

Candidature Post-Doc

Vous êtes Docteur et vous souhaitez déposer votre proposition de candidature dans le cadre du dispositif MOBIDOC Post-Doc, merci de remplir les champs suivants :

Nouvelle édition MOBIDOC : Vers l'Excellence



Informations sur le Docteur :

Nom : *

CHNITI

Prénom : *

ines

Adresse : *

manouba

Ville : *

manouba

Code postal :

2010

Gouvernorat : *

La Manouba ▼

Tél. mobile : *

58107457

Email : *

ines.chniti@yahoo.com

Expérience professionnelle (s'il y en a) :

Enseignement supérieur, Technicienne de Laboratoire de RMN

Informations à propos du diplôme de doctorat et des travaux de recherche et innovation (R&I) envisagées

Etablissement universitaire d'obtention du doctorat : *

FST

Structure de recherche du doctorat : *

Laboratoire de chimie Organique Structurale

Discipline à laquelle appartient le diplôme de doctorat : *

Chimie Organique, RMN, Chimie de coordination

Année d'obtention : *

2015

Intitulé de la thèse : *

Action de nucléophiles F-alkylés sur les isothiocyanates; synthèse et étude structurale par RMN à température variable.

Bref descriptif de la thèse : *

De nouveaux O-F-alkylthiocarbamates et S-F-alkyldithiocarbamates ont été préparés et entièrement caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (IR, RMN multinucléaire), spectrométrie (SMHR) et par analyse élémentaire. Quelques aspects de leur réactivité ont été étudiés. Les données de la RMN indiquent que la rotation autour de la liaison N-CS dans ces thiocarbamates et dithiocarbamates est lente à température ambiante, ce

qui permet de confirmer la coexistence de deux rotamères s-cis et s-trans. Nous avons montré que cette rotation est surtout influencée par la nature du substituant présent sur l'atome d'azote des fonctions thio- et dithiocarbamate mais d'autres facteurs peuvent aussi intervenir. Le premier chapitre a été ainsi consacré à la préparation des O-F-

alkylthiocarbamates. L'idée initiale est simple et repose sur l'addition d'alcools F-alkylés sur le carbone électrophile des isothiocyanates. Mais, contrairement au cas des alcools hydrocarbonés, cette

stratégie s'est avérée inefficace et il a fallu déprotoner dans un premier temps les alcools F-alkylés en présence de l'hydrure de sodium pour exalter leur nucléophilie et rendre la réaction possible. Ceci met l'accent sur l'effet de la nature de la chaîne (alkyle et F-alkyle) sur la réactivité des alcools vis-à-vis des isothiocyanates. La synthèse de S-F-

alkyldithiocarbamates a fait l'objet du second chapitre. Ces dérivés ont été obtenus par addition d'un thiolate F-alkylé sur les isothiocyanates. La stratégie de synthèse adoptée ici est similaire à celle des alcools F-alkylés puisque dans ce cas également il a fallu déprotoner les thiols F-alkylés mais avec une différence, puisque c'est avec la triéthylamine que la déprotonation a eu lieu, alors que l'hydrure de sodium s'est avéré

inefficace dans cette réaction. Dans le troisième chapitre une première étude de la réactivité des F-alkylthiocarbamates et dithiocarbamates a été mise au point. Il s'agit de l'alkylation des fonctions thio- et dithio-carbamates. Ce choix nous a été dicté par le nombre important de travaux décrivant les propriétés médicinales intéressantes acquises lors de l'alkylation des thiocarbamates. Ainsi donc et en traitant les F-alkylthio- et dithio-carbamates en présence

d'un dérivé halogéné par le carbonate de césium dans le THF et en présence de l'iodure de tétrabutylammonium une série de S-alkylimines hautement fluorées a été obtenue. Tous les produits ainsi synthétisés ont été caractérisés par IR, spectrométrie de masse et RMN (^1H , ^{19}F , et ^{13}C). En particulier et en RMN du ^1H et du ^{13}C un dédoublement (ou un élargissement) des signaux est observé pour quelques imines dérivant de F-alkyldithiocarbamates mettant en

évidence la présence de stéréoisomères Z et E dans ce type de composés. Dans le quatrième chapitre, un autre aspect important de la réactivité des

F-alkylthiocarbamates et dithiocarbamates a été étudié. Il s'agit de les utiliser comme ligands pour la préparation de nouveaux complexes de mercure(II). La stratégie de synthèse employée

consiste à déprotoner le ligand (carbamate) à l'aide d'un excès de triéthylamine puis à additionner le chlorure de mercure(II). Il est à noter que lorsque l'azote porte un groupe

phényle ou un phényle substitué, la réaction conduit à la formation du complexe correspondant, cependant, lorsque l'aromatique est substitué par un groupe électrodonneur la stabilité du complexe est nettement affectée. Dix nouveaux complexes de mercure(II) avec les thiocarbamates ont été ainsi préparés et caractérisés par IR, RMN multinucléaire (^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{199}Hg) et dans deux cas par diffraction des rayons. L'étude par RMN à température variable de la rotation autour de la liaison N-CS présente dans les O-thiocarbamates et les S-dithiocarbamates F-alkylés a été développée dans le cinquième chapitre. Il ressort de cette étude que la délocalisation du doublet libre de l'azote dans le système N-CS permet à la liaison C-N d'acquies un caractère de liaison partiellement double ce qui génère l'apparition de deux stéréoisomères s-cis et s-trans détectables par l'apparition de signaux différents sur leurs spectres de RMN du ^1H et du ^{13}C . Les résultats de l'étude par RMN dynamique des effets du groupe F-alkyle sur la rotation autour de la liaison N-CS ont montré que l'incorporation d'un tel groupe sur l'atome d'oxygène du thiocarbamate augmente la barrière de rotation d'environ 2 kcal/mol par rapport aux thiocarbamates O-alkylés (non fluorés) correspondants. La barrière de rotation autour de la liaison N-CS dans les dithiocarbamates a également été étudiée par RMN à température variable et comparée à celle obtenue avec leurs homologues thiocarbamates. La nature des substituants de l'atome d'azote s'est avérée être le facteur principal affectant les processus dynamiques observés au niveau de ces dithiocarbamates. Les calculs effectués indiquent que les énergies libres d'activation des dithiocarbamates sont de 1,5 à 2 kcal/mol inférieures à celles mesurées pour les thiocarbamates correspondants. Nos expériences de RMN dynamique ont montré également que la barrière de rotation autour de la liaison N-CS dans les dithiocarbamates est moins affectée par la nature de substituants S-F-alkyles comparés à celle observée pour les thiocarbamates.

Thème(s) de R&I envisagés dans le cadre du projet MOBIDOC : *

Synthèse organique, chimie pharmaceutique, RMN antinucléaire.

A quel(s) secteur(s) d'activité(s) pourrait éventuellement appartenir l'organisme bénéficiaire d'accueil visé ? *

Pharmacie, Chimie, environnement, RMN

Informations complémentaires (s'il y a lieu) :

Ce contenu n'est ni rédigé, ni cautionné par Google.

Google Forms