.19  
534.44  
532.69  
530.94  
529.19  
527.44  
525.69  
523.94  
522.19  
520.44  
518.69  
516.94  
515.19  
513.44  
511.69  
509.94  
508.19  
506.44  
504.69  
502.94  
501.19  
499.44  
497.69  
495.94  
494.19  
492.44  
490.69  
488.94  
487.19  
485.44  
483.69  
481.94  
480.19  
478.44  
476.69  
474.94  
473.19  
471.44  
469.69  
467.94  
466.19  
464.44  
462.69  
460.94  
459.19  
457.44  
455.69  
453.94  
452.19  
450.44  
448.69  
446.94  
445.19  
443.44  
441.69  
439.94  
438.19  
436.44  
434.69  
432.94  
431.19  
429.44  
427.69  
425.94  
424.19  
422.44  
420.69  
418.94  
417.19  
415.44  
413.69  
411.94  
410.19  
408.44  
406.69  
404.94  
403.19  
401.44  
399.69  
397.94  
396.19  
394.44  
392.69  
390.94  
389.19  
387.44  
385.69  
383.94  
382.19  
380.44  
378.69  
376.94  
375.19  
373.44  
371.69  
369.94  
368.19  
366.44  
364.69  
362.94  
361.19  
359.44  
357.69  
355.94  
354.19  
352.44  
350.69  
348.94  
347.19  
345.44  
343.69  
341.94  
340.19  
338.44  
336.69  
334.94  
333.19  
331.44  
329.69  
327.94  
326.19  
324.44  
322.69  
320.94  
319.19  
317.44  
315.69  
313.94  
312.19  
310.44  
308.69  
306.94  
305.19  
303.44  
301.69  
299.94  
298.19  
296.44  
294.69  
292.94  
291.19  
289.44  
287.69  
285.94  
284.19  
282.44  
280.69  
278.94  
277.19  
275.44  
273.69  
271.94  
270.19  
268.44  
266.69  
264.94  
263.19  
261.44  
259.69  
257.94  
256.19  
254.44  
252.69  
250.94  
249.19  
247.44  
245.69  
243.94  
242.19  
240.44  
238.69  
236.94  
235.19  
233.44  
231.69  
229.94  
228.19  
226.44  
224.69  
222.94  
221.19  
219.44  
217.69  
215.94  
214.19  
212.44  
210.69  
208.94  
207.19  
205.44  
203.69  
201.94  
199.19  
197.44  
195.69  
193.94  
192.19  
190.44  
188.69  
186.94  
185.19  
183.44  
181.69  
179.94  
178.19  
176.44  
174.69  
172.94  
171.19  
169.44  
167.69  
165.94  
164.19  
162.44  
160.69  
158.94  
157.19  
155.44  
153.69  
151.94  
150.19  
148.44  
146.69  
144.94  
143.19  
141.44  
139.69  
137.94  
136.19  
134.44  
132.69  
130.94  
129.19  
127.44  
125.69  
123.94  
122.19  
120.44  
118.69  
116.94  
115.19  
113.44  
111.69  
109.94  
108.19  
106.44  
104.69  
102.94  
101.19  
99.44  
97.69  
95.94  
94.19  
92.44  
90.69  
88.94  
87.19  
85.44  
83.69  
81.94  
80.19  
78.44  
76.69  
74.94  
73.19  
71.44  
69.69  
67.94  
66.19  
64.44  
62.69  
60.94  
59.19  
57.44  
55.69  
53.94  
52.19  
50.44  
48.69  
46.94  
45.19  
43.44  
41.69  
39.94  
38.19  
36.44  
34.69  
32.94  
31.19  
29.44  
27.69  
25.94  
24.19  
22.44  
20.69  
18.94  
17.19  
15.44  
13.69  
11.94  
10.19  
8.44  
6.69  
4.94  
3.19  
1.44  
-0.31  
-2.06  
-3.81  
-5.56  
-7.31  
-9.06  
-10.81  
-12.56  
-14.31  
-16.06  
-17.81  
-19.56  
-21.31  
-23.06  
-24.81  
-26.56  
-28.31  
-30.06  
-31.81  
-33.56  
-35.31  
-37.06  
-38.81  
-40.56  
-42.31  
-44.06  
-45.81  
-47.56  
-49.31  
-51.06  
-52.81  
-54.56  
-56.31  
-58.06  
-59.81  
-61.56  
-63.31  
-65.06  
-66.81  
-68.56  
-70.31  
-72.06  
-73.81  
-75.56  
-77.31  
-79.06  
-80.81  
-82.56  
-84.31  
-86.06  
-87.81  
-89.56  
-91.31  
-93.06  
-94.81  
-96.56  
-98.31  
-100.06  
-101.81  
-103.56  
-105.31  
-107.06  
-108.81  
-110.56  
-112.31  
-114.06  
-115.81  
-117.56  
-119.31  
-121.06  
-122.81  
-124.56  
-126.31  
-128.06  
-129.81  
-131.56  
-133.31  
-135.06  
-136.81  
-138.56  
-140.31  
-142.06  
-143.81  
-145.56  
-147.31  
-149.06  
-150.81  
-152.56  
-154.31  
-156.06  
-157.81  
-159.56  
-161.31  
-163.06  
-164.81  
-166.56  
-168.31  
-170.06  
-171.81  
-173.56  
-175.31  
-177.06  
-178.81  
-180.56  
-182.31  
-184.06  
-185.81  
-187.56  
-189.31  
-191.06  
-192.81  
-194.56  
-196.31  
-198.06  
-199.81  
-201.56  
-203.31  
-205.06  
-206.81  
-208.56  
-210.31  
-212.06  
-213.81  
-215.56  
-217.31  
-219.06  
-220.81  
-222.56  
-224.31  
-226.06  
-227.81  
-229.56  
-231.31  
-233.06  
-234.81  
-236.56  
-238.31  
-240.06  
-241.81  
-243.56  
-245.31  
-247.06  
-248.81  
-250.56  
-252.31  
-254.06  
-255.81  
-257.56  
-259.31  
-261.06  
-262.81  
-264.56  
-266.31  
-268.06  
-269.81  
-271.56  
-273.31  
-275.06  
-276.81  
-278.56  
-280.31  
-282.06  
-283.81  
-285.56  
-287.31  
-289.06  
-290.81  
-292.56  
-294.31  
-296.06  
-297.81  
-299.56  
-301.31  
-303.06  
-304.81  
-306.56  
-308.31  
-310.06  
-311.81  
-313.56  
-315.31  
-317.06  
-318.81  
-320.56  
-322.31  
-324.06  
-325.81  
-327.56  
-329.31  
-331.06  
-332.81  
-334.56  
-336.31  
-338.06  
-339.81  
-341.56  
-343.31  
-345.06  
-346.81  
-348.56  
-350.31  
-352.06  
-353.81  
-355.56  
-357.31  
-359.06  
-360.81  
-362.56  
-364.31  
-366.06  
-367.81  
-369.56  
-371.31  
-373.06  
-374.81  
-376.56  
-378.31  
-380.06  
-381.81  
-383.56  
-385.31  
-387.06  
-388.81  
-390.56  
-392.31  
-394.06  
-395.81  
-397.56  
-399.31  
-401.06  
-402.81  
-404.56  
-406.31  
-408.06  
-409.81  
-411.56  
-413.31  
-415.06  
-416.81  
-418.56  
-420.31  
-422.06  
-423.81  
-425.56  
-427.31  
-429.06  
-430.81  
-432.56  
-434.31  
-436.06  
-437.81  
-439.56  
-441.31  
-443.06  
-444.81  
-446.56  
-448.31  
-450.06  
-451.81  
-453.56  
-455.31  
-457.06  
-458.81  
-460.56  
-462.31  
-464.06  
-465.81  
-467.56  
-469.31  
-471.06  
-472.81  
-474.56  
-476.31  
-478.06  
-479.81  
-481.56  
-483.31  
-485.06  
-486.81  
-488.56  
-490.31  
-492.06  
-493.81  
-495.56  
-497.31  
-499.06  
-500.81  
-502.56  
-504.31  
-506.06  
-507.81  
-509.56  
-511.31  
-513.06  
-514.81  
-516.56  
-518.31  
-520.06  
-521.81  
-523.56  
-525.31  
-527.06  
-528.81  
-530.56  
-532.31  
-534.06  
-535.81  
-537.56  
-539.31  
-541.06  
-542.81  
-544.56  
-546.31  
-548.06  
-549.81  
-551.56  
-553.31  
-555.06  
-556.81  
-558.56  
-560.31  
-562.06  
-563.81  
-565.56  
-567.31  
-569.06  
-570.81  
-572.56  
-574.31  
-576.06  
-577.81  
-579.56  
-581.31  
-583.06  
-584.81  
-586.56  
-588.31  
-590.06  
-591.81  
-593.56  
-595.31  
-597.06  
-598.81  
-600.56  
-602.31  
-604.06  
-605.81  
-607.56  
-609.31  
-611.06  
-612.81  
-614.56  
-616.31  
-618.06  
-619.81  
-621.56  
-623.31  
-625.06  
-626.81  
-628.56  
-630.31  
-632.06  
-633.81  
-635.56  
-637.31  
-639.06  
-640.81  
-642.

Current Data Parameters  
 Date: 03/08/00  
 Time: 14:30  
 Name: N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) thiourée  
 Exp No: 1  
 P1: 12.00  
 P2: 12.00  
 P3: 12.00  
 P4: 12.00  
 P5: 12.00  
 P6: 12.00  
 P7: 12.00  
 P8: 12.00  
 P9: 12.00  
 P10: 12.00  
 P11: 12.00  
 P12: 12.00  
 P13: 12.00  
 P14: 12.00  
 P15: 12.00  
 P16: 12.00  
 P17: 12.00  
 P18: 12.00  
 P19: 12.00  
 P20: 12.00  
 P21: 12.00  
 P22: 12.00  
 P23: 12.00  
 P24: 12.00  
 P25: 12.00  
 P26: 12.00  
 P27: 12.00  
 P28: 12.00  
 P29: 12.00  
 P30: 12.00  
 P31: 12.00  
 P32: 12.00  
 P33: 12.00  
 P34: 12.00  
 P35: 12.00  
 P36: 12.00  
 P37: 12.00  
 P38: 12.00  
 P39: 12.00  
 P40: 12.00  
 P41: 12.00  
 P42: 12.00  
 P43: 12.00  
 P44: 12.00  
 P45: 12.00  
 P46: 12.00  
 P47: 12.00  
 P48: 12.00  
 P49: 12.00  
 P50: 12.00  
 P51: 12.00  
 P52: 12.00  
 P53: 12.00  
 P54: 12.00  
 P55: 12.00  
 P56: 12.00  
 P57: 12.00  
 P58: 12.00  
 P59: 12.00  
 P60: 12.00  
 P61: 12.00  
 P62: 12.00  
 P63: 12.00  
 P64: 12.00  
 P65: 12.00  
 P66: 12.00  
 P67: 12.00  
 P68: 12.00  
 P69: 12.00  
 P70: 12.00  
 P71: 12.00  
 P72: 12.00  
 P73: 12.00  
 P74: 12.00  
 P75: 12.00  
 P76: 12.00  
 P77: 12.00  
 P78: 12.00  
 P79: 12.00  
 P80: 12.00  
 P81: 12.00  
 P82: 12.00  
 P83: 12.00  
 P84: 12.00  
 P85: 12.00  
 P86: 12.00  
 P87: 12.00  
 P88: 12.00  
 P89: 12.00  
 P90: 12.00  
 P91: 12.00  
 P92: 12.00  
 P93: 12.00  
 P94: 12.00  
 P95: 12.00  
 P96: 12.00  
 P97: 12.00  
 P98: 12.00  
 P99: 12.00  
 P100: 12.00

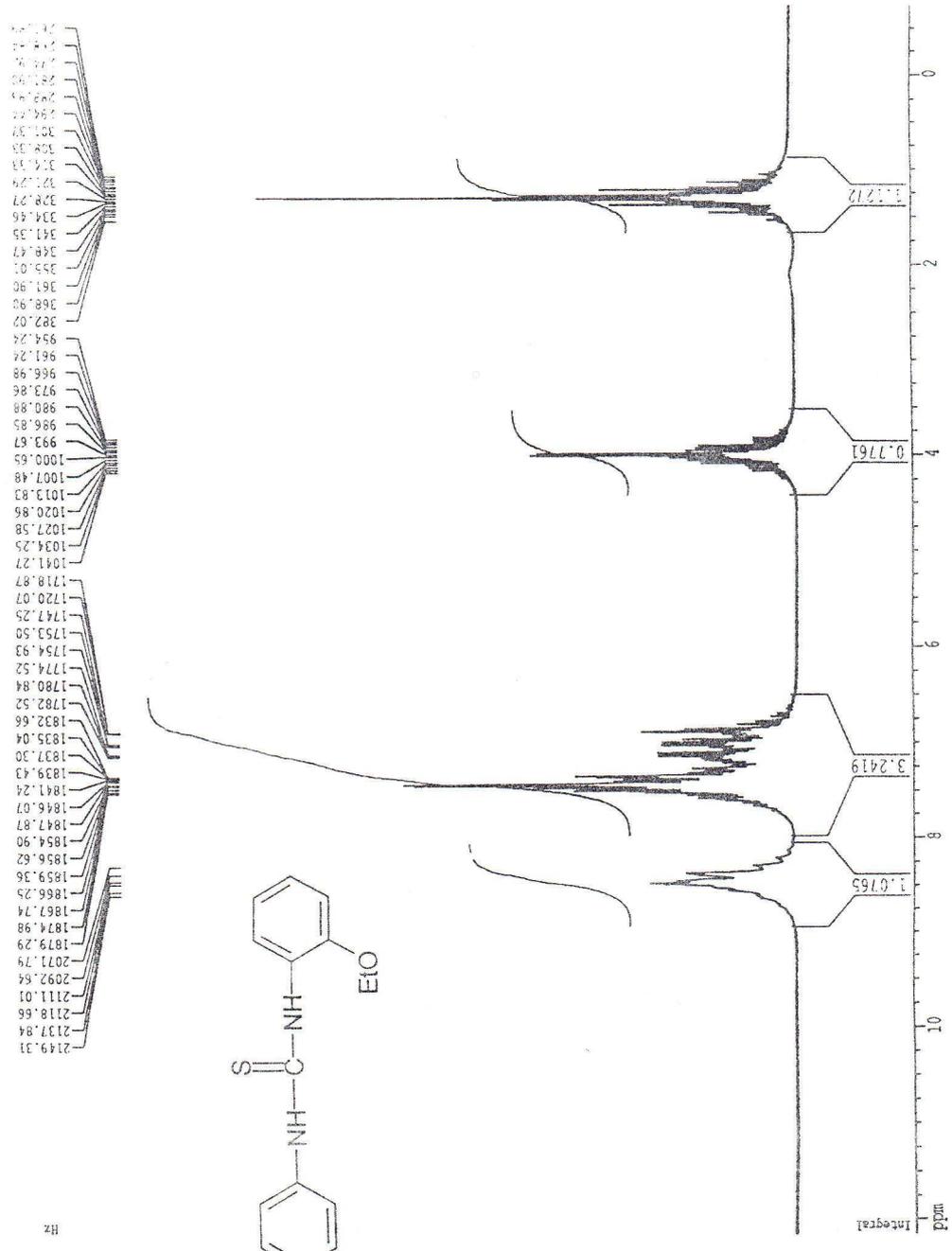


Figure N°23 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de N-phenyl N-(2'-éthoxy phenyl) thiourée



## *Conclusion générale*

Notre contribution portée sur la synthèse et l'identification de certains dérivés de N-1-phenyl N-2-aryl imidazoline-2-thione à permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les synthèses des imidazoline-2-thiones ont été réalisées avec des bons rendements, malgré les difficultés de leurs purifications.
- Les composés intermédiaires sont isolés aussi avec des rendements très élevés sauf l'aryl isothiocyanate avec un faible rendement.
- La spectrophotométrie IR et la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  prouvent la présence des bandes et des signaux caractéristiques des produits intermédiaires et finaux.  
D'autre part la spectrophotométrie UV confirme l'existence de groupement C=S dans tous ces composés.
- Néanmoins les difficultés rencontrées lors des séparations des produits par les méthodes chromatographiques nous amène à conclure que les produits finaux sont très difficile a purifier d'une part et d'autre part on a constater au fil du temps leur décomposition.
- Les produits finaux vont faire objets de trois axes de recherche.
  - En corrosion comme inhibiteur, car la structure de ces composés s'y prête en s'appuyant sur des informations bibliographiques.
  - En organométallique comme ligand de complexation.
  - Enfin ces produits font faire objet d'une étude biologique.

## *Bibliographie en français*

1. N. Belboukhari, Mémoire de magister, Université Es-Senia Oran, 2000, 19-69.
2. K. Peter C. Vollhardt, «Chimie organique », éditions universitaires Paris, 1990, 1180, 1189.
3. P. Arnaud, « Chimie organique cours », 16<sup>e</sup> édition, Dunod Paris, 1997, 399-404.
4. Marjorie C. Caserio et Jean D. Roberts, « Chimie organique moderne », Inter. Edition Paris, 1977, 674-706.
5. A. Djafri et C. Rossel, J. Chem. Soc. Perkin Trans II, 1985, 273.
6. A. Hantzsch et H. J. Weber, Ber, 1887, 20, 3118.
7. D. Schils and F. Denonne, Chem. Exper Sprl, 1995.
8. M. Bernard et D. Plouin, « La nomenclature en chimie organique et inorganique », 2<sup>e</sup> édition, Paris, 1990, 23, 24.
9. F. A. Cary, « Organic chemistry », Mc Graw-Hill, New York, 1987.
10. A. R. Katritzkydir, « Advances in Hétérocyclic chemistry », vol 56, Academic. Press, San Diego (calif), 1963-1993.
11. T. L. Gilchrist, « Hétérocyclic chemistry », Halsted press, New York, 2<sup>e</sup> éd, 1992.
12. John H. Richards, Donald J. Cram et George S. Hammond; « Eléments de chimie organique », 4<sup>e</sup> édition, France, 1984, 351-361.
13. R. Luckenbach, « Hétérocyclic compounds », Springer-Verlag, New York, 5<sup>e</sup> éd, 1991.

14. V. Potapov et S. Tatarintichik, « Chimie organique », éditions Mir. Moscou, 1981, 434-444.
15. V. Loppinet, G. Germain, R. Mari et D. Burnel, « Chimie organique », 4<sup>e</sup> édition, Masson Paris, 1975, 1996, 241-246.
16. C. Ouahes, « Chimie organique », Alger, 1988, 407-413.
17. G. Vernin, « The chemistry of Hétérocyclic flavoring and aroma Compounds », Ellis. Horwood Ltd., Chichester, 1982.
18. D. Sparfel, « Chimie organique : la rétrosynthèse », édition Marketing Paris, 1992.
19. A. Streiwieser et C. H. Heathcock, « Introduction à la chimie Organique » édition Marketing France, Paris, 1986.
20. J. Yoon, Chang-Woo Cho, H. Han et Kin D. Janda, Chem. Commun., 1998, 2703, 2704.
21. Upender K. Nadir et N. Basu, J. Org. Chem, 1995, 60, 1458-1460.
22. Fargher et Pyman, J. Chem. Soc, 1919, 115, 227.
23. Maraccini et Torroba, J. Org. Chem, 1993, 25, 141.
24. C. J. Broan et A. R. Buther, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1989, 731.
25. S. Jayakumar, M. P. S. Ishar and M. P. Mahajan, Tetrahedron letters, 1998, 39, 6557.
26. Y. Mitsumoto et M. Nitta, Hétérocycles, 2001, 55, 2131.
27. Irene M. Lagoja et J. Schanh, Molécules, 1996, 1, 116-118.
28. M. José Carneiro, A. fernanda, Carla M. Figueiredo, A. Gil Fortes et A. M. Freitas, Carbohydrate polymers, 2001, 135-138.
29. A. P. Esteves, A. M. Freitas, M. J. Medeiros et D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 2001, 499, 95-102.

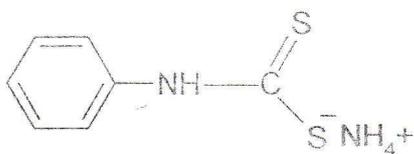
30. J. Sisko, A. J. Kassick, Mark Mellinger, J. J. Fllan, A. Allen et M. A. Olsen, *J. Org. Chem*, 65(5), 1516-1524, 2000.10.1023.
31. F. A. T. Costa, B. L. Booth, R. G. Pritchard and M. F. Proença, *Synthesis*, 2000, 9, 1269.
32. M. A. M. Martins, M. H. Cadoso, M. J. Queiroz, M. T. Ramalho et A. M. O. Campos, *Chemosphere*, 1999, 38, 2455-2460.
33. M. S. T. Gonçalves, A. M. F. Oliveira-Campos, E. M. M. S. Pinto, P. M. S. Plasência et M. J. R. P. Queiroz, *Chemosphere*, 1999, 39, 781-6.
34. C. Roussel, M. Adjimi, A. Chemal et A. Djafri, *J. Org. Chem*, 1988, 53, 5076.
35. G. Blatt, « Organic synthesis », Vol I, édition John Wiley et Son 1941.
36. A. Renson and R. P. Tiger, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1960, 2331.
37. R. P. Smith et L. S. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 70, 6383.
38. V. Ji-Ram, H. N. Pandey et S. N. Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, Vol 49, No.2, 1972.
39. E. A. Werner, *J. Chem. Soc.*, 1891, 59, 396.
40. W. Vanssche and G. Hoornaert, *Bul. Soc. Belges*, 1971, 80, 505.
41. R. M. Silverstein, G. C. Basler et T. C. Morill, « Identification spectrométrique de composés organiques », 5<sup>é</sup> édition, Paris, Bruxelles, 1998, 91-95, 100-131, 289-293, 295.
42. P. Kransz, R. Benhaddon et R. Granet, « Introduction à la chimie organique », Dunod, Paris, 1999, 75-78.
43. J. McMurry, « Chimie organique », Dunod, Paris, 2000, 410-115.
44. M. Hesse, H. Meier et B. Zeeh, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Masson, Paris, 1997, 1-86.

45. H. Tajima et T. Ohtani, *J. Org. Chem.*, 1997, 62(13), 4539-4540.
46. M. Hamon, F. Pelerin, M. Guernet et G. Mahuzier, « *Chimie analytique* » Tome 3, 2<sup>e</sup> édition, Paris, 1979, 1990, 124.

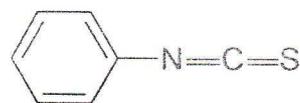
## *Bibliographie en arabe*

18. محمد بن عبد الله الحيدان و محمد بن إبراهيم الحسن، "المركبات

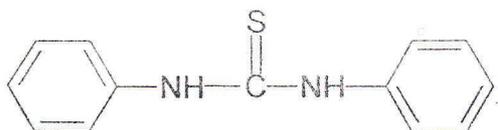
الحلقية الغير متجانسة"، 1998، 111-125.



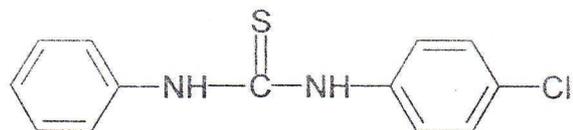
**N-phenyl dithiocarbamate  
d'ammonium**



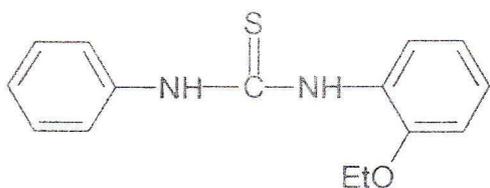
**Phenyl isothiocyanate**



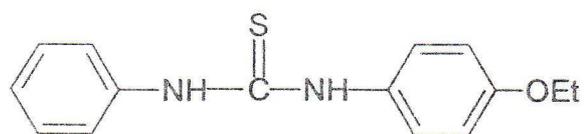
**N-1-phenyl N-2-phenyl  
thiourée**



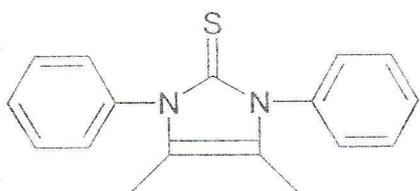
**N-phenyl N-(4-chloro phenyl)  
thiourée**



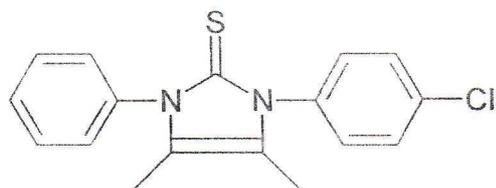
**N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl)  
thiourée**



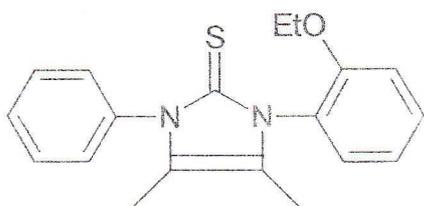
**N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl)  
thiourée**



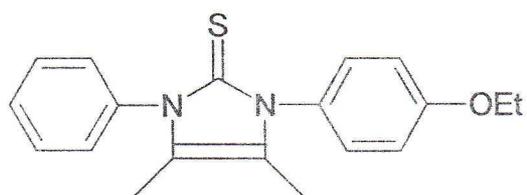
4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-1-phenyl  
N-2-phenyl imidazoline-2-thione



4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(4'-chloro phenyl)  
imidazoline-2-thione



4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(4'-éthoxy phenyl)  
imidazoline-2-thione



4,5-diméthyl  $\Delta^4$  N-phenyl  
N-(2'-éthoxy phenyl)  
imidazoline-2-thione

**ANNEXE**

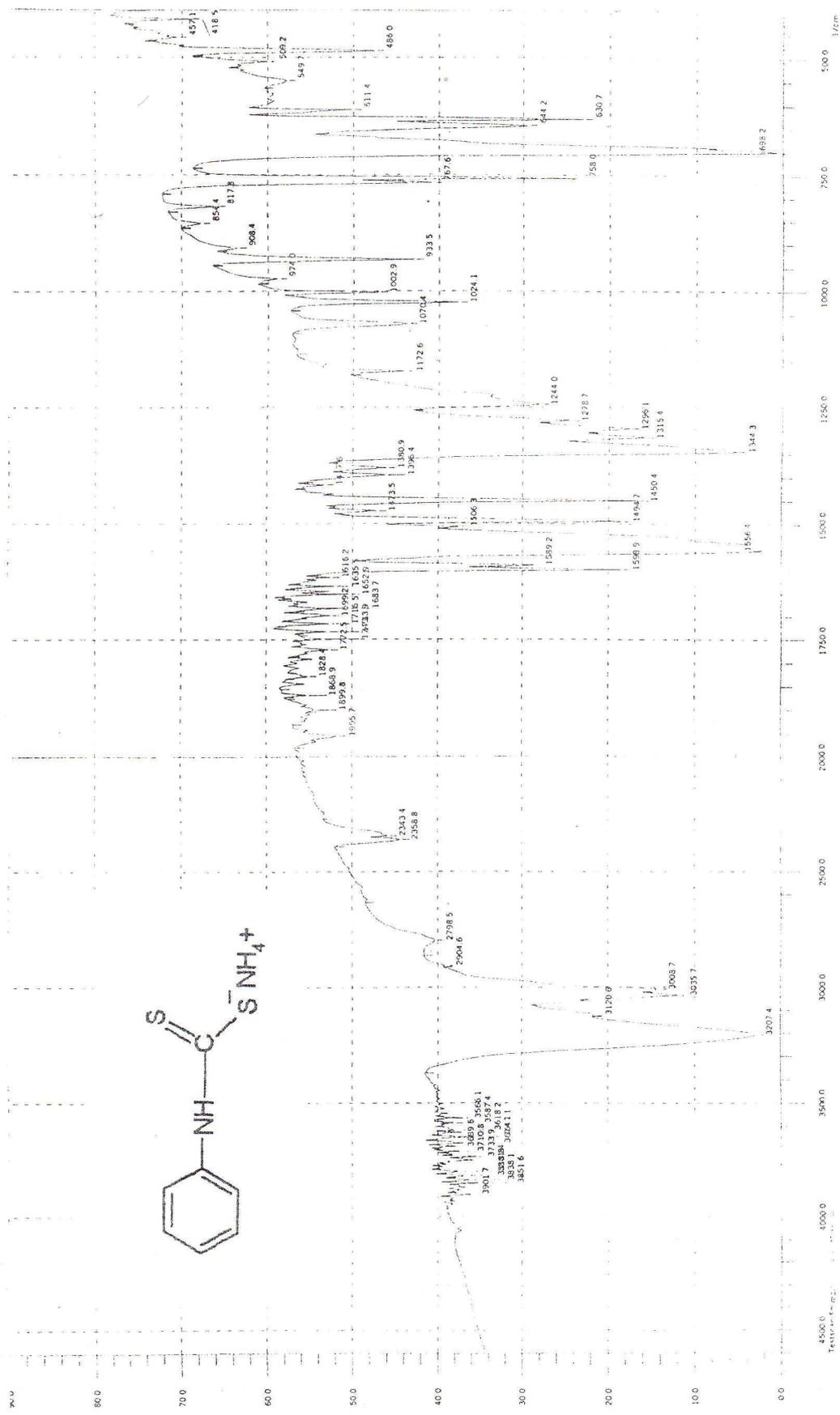


Figure N°25 : Spectre IR de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium

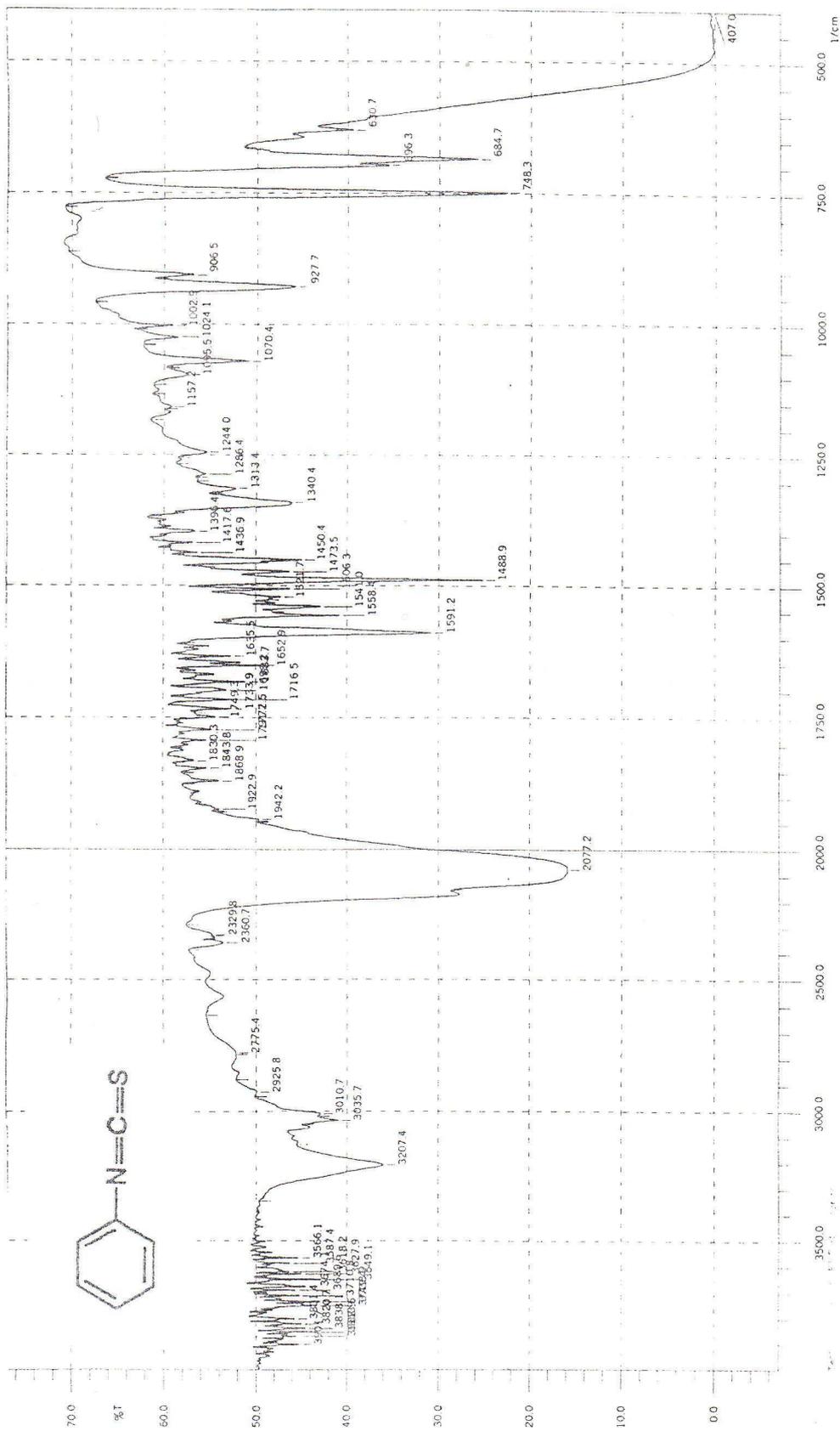


Figure №26 : Spectre IR de phenyl isothiocyanate

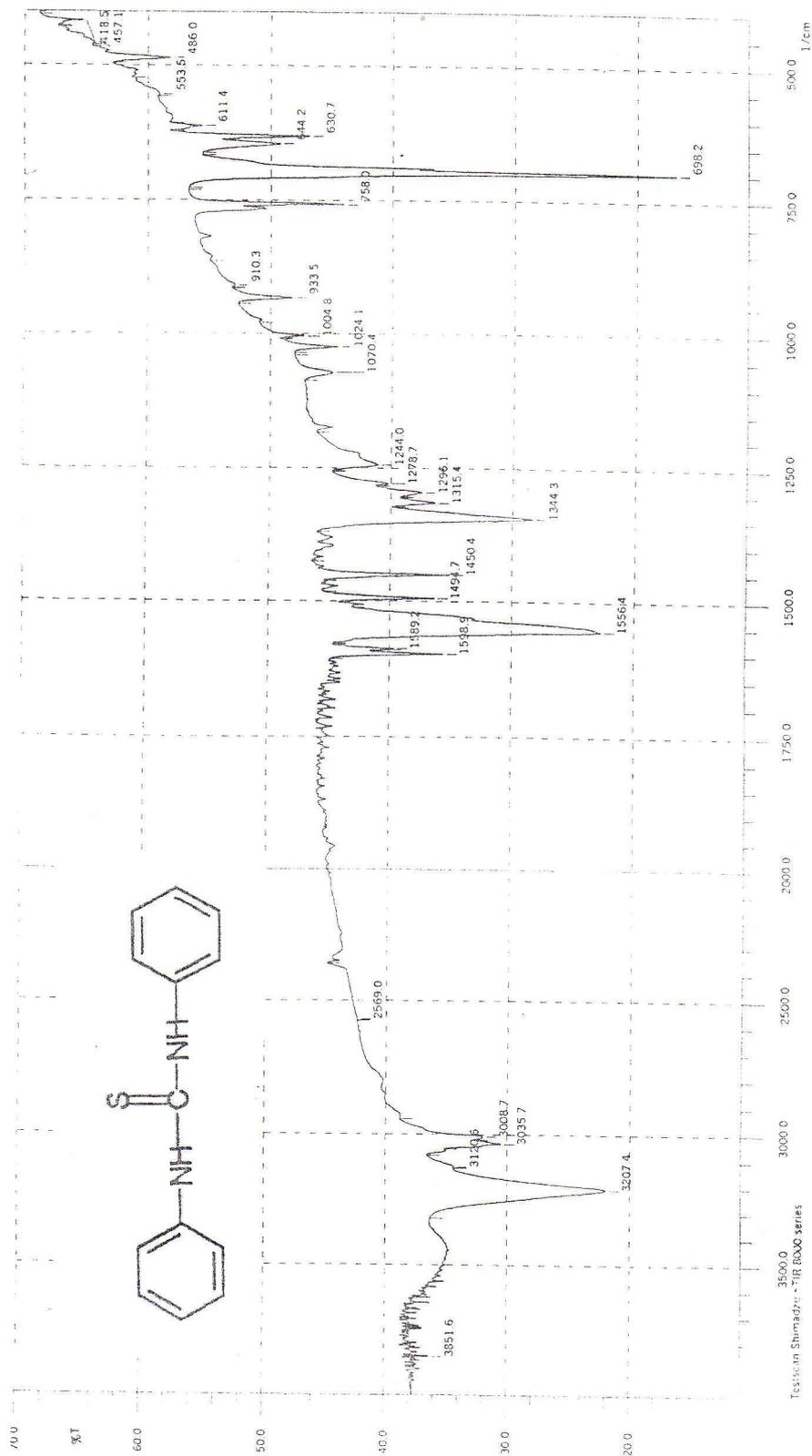


Figure N°27 : Spectre IR de N-1 - phenyl N-2-phenyl thiourée

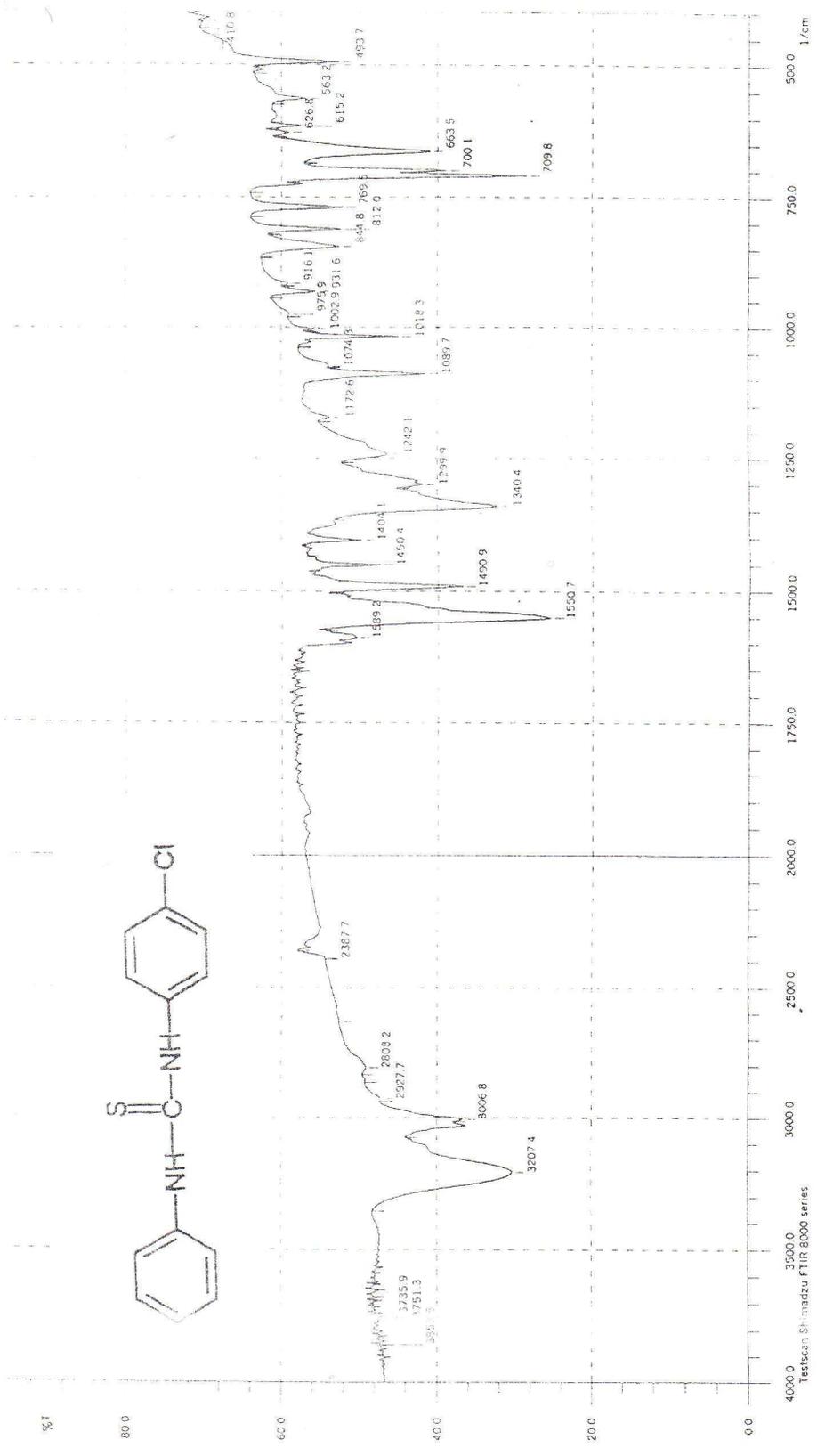


Figure N°28 : Spectre IR de N-phenyl N-(4-chloro phenyl thiourée

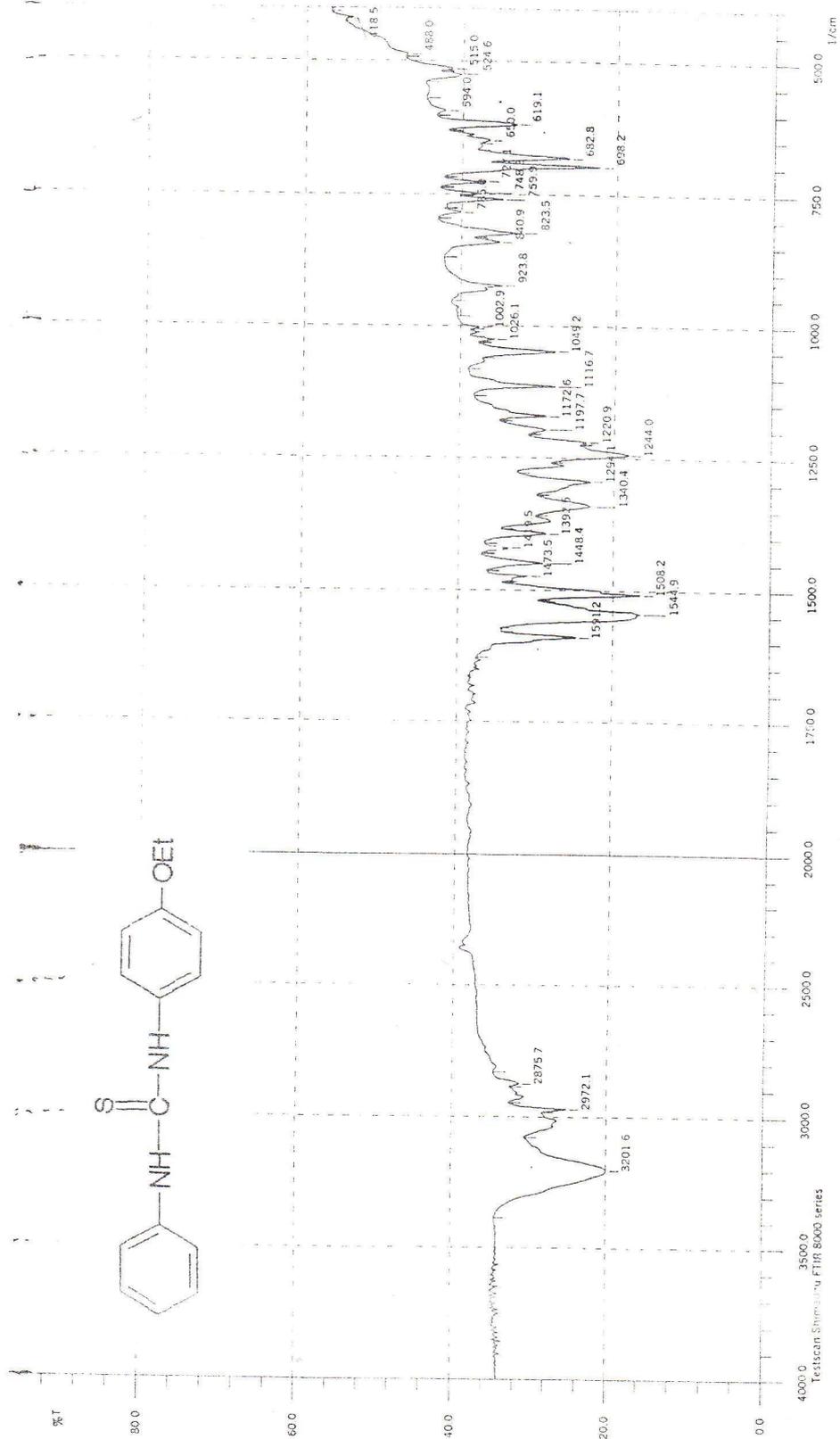


Figure N°29 : Spectre IR de N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée

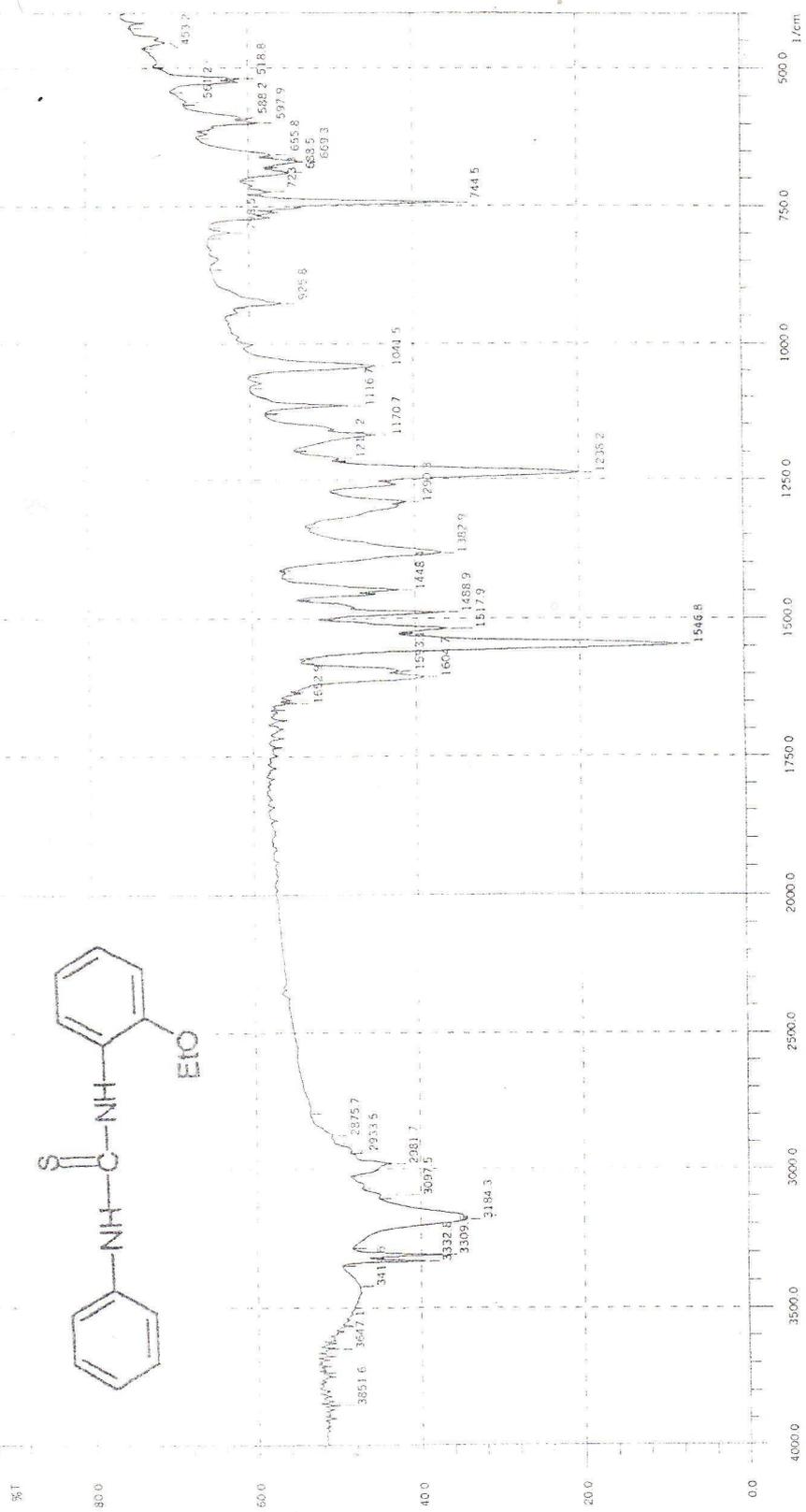


Figure N°30 : Spectre IR de N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée

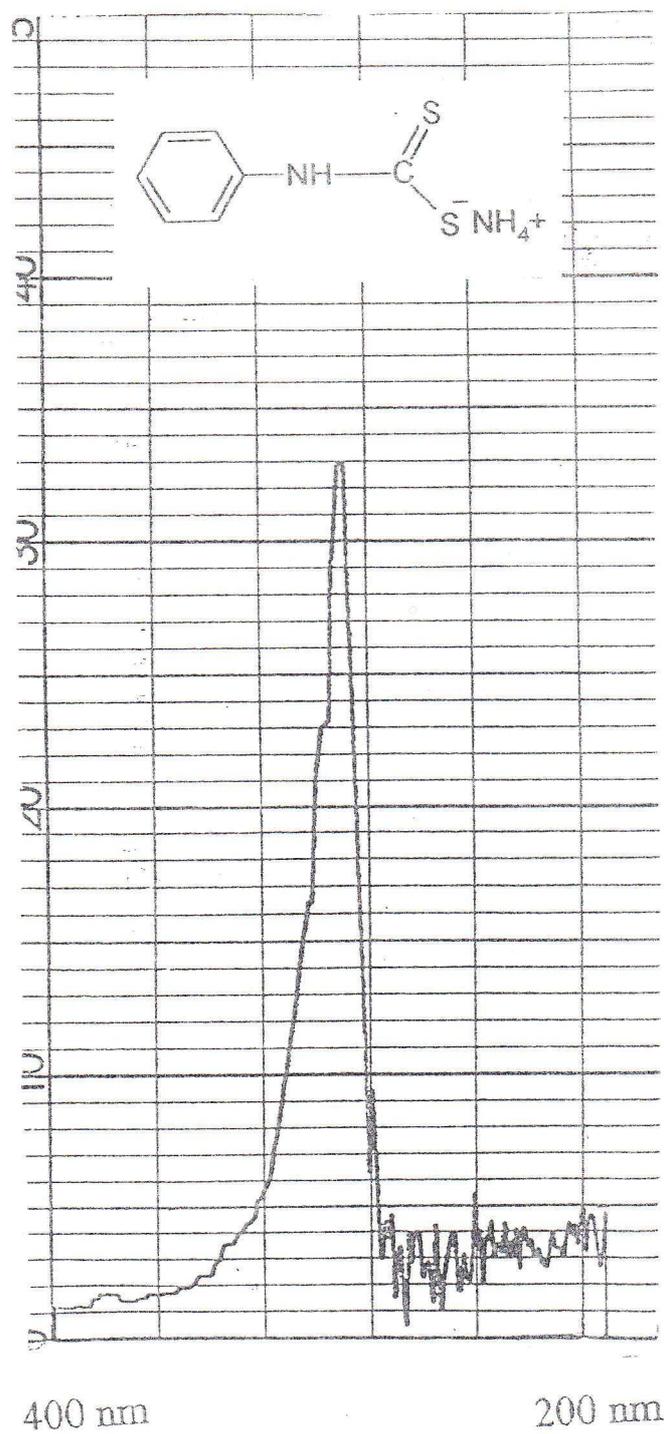


Figure N°31 : Spectre UV de N-phenyl dithiocarbamate d'ammonium

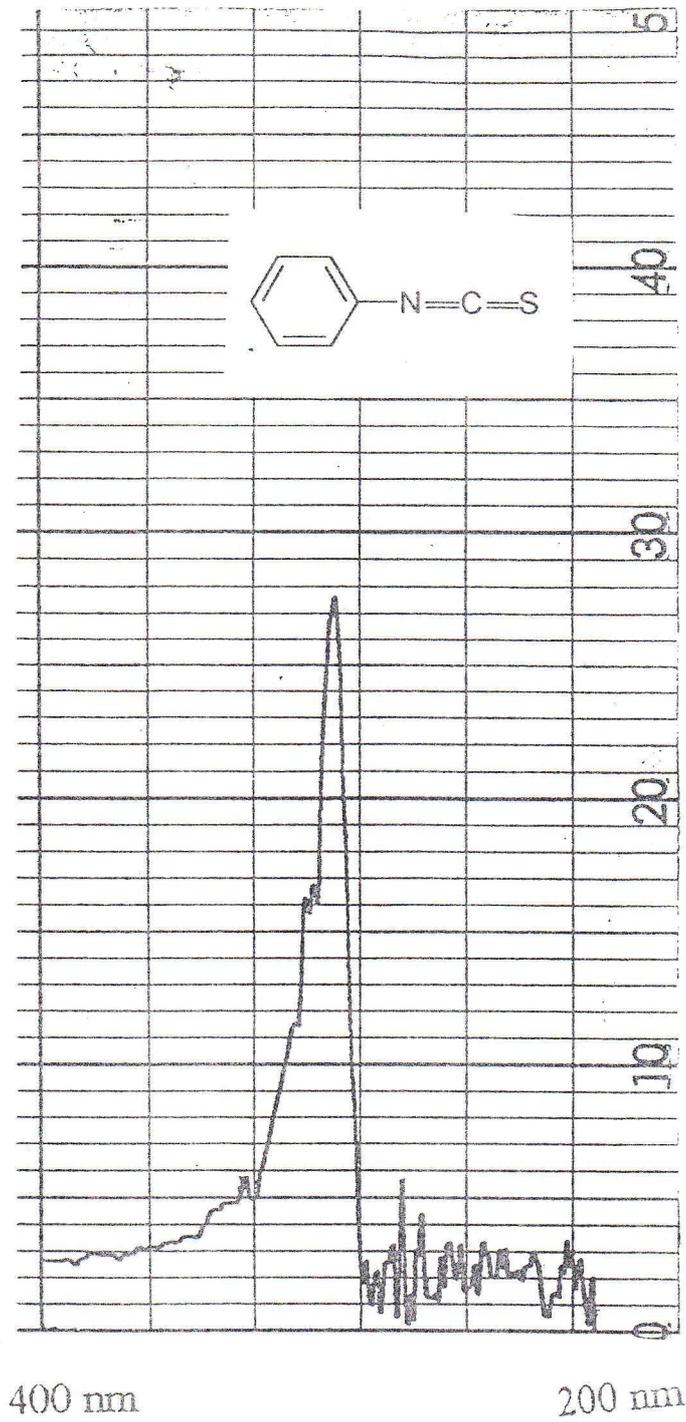


Figure N°32 : Spectre UV de phenyl isothiocyanate

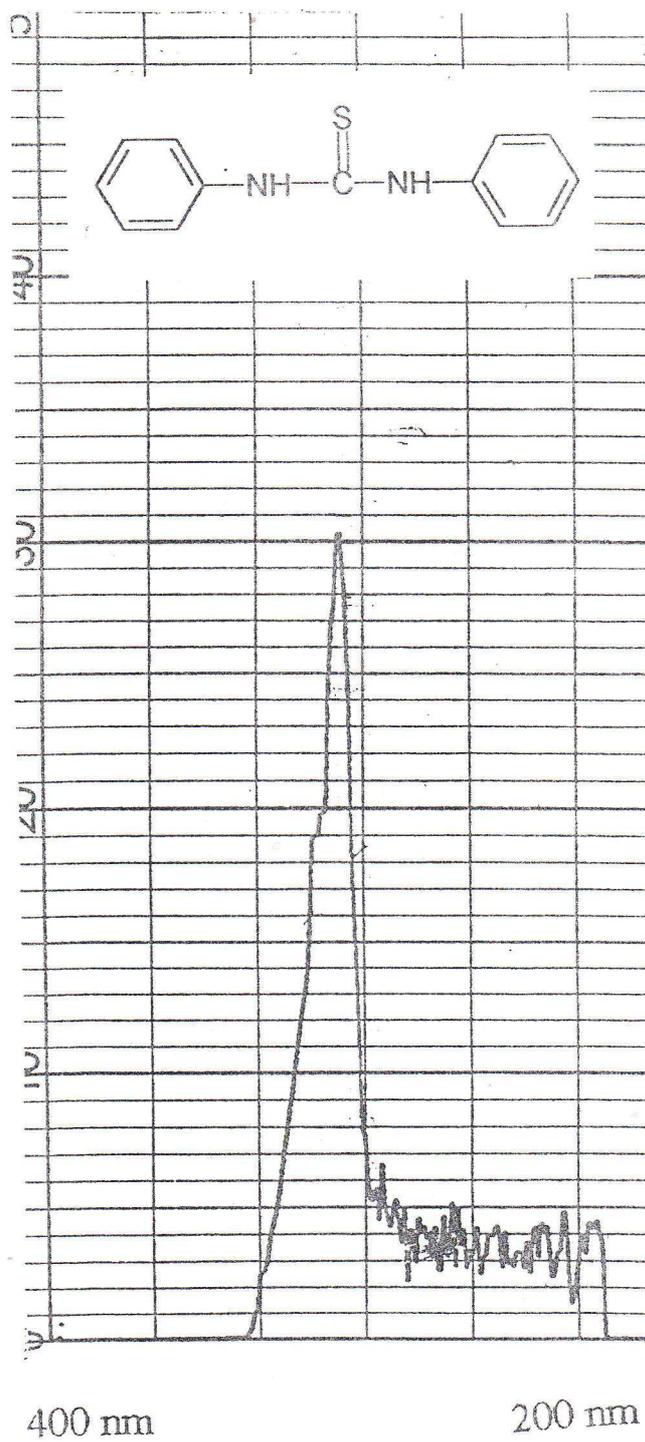


Figure N°33 : Spectre UV de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée

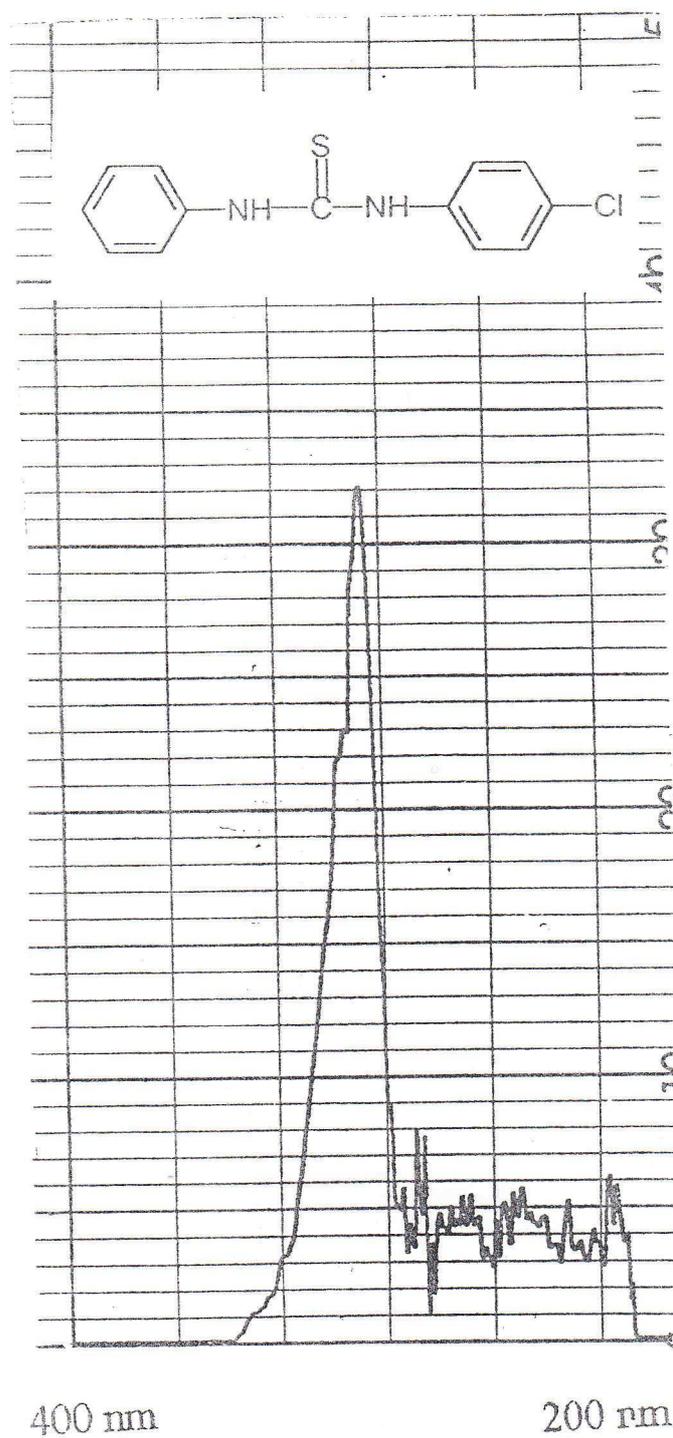


Figure N°34 : Spectre UV de N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée

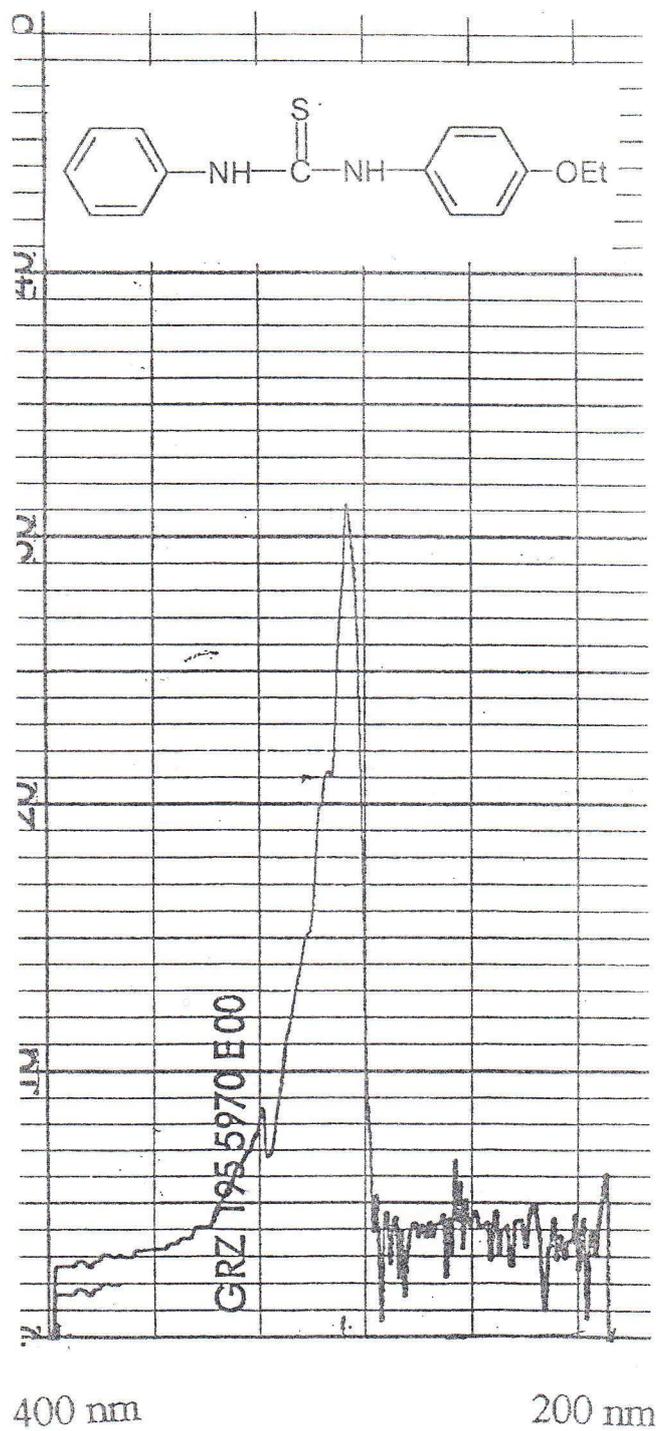


Figure N°35 : Spectre UV de N-phenyl N-(4-éthoxy phenyl) thiourée

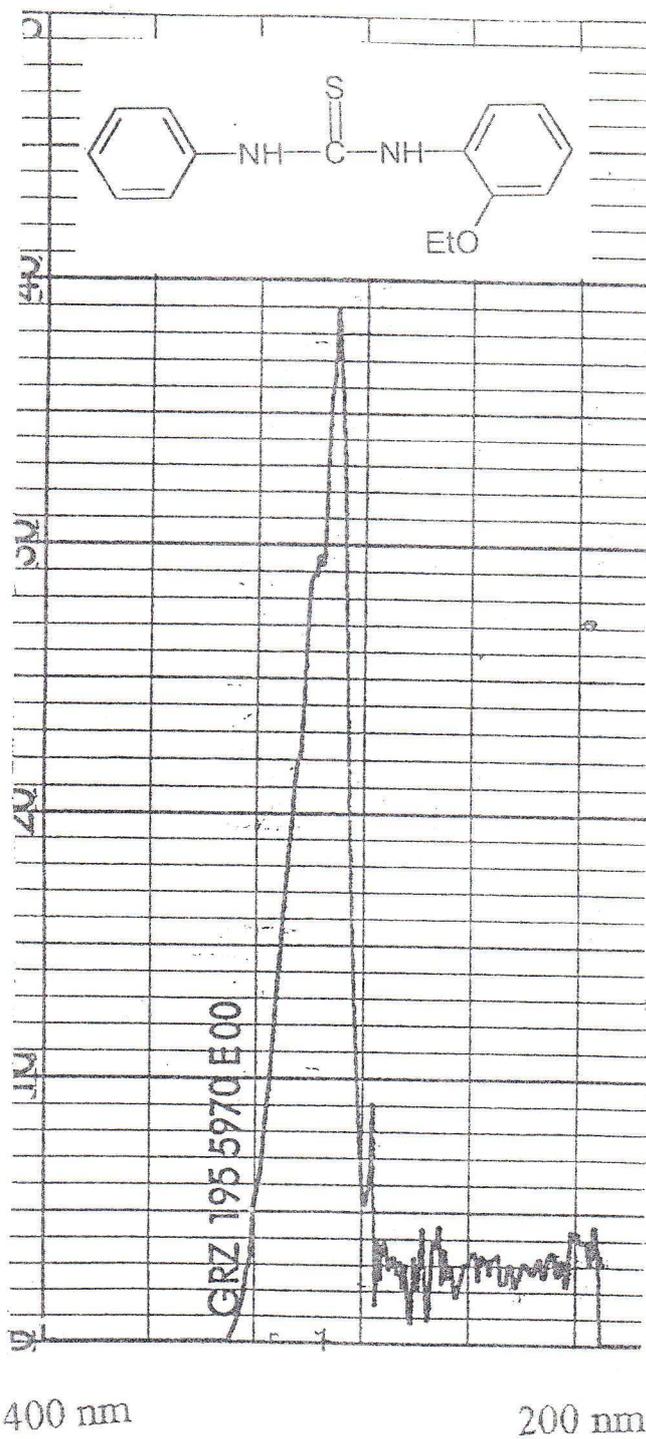


Figure N°36 : Spectre UV de N-phenyl N-(2-éthoxy phenyl) thiourée

Current Data Parameters  
 Sample 1  
 PULPROG 1  
 F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 5/0/00  
 Time\_ 11:12  
 INSTRUM spect  
 PROBRD 5 mm QNP 1H  
 PULPROG zgpg30  
 TD 32768  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 4  
 DS 4  
 SWH 5530.267 Hz  
 FIDRES 0.164864 Hz  
 AQ 2.1650116 sec  
 RG 812.7  
 EQ 90.575 usec  
 DE 129.19 usec  
 TE 300.2 K  
 D1 1.0000000 sec  
 P1 13.00 usec  
 PC 128.39 usec  
 SFO1 230.1322512 MHz  
 HXCI 1H  
 FL1 -4.00 dB  
 F2 - Processing Parameters  
 SI 32768  
 SF 230.1300000 MHz  
 WVN no  
 SSB 0  
 LB 0.00 Hz  
 GB 0  
 PC 2.00  
 ID NMR F105 Parameters  
 CF 23.00 cm  
 F1P 11.178 MHz  
 F1 2795.84 Hz  
 F2P 67.770 MHz  
 F2 1519.440 MHz/cm  
 FREQM 128.52616 Hz/cm

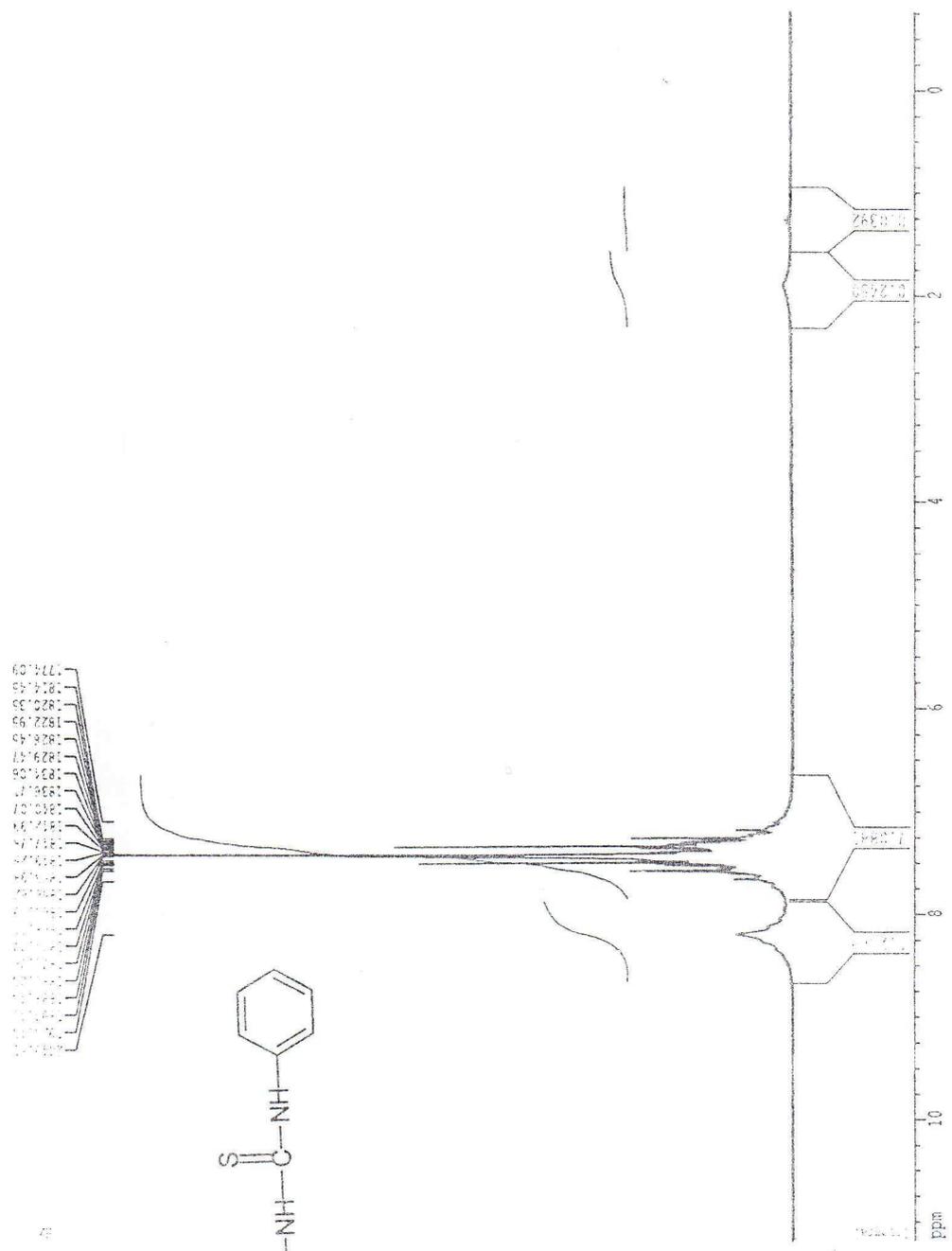


Figure N°37 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de N-1-phenyl N-2-phenyl thiourée

Current Data Parameters  
 Date: 19900801  
 Time: 15.28  
 Operator: J. L. B.  
 Experiment: 5 mm QNP 1H  
 PULPROG: zgpg30  
 TO: 32748  
 SOLVENT: CDCl3  
 NS: 64  
 DS: 4  
 SWH: 15700.000 Hz  
 FIDRES: 0.148444 Hz  
 AQ: 2.9450118 sec  
 RG: 412.7  
 CH: 48  
 SC: 80.375 usec  
 DE: 178.19 usec  
 TE: 300.2 K  
 P1: 1.0000000 usec  
 P2: 17.00 usec  
 DE: 129.33 usec  
 SFO1: 250.1322312 MHz  
 HX1: 1H  
 PU1: -6.00 dB

F1 - Processing parameters  
 SI: 32758  
 SF: 250.1305000 MHz  
 WC: 00  
 SSB: 0  
 LA: 0.00 Hz  
 GB: 0  
 PC: 2.00

1D NMR plot parameters  
 CX: 23.00 cm  
 F1: 12.325 ppm  
 F2: 3002.89 Hz  
 F3: -0.022 ppm  
 F4: 15.847 Hz  
 F5: 0.13233 Hz  
 SFO1: 346.80703 Hz/c

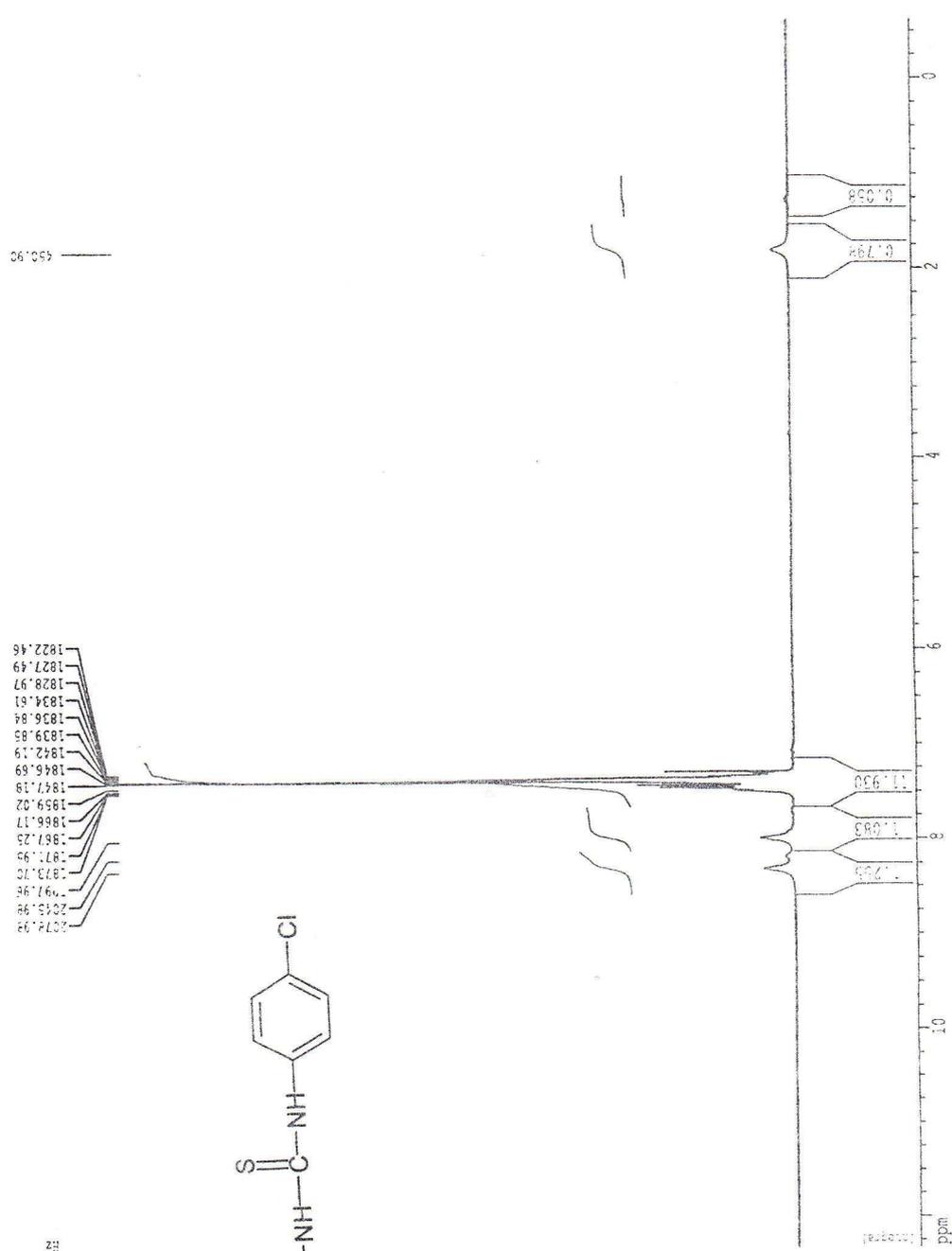


Figure N°38 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de N-phenyl N-(4-chloro phenyl) thiourée

Current Data Parameters  
 NAME: current  
 EXPNO: 1  
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ Time: 14.44  
 INSTRUM: spect  
 PROBHD: 5 mm QNP 1H  
 PULPROG: zgpg  
 TO: 27.61  
 SOLVENT: CDCl3  
 NS: 64  
 DS: 4  
 SWH: 5320.287 Hz  
 F2: 0.148665 Hz  
 AQC: 2.1482115 sec  
 ZF: 40.015 MHz  
 DE: 129.13 usec  
 TE: 300.0 K  
 D1: 1.0000000 sec  
 F1: 17.00 MHz  
 DE: 12.00 usec  
 PC: 250.132312 MHz  
 NUC1: 1H  
 FL1: -6.00 dB

F2 - Processing parameters  
 SI: 32718  
 SF: 250.1300000 MHz  
 RG: 0  
 SSF: 0  
 ISF: 0.00 Hz  
 OS: 0  
 PC: 2.00

1D NMR pick parameters  
 CH1: 1.0000000 sec  
 F1: 11.619 MHz  
 F2: 2565.74 Hz  
 F3: -0.475 ppm  
 F4: -118.87 Hz  
 PPM1: 0.2283 ppm/Hz  
 TECH: 131.3182 MHz

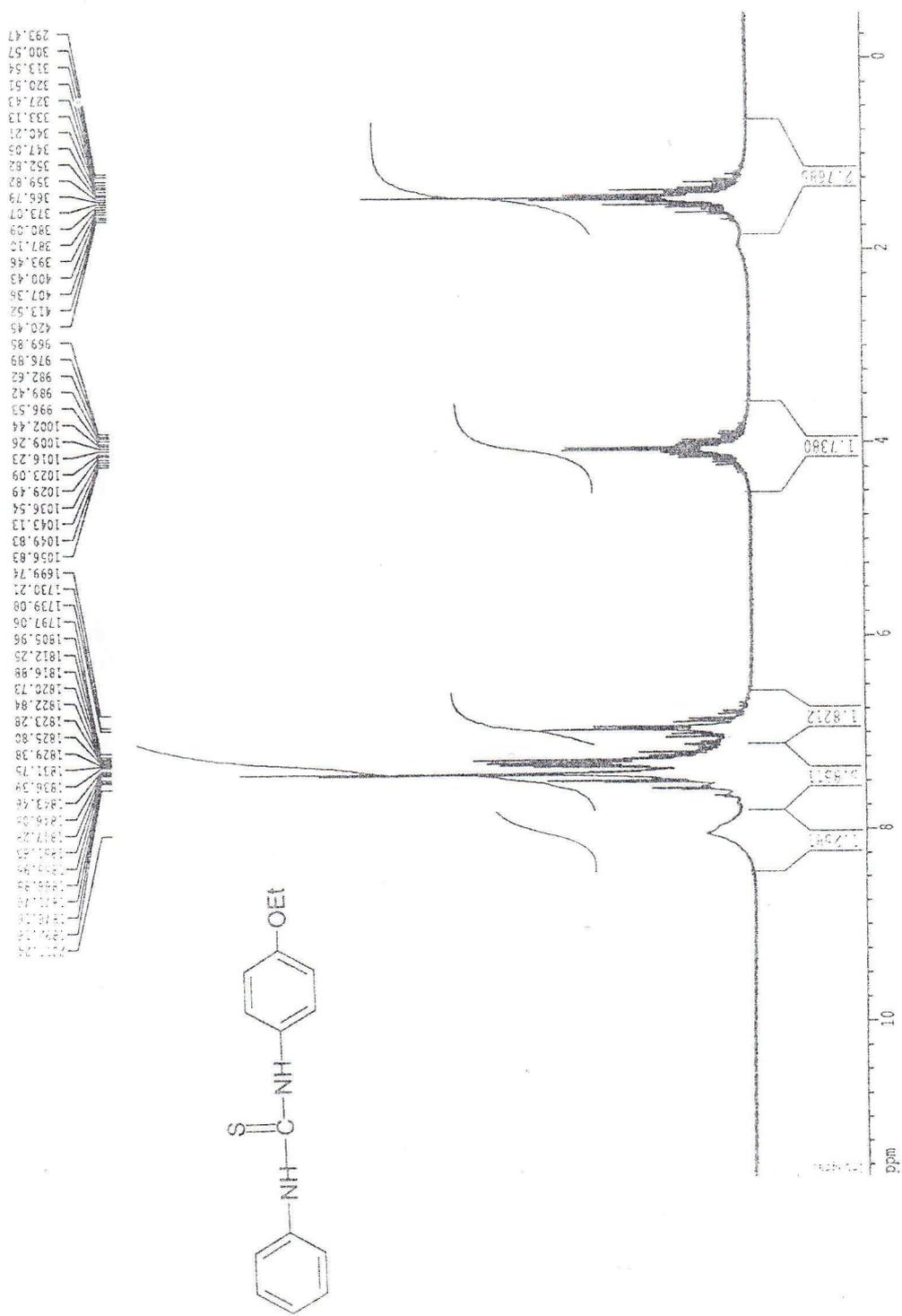


Figure N°39 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de N-phenyl N-(4-étoxy phenyl) thiourée





Current Data Parameters  
 NAME: 42711  
 PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_: 5/20/00  
 Time: 11:24  
 INSTRUM: spect  
 PULPROG: zgpg30  
 5 mm QNP: 1H  
 TO SOLVENT: CDCl3  
 NS: 64  
 DS: 4  
 SWH: 5170.287 Hz  
 F2: 101.626 MHz  
 AQ: 0.148866 Hz  
 SFO: 2.5580115 sec  
 SC: 1823.5  
 SR: 92.575 usec  
 ZG: 1.0000000 sec  
 ZD: 1.0000000 sec  
 ZR: 1.0000000 sec  
 F1: 17.00 usec  
 D0: 175.35 usec  
 SFO2: 250.1322512 MHz  
 T0: 10  
 T1: 10  
 T2: 10  
 T3: 10  
 T4: -6.00 usec  
 F3 - Processing parameters  
 SI: 32768  
 SF: 250.1300000 MHz  
 SCN: 50  
 SB: 0  
 LB: 0.00 Hz  
 GB: 0  
 PC: 2.00

10 NMR P1-M parameters  
 CX: 23.00 usec  
 CZ: 13.00 usec  
 F1: 3245.90 Hz  
 F2: 230.00 Hz  
 F3: -240.00 Hz  
 F4: 0.00 Hz  
 F5: 0.00 Hz  
 F6: 0.00 Hz  
 F7: 0.00 Hz  
 F8: 0.00 Hz  
 F9: 0.00 Hz  
 F10: 0.00 Hz

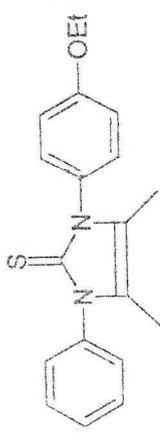
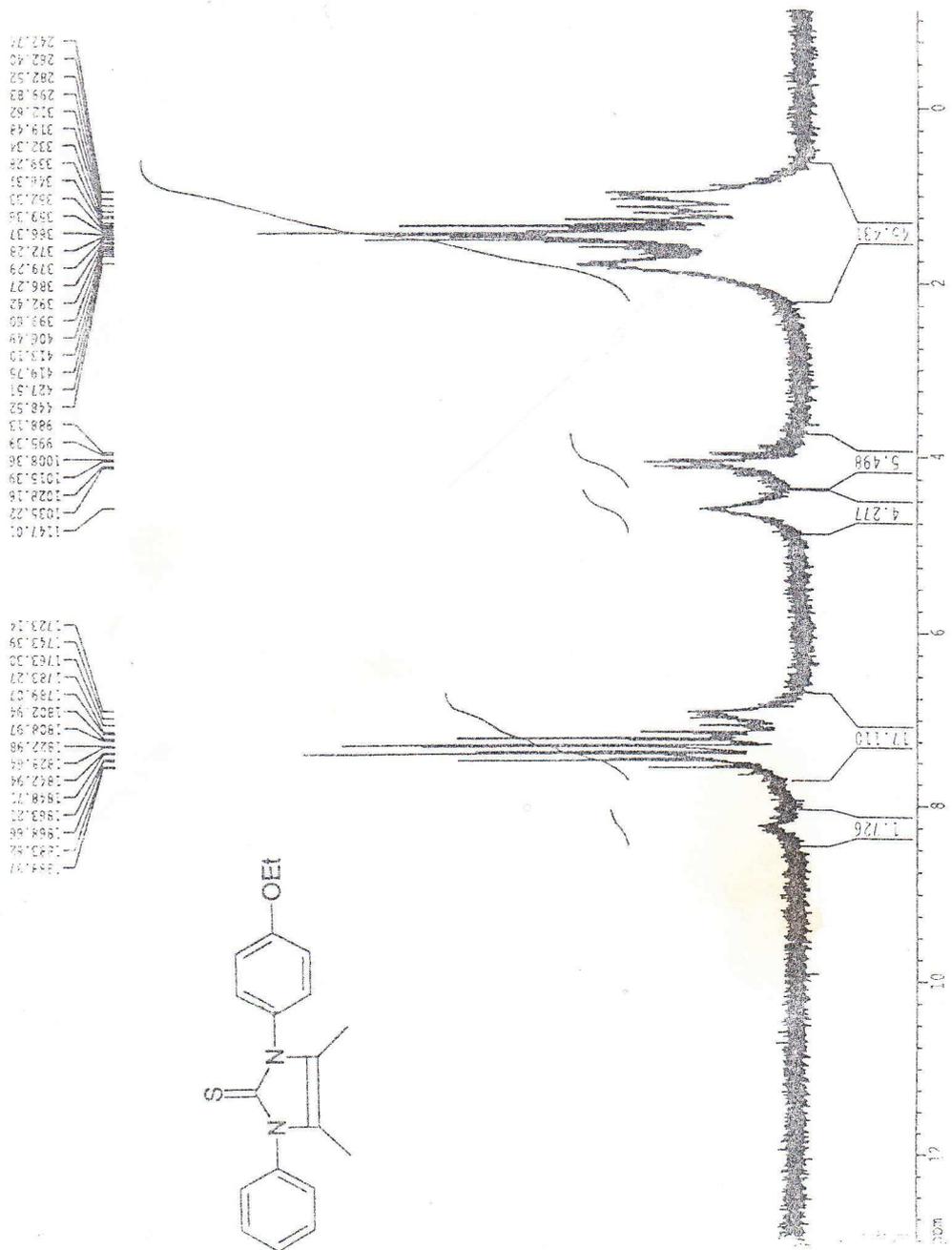


Figure N°42 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de 4,5-diméthyl Δ<sup>4</sup> N-phenyl N-(4'-éthoxy phenyl) imidazole-2-thione