

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université SAAD Dahlab–Blida 1

Faculté des sciences  
Département de chimie



Mémoire de fin d'études

*Réalisé par :*

**HAMIDI Naima**

**BOUKHEDDOUNI Mouni**

Pour l'obtention du diplôme de

**MASTER EN CHIMIE ORGANIQUE**

Spécialité : Chimie Organique

Intitulé du Sujet

---

# Synthèse, caractérisation, propriétés photophysiques et calculs théoriques des cyanines

---

Soutenue le 06/07/2022 DEVANT LE JURY composé de :

Mr. BELAFRIEKH Abderahmane	Président	MCB	Université de Blida
Mme. ATI Fella	Examinatrice	M A	Université de Blida
Mme. KASMI Souad	Promotrice	Pr	Université de Blida

Année universitaire 2021/2022

## Remerciement

*Au terme de ce travail, nous remercions d'abord le bon Dieu le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la force pour élaborer ce travail et surmonter tous les obstacles.*

*Ce manuscrit est le fruit d'un travail effectué au sein du laboratoire chimie physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM) de la Faculté des Sciences, Université de Saad DAHLEB BLIDA 1 Sous la direction du Professeur **Mme KASMI Souad**.*

*Nos remerciements les plus distingués vont à notre promotrice **Mme KASMI Souad**, Professeur à l'Université de Blida 1, de nous avoir encadrées, dirigées et soutenue, pour le temps et les moyens qu'elle a mis à notre disposition et son suivi attentif tout au long de la réalisation de ce travail, pour le temps qu'elle nous a sacrifié, ses conseils et ses orientations, ainsi que sa bonté et sa générosité et surtout pour les ondes positives qu'elle nous a transmises.*

*Nos remerciements vont à **Mr BELAFRIEKH Abderahmane**, Maitre de conférence B à l'université de Blida 1, de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury. Nous vous serons à jamais redevables pour ce que vous nous avez apporté tout au long de notre cursus.*

*Notre respect le plus dévoué et remerciements les plus chaleureuses vont à **Mme ATI Fella** Maitre Assistante à l'université de Blida 1, pour son aide, ses qualités scientifiques et humaines, sa gentillesse et surtout sa disponibilité en dépit de son emploi du temps chargé pour avoir accepté d'être examinatrice.*

*Nos chaleureux remerciement à nos professeurs qui nous ont enseigné et formé pendant notre cursus universitaires. Parmi eux on cite **Mr BOULAHOUACHE Ali** ex- chef de département de chimie, **Mme SALHI Nassima** Professeur responsable du master chimie organique.*

*Nous remercions également les ingénieurs du LCPMM **Mme ELACHEACHE Khadidja** et **Mme BENFODIL Taous** ainsi que et les ingénieurs de laboratoire du pavillon 5*

*Nous tenons également à remercier infiniment : **Mr BENDIA Sofiane**, chef de département de la direction de l'ingénierie à SONATRACH de nous avoir reçues au centre de recherche et de développement CRD à Boumerdes, **Mr BELAOUER Hamza** et **Mme Faiza** pour les analyses de caractérisation.*

*Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études*

*Nous dédions très sincèrement ce manuscrit à nos parents pour tout leur sacrifice, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de nos études.*

## Dédicace :

Je dédie ce modeste travail comme un témoignage d'affection, de respect et d'admiration :

*A mon pilier et ma fierté PAPA*, source d'espoir et de motivation, pour son affection et la confiance qu'il m'a accordée

*A mon adorable maman*, pour son amour, ses encouragements, sa tendresse et surtout sa patience durant les moments difficiles

Pour tout ce que vous avez fait pour moi, je ferai de mon mieux pour rester un sujet de fierté à vos yeux avec l'espoir de ne jamais vous décevoir

*A mes chers frères Redouane et Hassine et mon beau-frère Ghanou*, Ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion, ils m'ont chaleureusement soutenue et encouragé tout au long de mon parcours

*A un fil d'or chère sœur Hadjer*, tu me fais toujours sentir que tu es derrière moi et que tu crois en moi et ton support fait une grande différence dans ma vie. Merci d'être là pour moi; saches que je te promets de toujours être là pour toi en retour

*A mes petits anges*, mes neveux et mes nièces : Racim, Moncef, Iyad, Kamilia, Ghofrane, Nour et Melissa j'espère vous voir au sommet un jour

*A la mémoire de mes grands parents*, j'aurais souhaité votre présence en ce moment pour partager ma joie avec vous, vous êtes toujours présents dans mon esprit et dans mon cœur

*A toute ma famille*, celle qui me donne de l'amour et de la vivacité. A toutes mes cousines en particulier ma petite princesse *Chaima*, je te souhaite un maximum de réussite

*A mon âme sœur SEFRANI Sanaa*, mon amie d'enfance je veux te dire merci d'être là dans les bons et les mauvais moments, merci d'être l'épaule sur laquelle je peux toujours compter

A ma première amie à l'université, à celle qui aime le bon travail et ne recule pas devant les obstacles de la vie, *mon coup de cœur HAMZA Yousra*, je te souhaite plus de succès dans ta vie. Je suis fière de notre fidélité en amitié

*A mes chers amis*, en souvenir de nos éclats de rire et des bons moments, en souvenir de tout ce qu'on a vécu ensemble, j'espère de tout mon cœur que notre amitié durera éternellement

*A Mouni*, chère amie avant d'être binôme et à toute sa famille BOUKHEDDOUNI

« Le succès arrive toujours lorsqu'une opportunité rencontre la préparation »

Albert Einstein

## Résumé :

Le travail présenté dans ce manuscrit est relatif à la synthèse des colorants appartenant à la famille des cyanines, classe à nombreuses applications potentiels dans différents domaines (thérapeutique, biologique, industriel, optique non linéaire)

Notre objectif dans la première partie est la synthèse des trois rhodanines connus pour leurs applications intéressantes (traitement du diabète II, détection des métaux et aussi dans l'industrie du textile). Nous avons préparé les rhodanines 3a-c en deux étapes selon la cyclisation de Hantzsch. Ces rhodanines ont fait l'objet d'une caractérisation spectroscopique IR et RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Elles sont aussi utilisées comme précurseurs des colorants cyanines.

Notre deuxième propos consiste à réagir les rhodanines obtenues 3a et 3b avec l'aldéhyde commercial selon la réaction de Knoevenagel pour synthétiser un colorant organique avec de bons rendements comportant le motif rhodanine, les mérocyanines. Une fois purifiés, les deux produits obtenus de références (Na et Mo) ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Quant à l'analyse par diffraction des rayons X et l'analyse élémentaire, elles sont en cours de réalisation. Nous avons aussi suivi nos travaux en étudiant les propriétés photophysiques dans différents solvants organiques et leur stabilité thermique de ces mérocyanines. Un phénomène solvatochromisme et une corrélation entre la polarité des solvants et le paramètre de polarité de Kamlet ont été observés lors de l'étude photophysique.

La troisième partie aborde des calculs chimiques théoriques sur les deux composés Na et Mo à l'aide de la méthode semi-empirique PM6. L'optimisation de la géométrie a été effectuée grâce à la série de logiciel Gaussian. L'étude théorique nous a permis de discuter la stabilité des deux isomères pour chaque composé.

**Mots-clés :** synthèse, rhodanines, mérocyanines, solvatochromisme, stabilité thermique, calcul théorique.

## **Abstract:**

The work presented in this manuscript is related to the synthesis of dyes belonging to the cyanine family, a class with many potential applications in different fields (therapeutic, biological, industrial, non-linear optics)

Our objective in the first part is the synthesis of three rhodanines known for their interesting applications (treatment of diabetes II, metal detection and also in the textile industry). We prepared the rhodanines 3a-c in two steps according to the Hantzsch cyclisation. These rhodanines will be characterized by IR and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. They are also used as precursors of cyanine dyes.

Our second proposal is to react the rhodanines obtained 3a and 3b with the commercial aldehyde according to the Knoevenagel reaction to synthesise an organic dye with good yields containing the rhodanine unit which is called "merocyanine". Once purified, the two products obtained (Na and Mo) were characterised by IR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C spectroscopic methods. X-ray diffraction and elemental analysis are currently underway. We also followed up our work by studying the photophysical properties and thermal stability of these merocyanines. A solvatochromism phenomenon and a correlation between the polarity of the solvents and the Kamlet polarity parameter were observed during the photophysical study.

The third part deals with theoretical chemical calculations on the two compounds Na and Mo using the semi-empirical PM6 method. The optimization of the geometry was performed using the Gaussian software suite. The theoretical study allowed us to discuss the stability of the two isomers for each compound.

**Keywords:** synthesis, cyanines, rhodanines, merocyanines, solvatochromism, thermal stability, Theoretical study

## المخلص :

يرتبط العمل المقدم في هذه المخطوطة بتركيب الأصباغ التي تنتمي إلى عائلة السيانين، الفئة التي لديها العديد من التطبيقات القوية في مجالات مختلفة (البصريات العلاجية والبيولوجية والصناعية وغير الخطية)

هدفنا في الجزء الأول هو توليف الرودانيين الثلاثة المعروفة بتطبيقاتها المثيرة للاهتمام (علاج مرض السكري الثاني، والكشف عن المعادن وكذلك في صناعة النسيج). لقد أعدنا الرودانيين (3a-c) على مرحلتين حسب cyclisation de Hantzsch. ستكون هذه الرودانيين موضوع توصيف طيفي IR و RMN 1H و C13. كما أنها تستخدم كسلانف لأصباغ السيانين.

هدفنا الثاني هو تفاعل الرودانيين المتحصل عليها 3a و 3b مع الأدهيد التجاري وفقاً لتفاعل Knoevenagel لتكوين صبغة عضوية مع مردود جيد تحتوي على الرودانيين والتي تسمى «mérocyanine». بمجرد تنقيتهم، تميز المنتجان اللذان تم الحصول عليهما (Mo و Na) بالطرق الطيفية IR و RMN 1H و C13. أما بالنسبة لتحليل حيود الأشعة السينية و تحليل العناصر، سيتم إجراؤهما. لقد تابعنا عملنا أيضاً من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية الضوئية والاستقرار الحراري لهذه الميروسيانين. لوحظت ظاهرة solvatochromisme والارتباط بين قطبية المذيب و paramètre de Kamlet في الدراسة الفيزيائية الضوئية.

يتناول الجزء الثالث الحسابات الكيميائية النظرية على المركبين Na و Mo باستخدام الطريقة شبه التجريبية PM6. تم تنفيذ optimisation de la géométrie'إيفضل سلسلة برامج Gaussian. سمحت لنا الدراسة النظرية بمناقشة استقرار isomère كل مركب.

**Keywords:** synthesis, cyanines, rhodanines, merocyanines, solvatochromism, thermal stability, Theoretical study



## Sommaire:

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Rappel bibliographique sur les cyanines et leurs précurseurs rhodanines.....</b>	<b>4</b>
I.1 Les colorants cyanines.....	5
I.1.1 Généralités sur les cyanines .....	5
I.1.2 Classification des colorants cyanines.....	7
I.1.3 Exemples de molécules cyanines.....	7
I.1.4 Synthèse des cyanines .....	8
I.1.5 Propriétés photophysiques des colorants .....	9
I.1.5.1 La spectroscopie d'absorption.....	10
I.1.5.2 La spectroscopie de fluorescence.....	11
I.1.6 Propriétés photophysiques.....	11
I.1.6.1 Absorption.....	11
I.1.6.2 Fluorescence .....	11
I.1.7 Application et Propriétés.....	12
I.1.7.1 Applications des cyanines.....	12
I.1.7.2 Propriétés biologiques.....	12
I.1.7.2.a Activité Anti tumorales et anti malaria .....	12
I.1.7.2.b Activité antipaludéenne .....	13
I.2 La rhodanine .....	13
I.2.1 Définition de la rhodanine.....	13
I.2.2 Synthèse de la rhodanine.....	13

I.2.3 Propriétés biologiques.....	14
I.2.3.1 Traitement de la complication du diabète II .....	14
I.2.3.2 Détection des métaux .....	15
I.2.3.3 L'industrie du textile .....	15
I.3 Les mérocyanines.....	15
I.3.1 Généralités sur les mérocyanines.....	15
I.3.2 Mérocyanine de Brooker .....	16
I.3.3 Synthèse des mérocyanines .....	16
I.3.3.1 Synthèse des mérocyanines simples .....	16
I.3.3.2 Synthèse des mérocarbocyanines .....	18
I.3.3.3 Synthèse des polymérocarbocyanines .....	19
I.3.4 Propriétés et applications des mérocyanines .....	19
I.3.4.1 Solvatochromisme .....	19
I.3.4.2 Optique non-linéaire (ONL).....	20
I.3.4.3 Cellules solaires et énergie hydrogène.....	20
<b>Chapitre II : Partie expérimentale.....</b>	<b>21</b>
II.1 Généralité sur la partie expérimentale.....	22
II.1.1 Techniques de caractérisation .....	22
II.1.1.1 Solvants et chromatographie .....	22
II.1.1.2 Point de fusion .....	22
II.1.1.3 La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	22
II.1.1.4 Diffraction des rayons X .....	23
II.1.1.5 Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C .....	24

II.1.1.6 Propriétés thermiques ATG/DSC .....	25
II.2 Synthèse de la rhodanine .....	26
II.2.1 Préparation du dithiocarbamate d'ammonium (DTC) .....	26
II.2.2 Préparation de la rhodanine.....	26
II.2.3 Description des rhodanines .....	27
II.3 Synthèse des mérocyanine .....	29
II.3.1 Mode opératoire général .....	29
II.4.2 Description des mérocyanines .....	30
<b>Chapitre III : Interprétations des résultats .....</b>	<b>32</b>
III.1 Synthèse.....	33
III. 2 Préparation des rhodanines .....	33
III.2.1 Discussion sur le mécanisme réactionnel .....	34
III.2.2 Détermination structurale des rhodanines.....	35
III.2.2.1 Spectroscopie IR.....	35
III.2.2.2 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H.....	35
III.3 Synthèse des mérocyanines 4a (Na) et 4b (Mo).....	37
III.3.1 Discussion du mécanisme réactionnel de la réaction de Knoevenagel.....	38
III.3.2 Détermination structurale des mérocyanines.....	38
III.3.2.1 Spectroscopie IR.....	38
III.3.2.2 Spectroscopie RMN <sup>1</sup> H.....	40
III.3.2.3 Spectroscopie RMN <sup>13</sup> C.....	41
III.4 Mesure photophysiques.....	42
III.5 Stabilité thermique.....	45

III.6 Calcul des propriétés électroniques des mérocyanines 4a et 4b.....	46
Conclusion.....	48
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>49</b>
<b>Références .....</b>	<b>50</b>

## Liste des figures :

**Figure 0-1 :** Structure d'un colorant utilisé dans la thérapie photodynamique (PDT)

Figure 0-2 : Photos présentant la fluorescence bleue et verte de la méduse *Aequorea Victoria*

Figure 0-3 : Visualisation du marquage de sécurité sur un billet

Figure I-4 : Structure générale des colorants cyanines

Figure I-5 : Spectre électromagnétique

Figure I-6 : les différents types de colorant cyanine

Figure I-7 : classification des colorants cyanines

Figure I-8 : Exemple des cyanines commerciales

Figure I-9 : Cerveau d'un embryon de poisson zèbre coloré avec l'Invitrogen® Cy5 avant l'analyse immunohistochimique

Figure I-10: exemples de motifs hétérocycliques utilisés pour synthétiser des colorants cyanines

Figure I-11 : Spectre d'absorption et d'émission

Figure I-12 : Le colorant thiazole orange TO

Figure I-13 : La cryptolépine et ses analogues

Figure I-14 : La structure de MKH-57

Figure I-15 : La structure de rhodanine

Figure I-16 : Epalrestat (inhibiteur de l'aldose reductase)

Figure I-17 : Para-Diméthylaminobenzylidène rhodanine

Figure I-18 : Colorant du textile

Figure I-19 : La formule générale des mérocyanines

Figure I-20 : Spectre d'absorption de la bismérocyanine ( $R= 4\text{-OMeC}_6\text{H}_5$  ;  $n=6$ ) dans cinq solvants organiques de polarités différentes

Figure I-21 : Chromophore d'une mérocyanine

Figure I-22 : Colorant mérocyanine photosensibilisant NK2097

Figure II-23 : Banc de Köfler

Figure II-24 : Spectromètre Nicolet IS50 FT-IR

Figure II-25 : Diffractomètre sur poudre

Figure II-26 : Analyseur thermogravimétrique (ATG)

Figure II-27 : Les trois rhodanines (3a-c)

Figure II-28 : Les deux colorants mérocyanines 4a (Na) et 4b (Mo)

Figure III-29 : Spectre RMN<sup>1</sup>H de la N-méthyl rhodanine (3a)

Figure III-30 : Spectre RMN<sup>1</sup>H de la N-phényl rhodanine (3b)

Figure III-31 : Spectre RMN<sup>13</sup>C de la N-phényl rhodanine (3b)

Figure III-32 : Spectre IR de la mérocyanine 4a (Na)

Figure III-33 : Spectre IR de la mérocyanine 4b (Mo)

Figure III-34 : Spectre RMN<sup>1</sup>H de 4a

Figure III-35 : Spectre RMN<sup>13</sup>C découplé total de 4a

Figure III-36 : Spectre d'absorption du composé 4a (Na)

Figure III-37 : Spectre d'absorption du composé 4b (Mo)

Figure III-38 : Corrélation entre le nombre d'onde et le paramètre de Kamlet et Taft  $\pi^*$  du mérocyanine 4a dans dioxane, acétonitrile, DMF et DMSO

Figure III-39 : Corrélation entre le nombre d'onde et le paramètre de Kamlet et Taft  $\pi^*$  du mérocyanine 4b dans dioxane, acétonitrile, DMF et DMSO

Figure III-40 : Courbes d'ATG et DSC du composé 4a

Figure III-41 : Courbes d'ATG et DSC du composé 4b

Figure III-42 : Optimisations de 4a/4a' et 4b/4b'

## **Liste des schémas :**

Schéma I-1 : Synthèse du premier colorant cyanine « bleu de quinoléine »

Schéma I-2 : Synthèse d'un diméthine cyanine

Schéma I-3 : Diagramme de Jablonski représentant les principaux processus photophysiques mis en jeu après l'absorption d'un photon

Schéma I-4 : La réaction par la méthode du dithiocarbamate

Schéma I-5 : Synthèse de la rhodanine

Schéma I-6 : Les formes limites des mérocyanines

Schéma I-7 : Réaction d'une rhodanine avec un sel de benzothiazolium

Schéma I-8 : Synthèse de mérocyanine simple

Schéma I-9 : Synthèse des bismérocyanines

Schéma I-10 : La synthèse de l'analogue du mérocyanine de Brooker

Schéma I-11 : Synthèse des mérocyanines des coumarines

Schéma I-12 : Synthèse de polymérocyanines

Schéma I-13 : Synthèse d'analogues du MC540

Schéma I-14 : La résonance de mérocyanine de Brooker

Schéma II-15 : Schéma réactionnel de la synthèse de la rhodanine

Schéma II-16 : Schéma général de la synthèse des mérocyanines

Schéma III-17 : Mécanisme réactionnel du DTC

Schéma III-18 : Mécanisme réactionnel de la rhodanine

Schéma III-19 : Schéma général de la synthèse des mérocyanines

Schéma III-20 : Mécanisme plausible proposé pour les mérocyanines

### **Liste des tableaux :**

Tableau III-1 : Caractéristiques physicochimiques des sels DTC (2a-c) et leurs rhodanines (3a-c)

Tableau III-2 : Caractéristiques physiques des mérocyanines

Tableau III-3 : Caractéristiques photophysiques des mérocyanines 4a et 4b dans différents solvants

Tableau III-4 : Calcul des orbitales moléculaires



## Liste des abréviations :

$\pi^*$  : Paramètre de Kamlet et Taft

HOMO : Highest occupied molecular orbital (Orbitale Moléculaire Haute Occupée)

LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital (Basse Vacante= BV)

PM6 : Méthode semi-empirique

nm : Nanomètre

UV : Ultrat violet

A : Absorbance

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire

I : L'intensité de la lumière

l : La longueur

$\lambda$  : Longueur d'onde

c : Concentration

éq : équivalent

t.a : Température ambiante

t (h) : Temps en heure

min : Minute

EtOH : Ethanol

NEt<sub>3</sub> : Triéthylamine

Py : Pyridine

MeOH : Méthanol

ONL : Optique non linéaire

CCM : Chromatographie sur couche mince

DCM : Dichlorométhane

$\Theta$  : angle d'incidence des rayons X

Å : Angstrom

RMN<sup>1</sup>H : Résonance magnétique du proton

RMN<sup>13</sup>C : Résonance magnétique du carbone 13

IR : Infra rouge

$\delta$ : Déplacement chimique

TMS : Tétraméthylsilane

DMSO-d<sub>6</sub> : Dimethylsulfoxyde deutéré

J : Constante de couplage

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Differential Scanning Calorimetry : calorimétrie différentielle à balayage

CS<sub>2</sub> : Disulfure de carbone

NH<sub>4</sub>OH : l'ammoniaque

Rdt : Rendement

Pf : Point de fusion

R<sub>f</sub> : Rapport frontal

MeCN : Acétonitrile

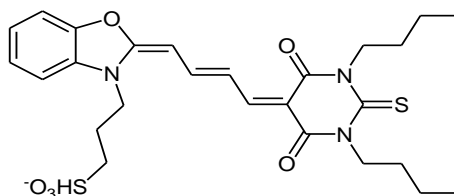
DMF : Diméthylformamide

DMSO : Dimethylsulfoxyde

R : Coefficient de corrélation

## Introduction Générale :

Récemment, les colorants ont trouvé une large gamme d'applications dans toutes les sphères de notre vie quotidienne. Ils ont été utilisés comme matériaux luminescents pour étiquetage [1-4], sondes fluorescentes dans le criblage biomédical techniques [5-7], sondes de fluorescence en imagerie biologique [8-9], sensibilisateurs dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) [10-12], Agents antitumoraux en thérapie photodynamique (PDT) [13-15] (**Figure 0-1**) , et pleins d'autres.



**Figure 0-1 :** Structure d'un colorant utilisé dans la thérapie photodynamique (PDT)

En plus de l'utilisation de la fluorescence dans le domaine complexe tel que la microscopie à fluorescence ou la luminothérapie dynamique, la fluorescence est fréquemment utilisée dans notre vie quotidienne. Parmi les nombreux champs d'applications, on cite quelques exemples :

➤ Applications au quotidien :

Parmi les applications on cite : le gilet jaune que tout conducteur doit avoir dans son véhicule, les marqueurs, les objets en plexiglas (sont des matériaux polymères).

➤ La méduse fluorescente : *Aequorea Victoria*

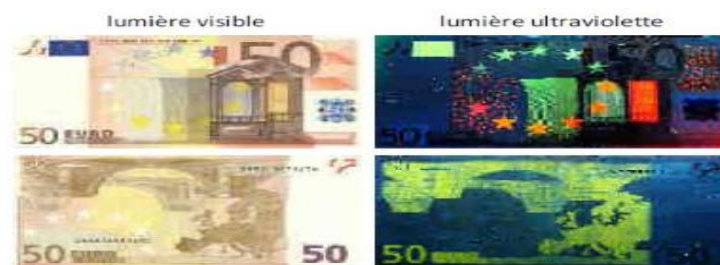
La fluorescence est également utilisée dans les laboratoires des sciences du vivant. Le prix Nobel de chimie 2008 a récompensé la découverte de la GFP « green fluorescent protein », elle connu sous le nom de méduse en cristal en raison de sa transparence. La bioluminescence est due à la réaction de la protéine aequorine avec les ions calcium. La réaction produit une fluorescence bleue à 465 nm. Ensuite, les photons bleus émis peuvent être absorbés par une autre protéine avec un fluorophore GFP [16] (abréviation de green fluorescent protéine).



**Figure 0-2 :** Photos présentant la fluorescence bleue et verte de la méduse *Aequorea Victoria*

➤ Le marquage des billets de banque :

La fluorescence a aussi joué un rôle important dans la marque de sécurité des billets de banque on utilisant d'encre qui contient des cations de terres rares. La fluorescence peut être provoquée par une lampe UV, la **Figure 0-3** montre l'exposition des billets à la lumière ultraviolette, ils émettent des couleurs selon la nature des cations sur les billets.



**Figure 0-3 :** Visualisation du marquage de sécurité sur un billet

Vu ces nombreuses applications potentielles des cyanines dans différents domaines, nous nous sommes intéressées à la synthèse de nouvelles molécules comportant le cycle rhodanine. Il est question de concevoir des colorants mérocyanines thermiquement stables qui appartiennent à la famille des cyanines. Les produits obtenus sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN proton et carbone 13.

De plus, la méthode de décalage solvatochromique sur ces colorants cyanines a été étudiée dans différents solvants de polarités variables afin et de les corrélés au paramètre de polarité ( $\pi^*$ ) de Kamlett et Taft. Une étude théorique par PM6 nous a permis de calculer les énergies de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) ainsi que les descripteurs chimiques quantiques nécessaires pour prédire la stabilité et la réactivité d'une molécule.

Notre mémoire s'articule autour de trois chapitres

- Chapitre I : Le premier chapitre sera consacré à un rappel sur les cyanines et leurs précurseurs rhodanines
- Chapitre 2 : Le second chapitre sera dédié à la partie expérimentale qui concernera la synthèse et les caractérisations spectroscopiques
- Chapitre 3 : Le dernier chapitre portera sur une étude photophysique des mérocyanines, suivi d'une modeste étude théorique par la méthode semi-empirique PM6. Nous interpréterons les résultats obtenus

Et nous finirons par une conclusion.

Chapitre I :

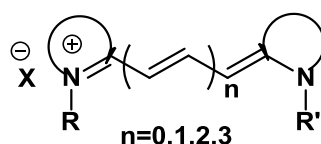
**Rappel bibliographique sur les  
cyanines et leurs précurseurs  
rhodanines**

## I.1 Les colorants cyanines

### I.1.1 Généralités sur les cyanines :

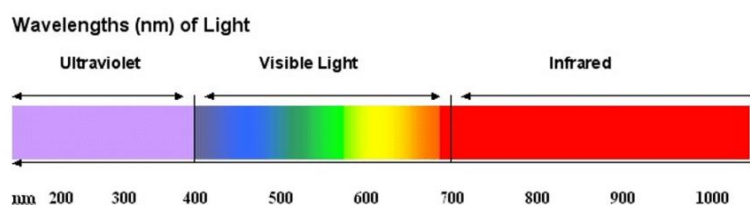
Le nom « cyanine » vient du mot « cyan », une nuance entre le bleu et le vert et vient du mot grec « kyanous » qui signifie bleu foncé, ont été découverts il y a plus de 150 ans et restent l'une des classes de colorants organiques les plus utilisées.

Les colorants cyanines sont une classe de colorants contenant un pont polyène attaché à des fragments azacycles dont l'un comportant un azote quaternaire et l'autre un azote N tertiaire, de telle manière qu'on observe un phénomène de résonance remarquable entre ces deux centres azotés. La structure générale des colorants est illustrée dans la **Figure I-4**.



**Figure I-4:** Structure générale des colorants cyanines

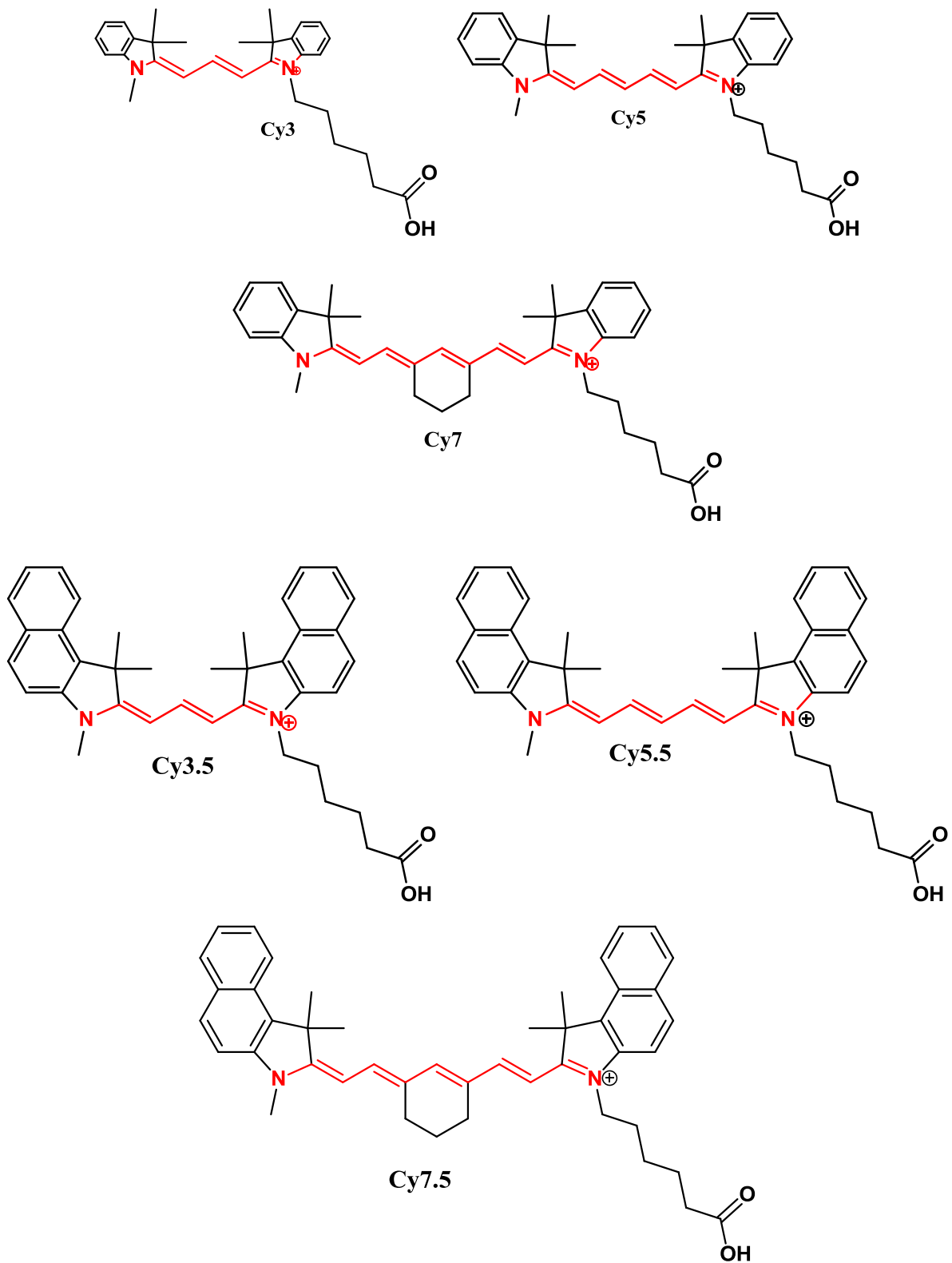
Plus la conjugaison des doubles liaisons s'accroît le long du chaîne polyène, plus le système conjugué s'élargit de telle sorte que l'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$  augmente. Conséquence, il se produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde d'environ de 100 nm. Ainsi, ces composés peuvent donner une absorption et une fluorescence dans le spectre électromagnétique allant du visible à l'infrarouge (**Figure I-5**).



**Figure I-5:** Spectre électromagnétique [17]

La forte absorption de la lumière à différentes longueurs d'onde entraîne une coloration vive des solutions de molécules de cyanine. Plus l'absorption est forte, plus l'influence de la molécule sera importante pour des applications dans diverses études de recherche [18-20].

Le nom du colorant devient spécifique à chaque composé à partir de la longueur de la chaîne entre les deux atomes d'azote, et des groupes méthyles impliqués. Si un seul groupe est présent dans la chaîne, le colorant est appelé cyanine monométhine. Les colorants avec 2, 3, 5 et 7 groupes méthines sont appelés diméthine, triméthine, pentaméthine et heptaméthine cyanine [21] (**Figure I-6**).



**Figure I-6:** les différents types de colorants cyanines

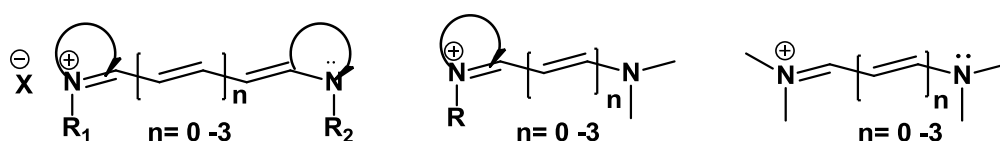
Grace au système push-pull, ces molécules couvrent la plus grande gamme spectrale de 430 nm jusqu'au 1100 nm que toute autre classe de système de teinture.

### I.1.2 Classification des colorants cyanines :

Les colorants cyanines peuvent être classés structurellement en fonction de la nature des groupes terminaux.

- 1) Les Cyanines à chaîne fermée ont deux hétérocycles à l'extrémité de la chaîne méthine
- 2) Les Hémicyanines ont une chaîne polyène avec un fragment hétérocyclique et le deuxième fragment non hétérocyclique, dont la chaîne méthéniques est courte ( $n=0-3$ ). Les Streptocyanines sont des molécules qui possèdent deux centres terminaux non hétérocycliques, dont la longueur du pont est courte ( $n=0-3$ ).
- 3) Les Mérocyanines ont un groupe amino et un groupe carbonyle comme groupes terminaux.

Les trois classes de colorants cyanines sont présentées dans la **Figure I-7** :

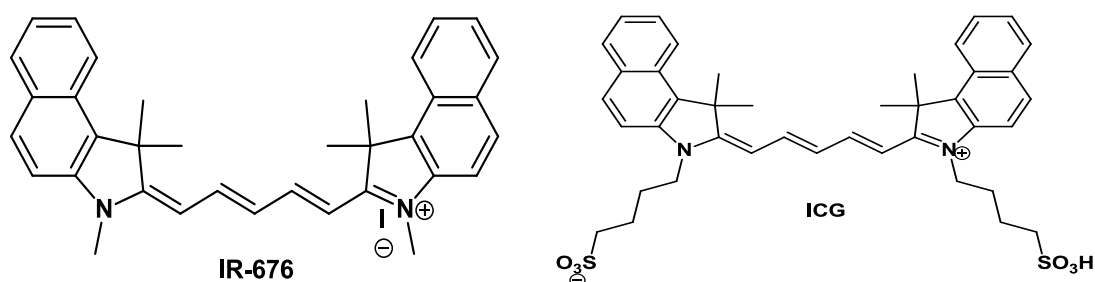


**Figure I-7** : Classification des cyanines

Les cyanines sont de nouveau en plein essor cela est dû à la multiplicité des utilisations et des applications de ces colorants dans le domaine biomédical. Des travaux ont montré le potentiel des cyanines en tant que détecteur des acides nucléiques, des protéines, des marqueurs des biomolécules dans la technologie laser, marqueurs fluorescents sélectifs de récepteur cellulaires et comme sondes fluorescentes pour la détection in vivo (sélectivité pour  $Zn^{2+}$ , NO...). [22-26].

### I.1.3 Exemples de molécules cyanines :

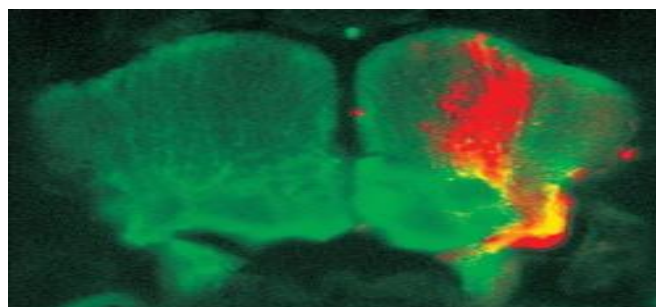
La **Figure I-8** présente deux exemples de cyanines commerciales couramment utilisées pour l'imagerie biologique : l'IR-676, et l'ICG (indocyanine green) qui a reçu l'approbation de la Food and Drug Administration pour l'utilisation sur des sujets humains [27]. En plus, ce composé est couramment utilisé en tant que référence de fluorescence dans le proche IR [28].



**Figure I-8** : Exemple des cyanines commerciales [29]

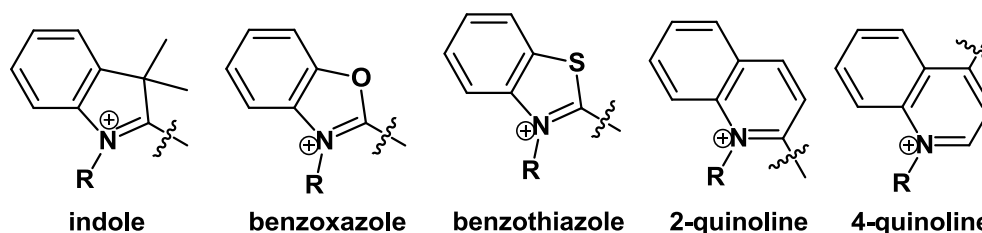


Il existe d'autres colorants tels que l'Invitrogen® Cy5 qui est un colorant fluorescent brillant, Il absorbe dans le rouge lointain avec une excitation parfaitement adaptée de 633 nm ou 647 nm. Le fluorophore Cy5 est utilisé pour le traçage des cellules neuronales (**Figure I-9**), pour la détection des protéines et des acides nucléiques.



**Figure I-9** : Cerveau d'un embryon de poisson zèbre coloré avec l'Invitrogen® Cy5 avant l'analyse immunohistochimique.

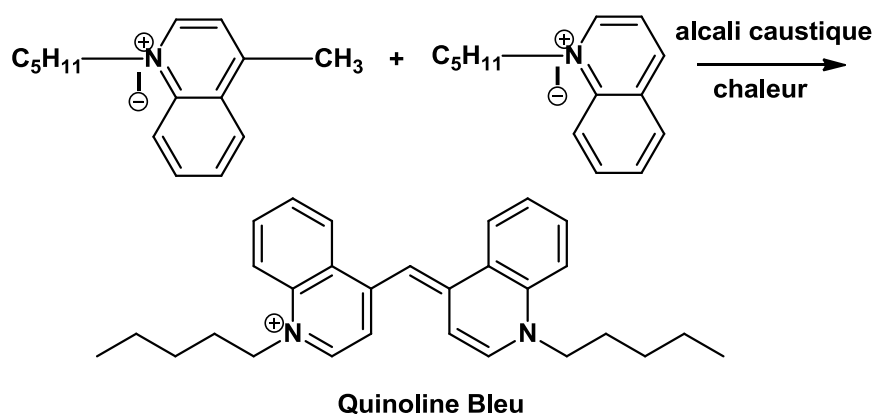
Les molécules hétéroaromatiques telles que l'indole, le benzoxazole, le benzothiazole et la quinoline sont généralement utilisés comme groupes terminaux et chaque atome d'azote est une partie indépendante des groupements hétérocycliques. Une variété de groupes hétérocycliques couramment utilisés est illustrée à la **Figure I-10**.



**Figure I-10** : Exemples de motifs hétérocycliques utilisés pour synthétiser des colorants cyanines

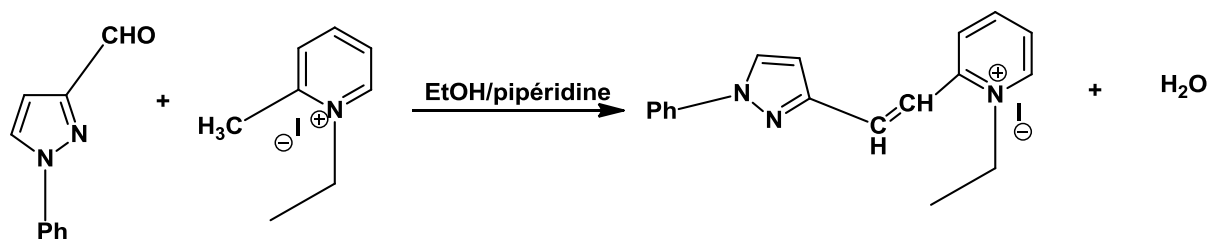
#### **I.1.4 Synthèse des cyanines :**

Charles Hanson Greville Williams a synthétisé le premier colorant cyanine en 1856 [30-31]. Williams a obtenu la quinoléine par distillation de cinchonine et a chauffé le distillat avec de l'iodure d'amyle et un excès d'ammoniac, ce qui a donné lieu à "une magnifique couleur bleue" appelée Quinoline Blue.



**Schéma I-1:** Synthèse du premier colorant cyanine « bleu de quinoléine »

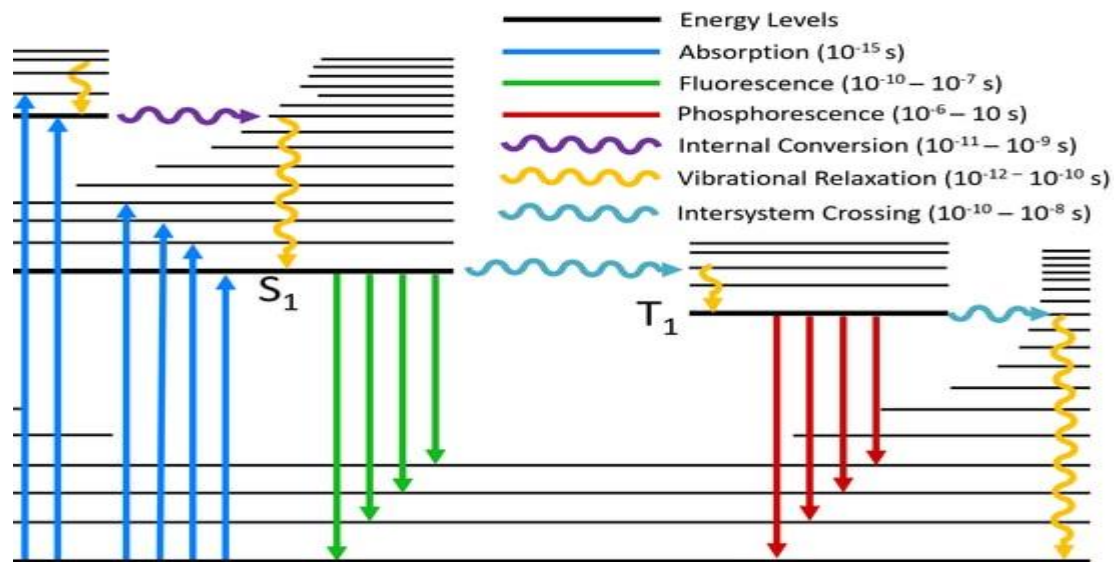
Les colorants cyanines sont généralement préparés par des réactions de condensation de sels quaternaires de certains composés hétérocycliques contenant un groupe méthyle actif avec des composants actifs appropriés. La synthèse est généralement réalisée dans un solvant et en présence de catalyseurs basiques, tels que la pipéridine, la pyridine et la triéthylamine. La synthèse des colorants cyanines doit être stable à la lumière, à la chaleur, à l'oxygène et à l'ozone, ce qui est important d'un point de vue pratique [32-34].



**Schéma I-2 :** synthèse d'un diméthine cyanine

### **I.1.5 Propriétés photophysiques des colorants : [35-37]**

Le système push-pull présent dans les colorants lui confère des propriétés photophysiques très importantes, parmi eux on a la propriété d'absorber des radiations lumineuses et de transformer l'excitation électronique ainsi obtenue en d'autres formes d'énergie. Un système conjugué est caractérisé par plusieurs états électroniques singulets : niveau électronique fondamentale  $S_0$ , premier niveau excité  $S_1, \dots, n$  ème niveau excité  $S_n$ , et des états électroniques triplets ( $T_1 \dots T_n$ ). Chaque niveau électronique est subdivisé en niveaux vibrationnels, eux-mêmes divisés en niveaux rotationnels [38]. Le **Schéma I-3** illustre le diagramme de Jablonski qui permet la visualisation de l'ensemble des processus possibles lors de l'excitation d'une molécule isolée.



**Schéma I-3:** Diagramme de Jablonski représentant les principaux processus photophysiques mis en jeu après l'absorption d'un photon

#### I.1.5.1 La spectroscopie d'absorption :

##### La loi de Beer-Lambert :

La spectroscopie d'absorption est une technique très utilisée aux laboratoires physico-chimiques, au cours de laquelle l'échantillon est éclairé par des rayons électromagnétiques de différentes longueurs d'onde dans les domaines de l'ultraviolet UV et du visible. Pour une longueur d'onde donnée, l'efficacité d'absorption est définie comme

$$A(\lambda) = \log(I_0/I)$$

D'où :  $A(\lambda)$  : est l'absorbance,  $I$  et  $I_0$  sont les intensités de la lumière

En terme mathématiques, la loi de Beer-Lambert donne :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \times l \times c$$

$\varepsilon(\lambda)$ : est le coefficient d'absorption molaire exprimé en  $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

$l$  : est la longueur de la cuve en cm.

$c$ : est la concentration de l'échantillon en  $\text{mol.l}^{-1}$

### I.1.5.2 La spectroscopie de fluorescence :

La fluorescence est le phénomène d'émission de la lumière, elle est caractérisée par l'émission de photons qui se produit lors des transitions électroniques d'une molécule entre un état excité singulet vers l'état fondamental singulet (relaxation) [39]. Elle permet d'identifier la longueur d'onde maximale d'émission, le rendement quantique de fluorescence, le temps de vie de l'état excité ou encore le déplacement de Stokes.

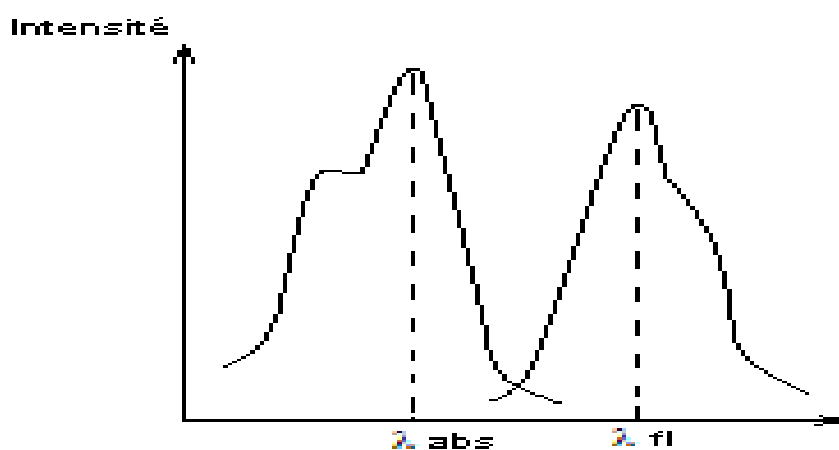
### I.1.6 Propriétés photophysiques :

#### I.1.6.1 Absorption :

La structure particulière des cyanines lui permet d'avoir des propriétés d'absorption très importantes cela veut dire que plus l'hétérocycle est riche en électrons ; plus l'absorption de la lumière augmente.

#### I.1.6.2 Fluorescence :

Les fluorophores cyanines existent sous deux formes : forme neutre et forme zwitterionique. Par conséquent le phénomène de résonance observé entre les deux azacycles les rend très fluorescents. Les spectres ont presque tous la même forme.

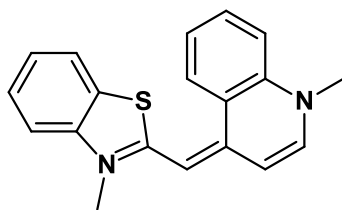


$\lambda_{abs}$  pic d'absorption

$\lambda_{fl}$  pic de l'émission de fluorescence

**Figure I-11 :** Spectre d'absorption et d'émission

La **Figure I-12** illustre le colorant thiazole orange (TO) qui a suscité une grande attention des chercheurs en raison de son faible signal de fond de fluorescence et de sa remarquable réponse de fluorescence [40].



longueur d'onde d'absorption= 501nm  
longueur d'onde d'émission= 525 nm

Figure I-12 : le colorant thiazole orange TO

### I.1.7 Application et Propriétés biologiques :

Compte –tenu de l'importance de cette famille de colorant, les cyanines ont suscité l'intérêt des plusieurs chercheurs scientifiques dans le domaine pharmaceutique, thérapeutique, l'industriel...etc.

#### I.1.7.1 Applications des cyanines :

Les cyanines ont été utilisé pour augmenter la plage de sensibilité pour des émulsions photographiques, augmenter le nombre de longueur d'onde, pour stocker des données dans des supports comme CD-R et DVD-R, pour la teinture des fibres textiles.

#### I.1.7.2 Propriétés biologiques :

##### I.1.7.2.a Activité Anti tumorales et anti malaria :

Des travaux ont montré que la cryptolépine et ses analogues sont utilisés en médecine traditionnelle comme des agents potentiels en décoction pour lutter contre la malaria et le cancer et bien d'autres maladies [41].

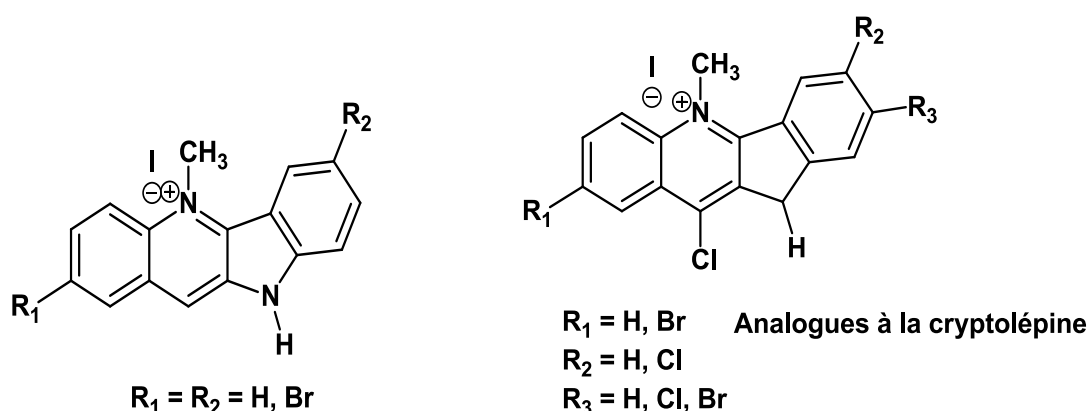
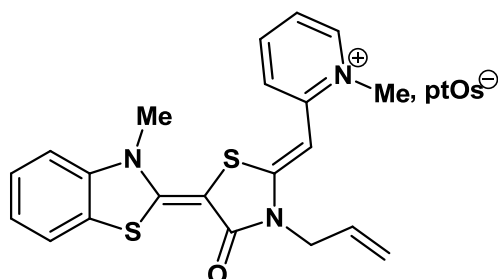


Figure I-13: La Cryptolépine et ses analogues

### I.1.7.2.b Activité antipaludéenne :

En plus de leur activité anti tumorale et anti malaria, les cyanines présentent une activité antipaludéenne. Le MKTH-57 présente une activité antipaludéenne nettement meilleure que la chloroquine et avec une faible toxicité.



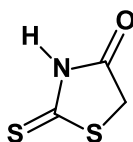
**Figure I-14:** La structure de MKH-57

Dans le but de renforcer l'effet biologique, thérapeutique et élargir le champ d'application de ces colorants, les chercheurs organiciens ont pensé de greffés la rhodanine au composés cyanines pour enrichir le domaine d'application intéressantes [42].

## I.2 La rhodanine

### I.2.1 Définition de la rhodanine :

De nombreuses recherches scientifiques ont été intéressées au thiazolidinones. La rhodanine est la molécule qui appartient à la famille des xanthènes, elle représente un groupe de colorant largement utilisés dans divers applications comme l'étude de l'eau (détermination de débit, direction d'écoulement), les lasers à colorants et bien d'autres dans le domaine biologique.



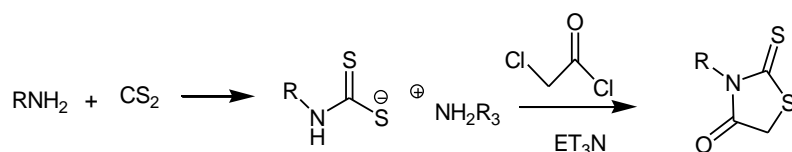
**Figure I-15:** Structure de la rhodanine

Le développement de nouveaux systèmes catalytiques dans les études futures offrira sans aucun doute de nouvelles opportunités pour la synthèse multicomposante de structures de rhodanine [42].

### I.2.2 Synthèse de la rhodanine:

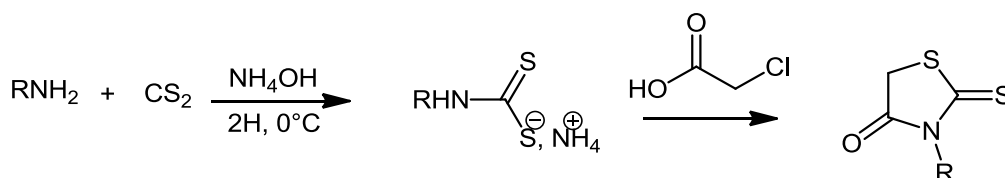
D'une manière générale, la synthèse classique de la rhodanine est réalisée à partir de la réaction de cyclo-condensation [43-44]. Une grande variante des dérivés acides  $\alpha$ -halogénocarboxyliques, d'acides

maleiques, d'acides aroylacriliques, ont été utilisés comme synthons diélectrophiliques dans les réactions sur les nucléophiles azotés et soufrés. La littérature [45] a appliqué la méthode du dithiocarbamate pour la synthèse de la rhodanine, en utilisant le chlorure de chloroacétyl **Schéma I-4**



**Schéma I-4** : La réaction par la méthode du dithiocarbamate

D'autres rhodanines ont été préparées par cyclocondensation selon une méthode décrite par SINGH et BROWN [44-45] à partir de l'acide chloroacétique et des sels de dithiocarbamates préalablement préparé à partir de disulfure de carbone et une amine primaire. Ces composés sont obtenus avec de bons rendements (**Schéma I-5**). La rhodanine (R = H) quand elle est commerciale, elle peut être synthétisée au laboratoire avec un modeste rendement



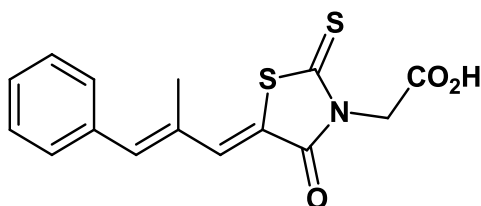
**Schéma I-5** : Synthèse de la rhodanine

### **I.2.3 Propriétés biologiques :**

Les précieuses activités biologiques affichées par de nombreuses molécules à base de rhodamine en font des cibles synthétiques intéressantes. Le pharmacophore dans le composé cible est la fraction rhodamine, qui a été signalée comme ayant diverses activités pharmacologiques, antibactériennes, antiparasitaires, anticancéreuses, antivirale, antifongique et anti-inflammatoire tels que :

#### **I.2.3.1 Traitement de la complication du diabète II :**

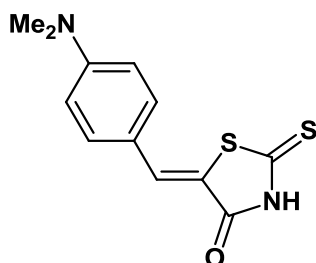
La rhodanine joue un rôle important dans le traitement liée au diabète types 2 comme Epalrestat [46]



**Figure I-16** : Epalrestat (inhibiteur de l'aldose reductase)

### I.2.3.2 Détection des métaux :

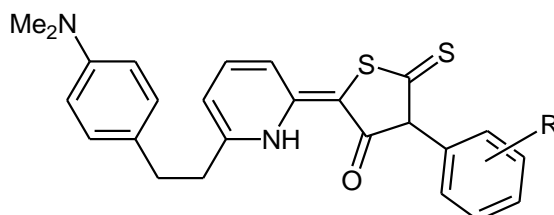
La rhodamine est utilisée en chimie analytique comme réactif chimique pour précipiter des métaux tels que l'argent, le mercure et le platine. Cependant, son application en photométrie est encore très limitée en raison de sa faible solubilité et sensibilité. La p-diméthylaminobenzylidène rhodamine est actuellement la plus utilisée pour la détection de l'or [47]. Améliorer la sensibilité et la sélectivité de la rhodamine aux métaux. Les auteurs ont mesuré avec succès par spectrophotométrie des traces d'or contenues dans des échantillons géologiques [48].



**Figure I-17 :** Para-Diméthylaminobenzylidène rhodamine

### I.2.3.3 L'industrie du textile :

Les dérivés de la rhodamine sont très utilisés comme agents colorants des fibres des polyacryliques, polyester et cotons [49]



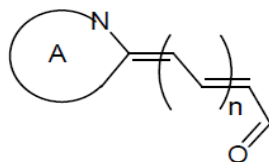
**Figure I-18 :** Colorant du textile

## **I.3 Les mérocyanines**

### **I.3.1 Généralités sur les mérocyanines :**

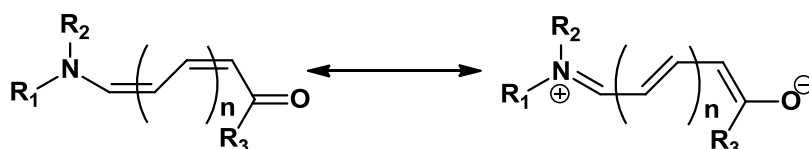
Les mérocyanines sont des colorants polyméthiniques neutres asymétriques composés de deux fragments, un donneur d'azote et un accepteur d'oxygène, reliés par une chaîne éthylène ou une chaîne polyéthylène. Le transfert de charge du donneur à l'accepteur à travers la chaîne polyénique donne lieu à la coloration très forte qui dépend à la fois de la longueur de la chaîne et de la nature des groupes terminaux qui appartiennent généralement à des carbonyles ou des hétérocycles





**Figure I-19:** La formule générale des mérocyanines

Le nom "merocyanine" est dérivé du mot grec "mero" qui signifie « partie ». La mérocyanine ne possède pas le second fragment d'hétérocycle, ce qui explique l'origine de son nom



**Schéma I-6:** Les formes limites des mérocyanines

### **I.3.2 Mérocyanine de Brooker :**

En 1950, La recherche d'agents photosensibilisants pour développer des photographies en couleur a conduit à la synthèse du colorant de Brooker l'iodure de 4-[2-(4-hydroxyphényl)éthényl]-1-méthylpyridinium.[48] La voie de synthèse pour obtenir ce colorant nécessitant l'activation du composant hétérocyclique avec un halogénure d'alkyle pour obtenir le sel d'amine quaternaire.[50-52]

Ce composé méthylène actif subit ensuite une condensation avec un composant donneur d'aldéhyde via un mécanisme de Knoevenegel en présence d'une base organique dans un solvant alcoolique pour donner le colorant souhaité [48,51].

La famille de colorants présentée ici présente un cadre structural similaire, ce qui explique la comparaison directe avec le colorant de Brooker.

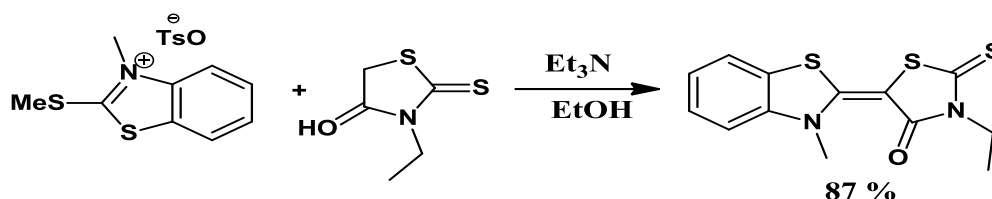
### **I.3.3 Synthèse des mérocyanines :**

La synthèse des merocyanines varie en fonction de la longueur du pont. On peut distinguer trois groupes de mérocyanines, à savoir mérocyanines simples (n=0) et mérocarbocyanines (n=1), polymérocarbocyanines (n>1). Il existe des méthodes de synthèse spécifiques appliquées à chaque groupe de composés, ainsi que des méthodes communes.

#### **I.3.3.1 Synthèse des mérocyanines simples :**

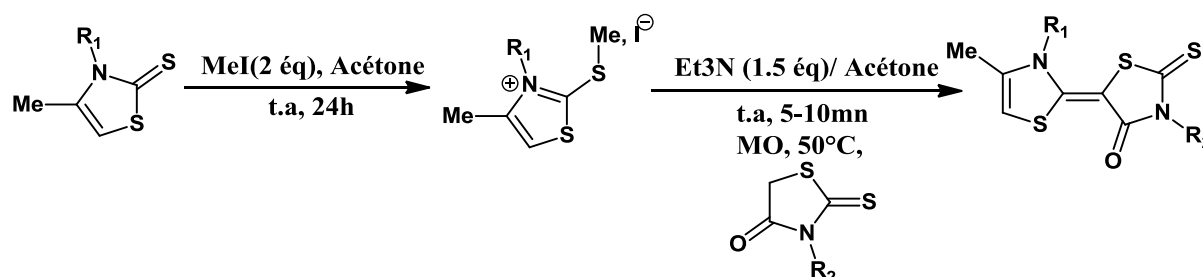
Les mérocyanines les plus simples sont préparées généralement et aisément par une réaction de condensation entre un azacycle et un méthylène actif, en présence d'une base. Ainsi, la condensation

de l'acide 2-(méthylmercapto) benzothiazole avec la N-éthyl rhodanine dans l'acétonitrile en présence d'une base, triéthylamine a permis d'obtenir des mérocyanines précurseurs des rhodacyanines avec un bon rendement de 87% [52] (Schéma I-7).



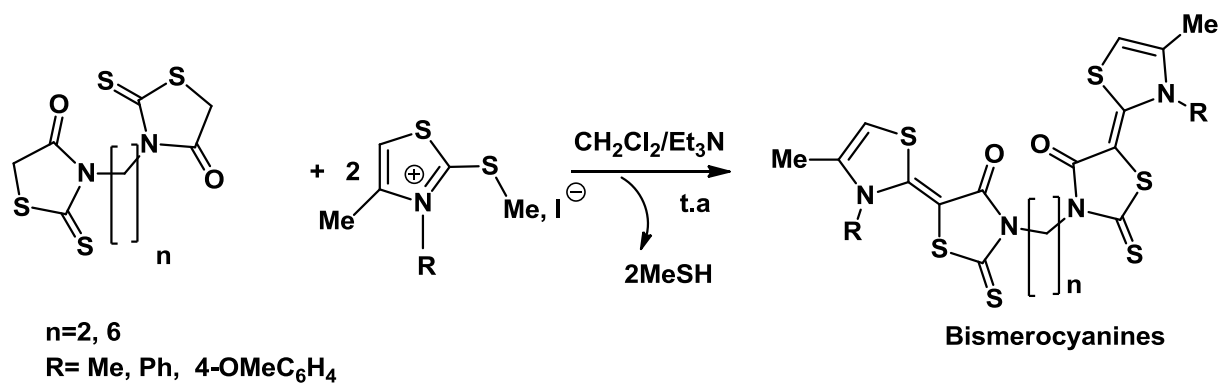
**Schéma I-7:** Réaction d'une rhodanine avec un sel de benzothiazolium

En 2007, des auteurs ont synthétisés d'autres types de mérocyanines à partir des sels thiazoliniums selon deux méthodes de chauffage classique et micro-ondes [37].

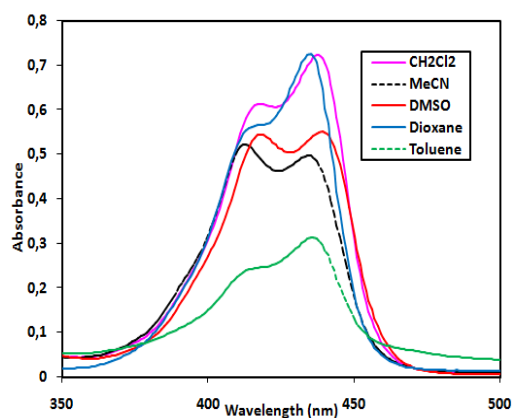


**Schéma I-8 :** Synthèse de mérocyanine simple

Plus récemment ces mêmes auteurs ont synthétisé des bis mérocyanines symétriques thermiquement stables. Une étude du phénomène solvatochromique soutenue par un calcul théorique d'optimisation de ces bismérocyanines symétriques obtenus a été également abordée. [52].

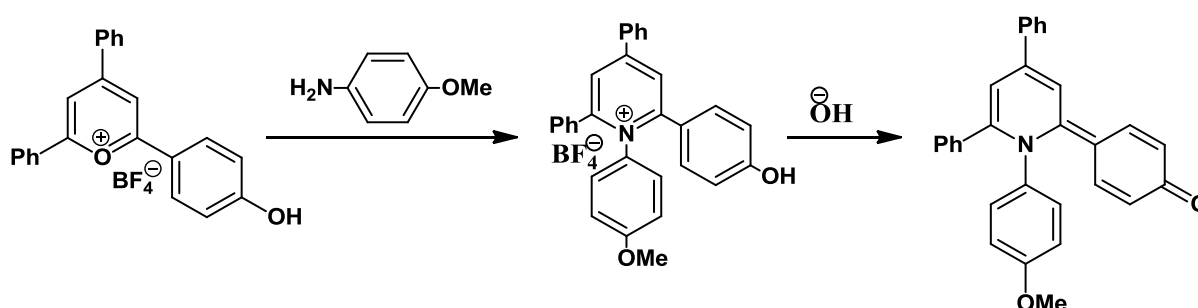


**Schéma I-9 :** Synthèse des bismérocyanines



**Figure I-20:** Spectre d'absorption de la bismérocyanine (R= 4-OMeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ; n=6) dans cinq solvants organiques de polarités différentes

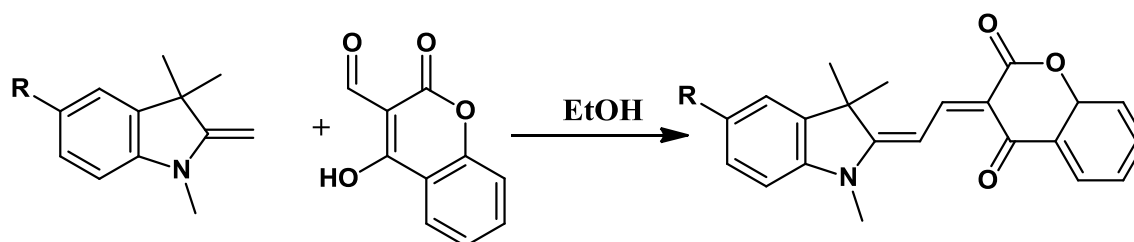
Il est intéressant de citer la synthèse de l'analogue de la mérocyanine de Brooker. Elle est employée pour la préparation des colorants célèbres d'indigo qui ont été fortement évalués depuis les époques antiques [53].



**Schéma I-10 :** La synthèse de l'analogue du mérocyanine de Brooker

### I.3.3.2 Synthèse des mérocarbocyanines :

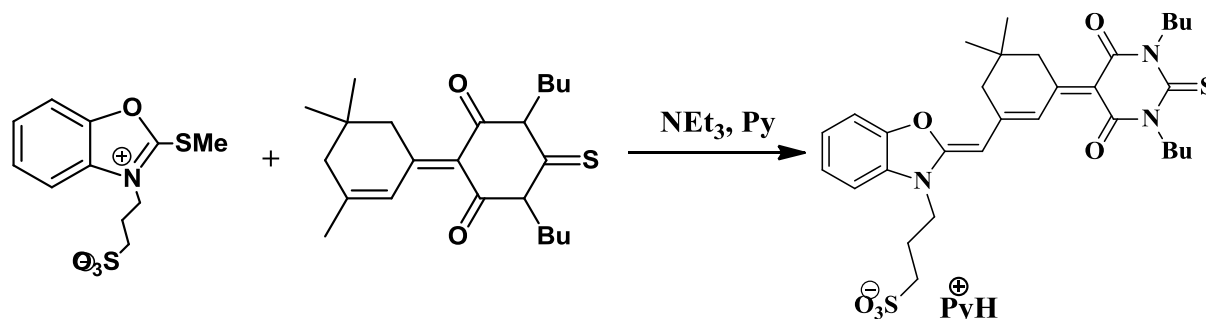
La réaction classique pour la synthèse de ces colorants est une réaction des énamines hétérocycliques ou de leurs sels correspondants avec des hydroxibenzaldéhydes ou leurs analogues hétérocycliques [54].



**Schéma I-11:** Synthèse des mérocarbocyanines des coumarines

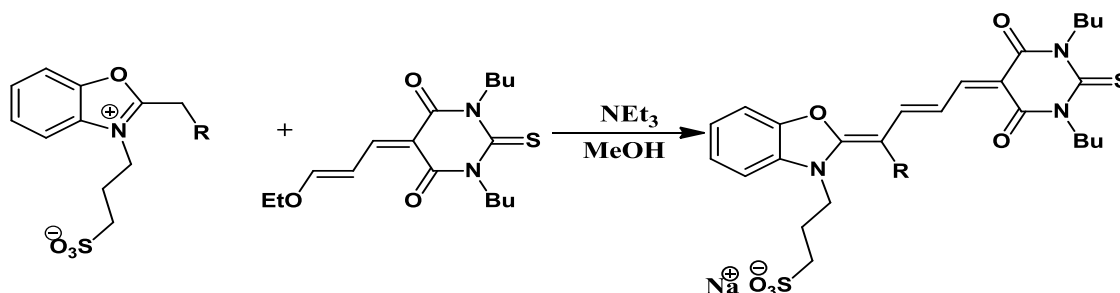
### I.3.3.3 Synthèse des polymérocyanines :

La même méthodologie utilisée pour synthétiser des mérocyanines simples s'est avérée utile pour la préparation de leurs analogues possédant des chaînes méthiniques longues. La réaction de 2-méthylmercapto-benzoxazole avec le dérivé d'acide thiobarbiturique dans la pyridine donne du mérodicarbocyanine avec un rendement de 53% [55].



**Schéma I-12:** Synthèse de polymérocyanines

L'importance du mérocyanine MC-540 en chimie médicinale a conduit les chercheurs à synthétiser des analogues avec des rendements de 14 à 25% [55] suivant le **Schéma I-13**

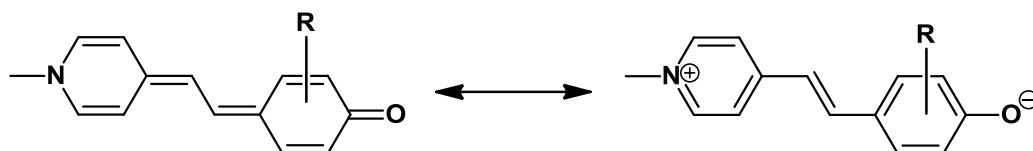


**Schéma I-13 :** Synthèse d'analogues du MC540.

## I.3.4 Propriétés et applications des Mérocyanines :

### I.3.4.1 Solvatochromisme :

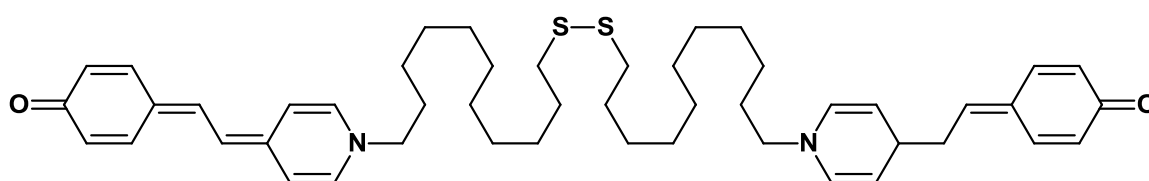
Le terme solvatochromisme est utilisé pour décrire le changement prononcé de position (et parfois d'intensité) d'une bande d'absorption UV/Vis, accompagnant un changement de polarité du milieu. Un déplacement hypsochrome (ou bleu), avec une polarité croissante du solvant, est généralement appelé solvatochromisme négatif. En revanche, l'augmentation de la longueur d'onde en fonction de l'augmentation de la polarité du solvant est appelée solvatochromisme positif. Parmi eux on trouve la mérocyanine de Brooker et ses analogues qui présentent un intérêt particulier [56-57].



**Schéma I-14:** La résonance de mérocyanine de Brooker

#### I.3.4.2 Optique non-linéaire (ONL)

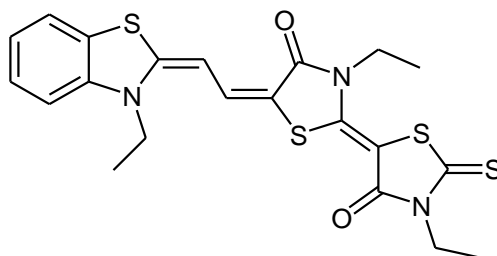
Dans la recherche des chromophores organiques optiquement non linéaires et des matériaux photo réfractifs [58-59], beaucoup de recherches sont effectuées sur les conditions moléculaires pour optimiser des non-linéarités optiques par différents composés organiques [60 ,61]. Les mérocyanines possèdent des propriétés de NLO dans la matrice des cristaux de polymère.



**Figure I-21:** Chromophore d'une mérocyanine

#### I.3.4.3 Cellules solaires et énergie hydrogène :

Takahashi et al, ont rapporté que lorsque le colorant mérocyanine photosensibilisant NK2097 (**Figure I-22**) était mélangé à du poly (3-hexylthiophène-2,5-diyl) (P<sub>3</sub>HT) régiorégulier, les performances de la cellule solaire TiO<sub>2</sub>/P<sub>3</sub>HT étaient remarquablement améliorées, avec un rendement de conversion énergétique de 0,85 % sous l'éclairage d'une lumière solaire simulée d'une intensité de 100 mW/cm<sup>2</sup> [62].



**Figure I-22:** colorant mérocyanine photosensibilisant NK2097

**Chapitre II :**

**Partie expérimentale**

## **II.1 Généralité sur la partie expérimentale :**

### **II.1.1 Techniques de caractérisation :**

#### **II.1.1.1 Solvants et chromatographie :**

Tous les solvants utilisés lors des synthèses sont de qualités commerciales (Aldrich). La chromatographie sur couche mince (CCM) a été réalisée sur des plaques de gel de silice 60F 250 d'épaisseur 0.2 mm supporté sur aluminium. L'éluant et le solvant utiliser est le dichlorométhane (DCM). Les plaques de CCM sont révélées dans un bain de sable iodé.

#### **II.1.1.2 Point de fusion :**

Les températures de fusion ont été mesurées à l'aide d'un **banc de Köfler** et n'ont pas été corrigés.



**Figure II-23** : Banc de Köfler

#### **II.1.1.3 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Les spectres IR des deux composés mérocyanines Na et Mo ont été enregistrés à l'état solide à l'aide d'un spectromètre **Nicolet IS50 FT-IR**. Il est doté d'accessoires spécialement conçus et d'un logiciel intégré, ce qui en fait une station de travail d'analyse des matériaux tout-en-un. Les échantillons Na et Mo ont été analysé en mode transmission, une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  et avec 100 scans de 648 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II-24** : Spectromètre Nicolet IS50 FT-IR

#### II.1.1.4 Diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique de la matière. Son principe repose sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X dirigé sur l'échantillon avec un angle  $\Theta$ , interagit avec la matière. Lorsque la loi de Bragg est vérifiée pour un plan cristallin  $\{hkl\}$  donné (équation II.2), il y a diffraction des photons X, qui sont collectés par le détecteur positionné selon un angle  $\Theta$  et les résultats apparaissent sous forme d'une succession de pics, le diffractogramme  $I=f(\Theta)$ . Chaque pic correspondant à une famille de plans cristallins.

$$2.d.\sin\Theta = n\lambda$$

Avec :

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X

$d$  : distance inter réticulaire

$\Theta$  : angle d'incidence des rayons X

$n$  : entier

L'essai de diffraction des rayons X a été réalisé grâce à une machine équipée d'une anode de cuivre ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) avec un pas de 0,02. La puissance utilisée est 40 kV et l'intensité est 40 mA.

L'analyse de diffraction par rayons X a été faite dans un diffractomètre afin de mesurer les intensités diffractées par un monocristal au centre de recherche et de développement de Sonatrach à BOUMERDES.





**Figure II-25** : Diffractomètre sur poudre.

#### II.1.1.5 Spectres RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ :

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un spectromètre **Bruker 300 MHz**, au laboratoire de synthèse organique appliquée, Université d'Essenia, Oran.

Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS), utilisé comme référence interne. Les spectres sont enregistrés dans le diméthylsulfoxyde deutéré (DMSO- $d_6$ ). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en hertz (Hz).

Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire la multiplicité des signaux s : singulet

d : doublet ; dd : doublet de doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet.

#### II.1.1.6 Propriétés thermiques ATG/DSC :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'enregistrer la variation de masse en fonction du cycle de température. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode permettant de déterminer le flux thermique proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée.

Les transformations thermodynamiques sont sous forme de pics dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation.

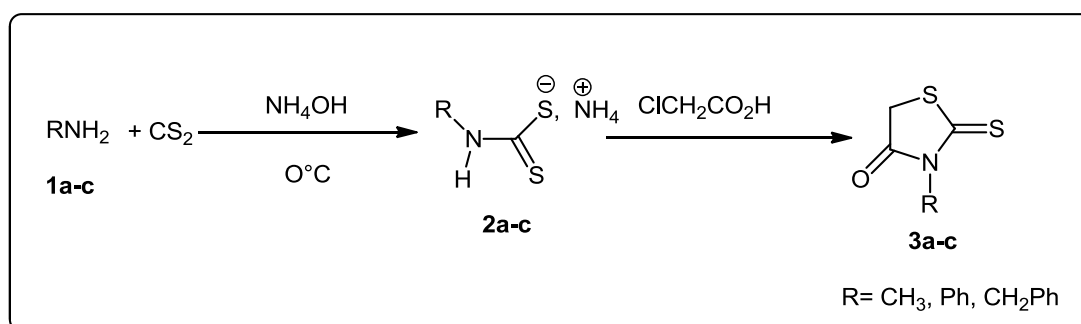
Grâce à sa capacité (ATG20 ml, DSC 5 ml, couplage ATG/DSC3 4 ml) elle permet l'échantillonnage de quantités significatives de matériaux non homogènes et fibreux pour des études de la température ambiante à 1750 °C pour la TG et jusqu'à 800 °C pour la DSC.

L'analyse thermogravimétrique a été déterminée avec un appareil **STA PT 1600** en utilisant des supports en céramique. Les échantillons Na et Mo ont été chauffés de 25°C jusqu'à 450°C avec une vitesse de chauffage 5°C/min sous un flux d'hélium 4.5 dont le débit est 80 ml/min.



**Figure II-26 :** Analyseur thermogravimétrique (ATG)

## II.2 Synthèse de la rhodanine :



**Schéma II-15 :** Schéma réactionnel de la synthèse de la rhodanine

### II.2.1 Préparation du dithiocarbamate d'ammonium (DTC) :

Pour notre synthèse on a suivi le mode opératoire suivant :

La réaction est exothermique donc il est nécessaire de mettre le ballon dans un bain de glace sous une vive agitation. Dans un ballon de 250 ml on introduit 14 ml de CS<sub>2</sub> et 40 ml de NH<sub>4</sub>OH on agite sous la hotte pendant 10 min puis on ajoute goutte à goutte à 0 °C 0,2 mole d'amine primaire sous une vive agitation magnétique. Après 2h d'agitation à température ambiante, le dithiocarbamate 2a-c formé est filtré puis lavé plusieurs fois à l'éther ensuite extrait à l'aide d'une ampoule à décanter s'il s'agit d'un liquide.

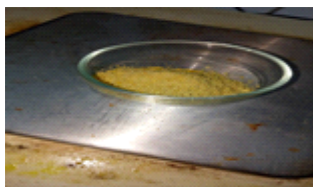
### II.2.2 Préparation de la rhodanine:

Le dithiocarbamate ainsi préparé doit être utilisé rapidement car il est instable, le DTC est dissous dans 300ml d'eau à 0 °C. De l'acide chloroacétique (0.3 mol) est ajouté en deux fois sous agitation magnétique pendant 2h jusqu'à formation d'une pâte. Le pH doit être acide (2-3). Le mélange est ensuite chauffé au bain marie à 60- 70 °C pendant 3h. Des cristaux jaunes précipitent, Après une

deuxième décantation toute une nuit on ajoute 80 ml de MeOH en chauffant sous agitation pendant 30 min, puis on le laisse décanter pendant 2h à l'air libre et on filtre sur papier. La recristallisation est réalisée dans l'éthanol dilué (20%).



(3a)



(3b)

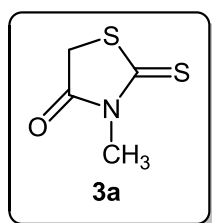


(3c)

**Figure II-27** : Les trois rhodanines synthétiser

### **II.2.3 Description des rhodanines :**

❖ *3-Méthyl-2-thioxothiazolidin-4-one (3a) :*



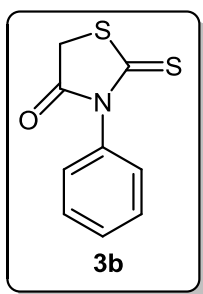
➤ **Caractéristiques physiques :**

- Aspect : Cristaux jaunes
- Rdt : 75 %
- Pf : 71 °C

➤ **Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H** (200MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δppm = 4.03(s, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.38 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>).

➤ **Spectroscopie RMN<sup>13</sup>C** (50MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δppm = 201.1 (C=S); 173.3(C=O); 35.6(CH<sub>2</sub>); 31.2(NCH<sub>3</sub>)

❖ *3-phenyl-2-thioxothiazolidin-4-one (3b)*



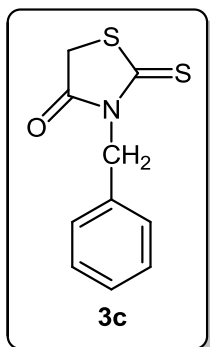
➤ **Caractéristiques physiques :**

- Aspect : Cristaux beiges
- Rdt: 78 %
- Pf: 192 °C

➤ **Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H** (200MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δppm = 7.21 -7.62(m, 5H<sub>ar</sub>); 4.32(s, 2H).

➤ **Spectroscopie RMN<sup>13</sup>C** (50MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δppm = 201.3(C=S) ; 173.5(C=O); 140.0(N-C); 132.2(C=C-N); 12 8.0(C=C); 125.5(C-N); 36.3(CH<sub>2</sub>)

❖ *3-benzyl-2-thioxothiazolidin-4-one(3c):*



➤ **Caractéristiques physiques :**

- Aspect : Cristaux jaune clairs
- Rdt : 70 %
- Pf : 86 °C

➤ **Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H** (200MHz, CDCl<sub>3</sub> /TMS) δppm = 4.50 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5.30 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph); 7.2-7.40 (m, 5H, N-CH<sub>2</sub>- **Ph**).

➤ **Spectroscopie RMN<sup>13</sup>C** (50MHz, CDCl<sub>3</sub> /TMS) δppm = 202.1(C=S); 171.2(C=O); 141.7(C=C); 128.6(N-CH<sub>2</sub>-C=C); 38(CH<sub>2</sub>).

## II.3 Synthèse des mérocyanine :

### II.3.1 Mode opératoire général :

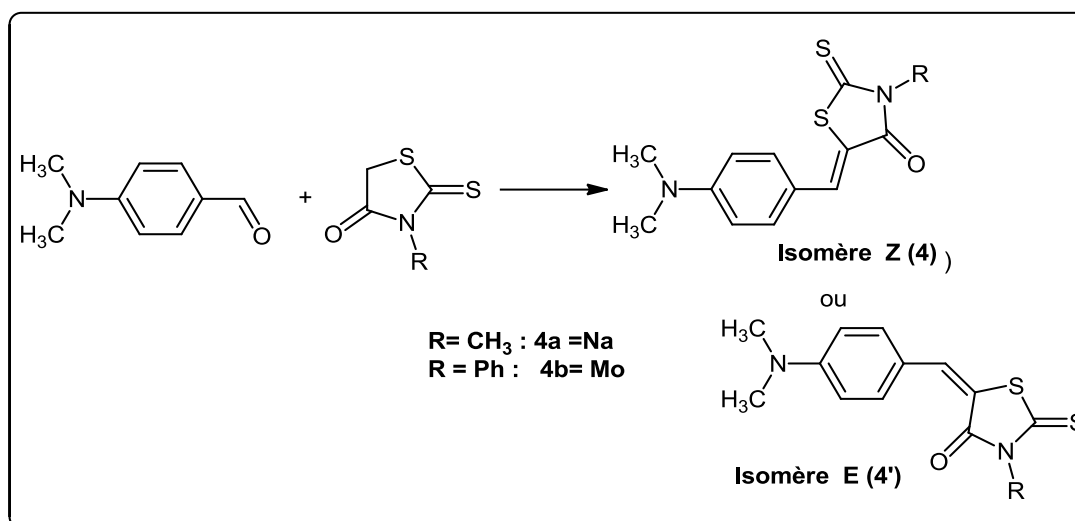


Schéma I-16 : Synthèse des mérocyanines

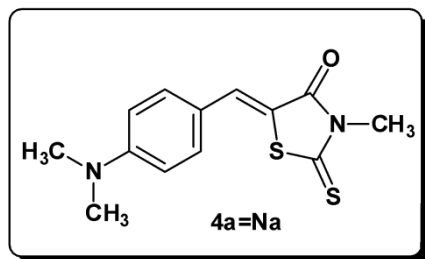
Dans un ballon de 100 ml on introduit successivement 10 mmoles de N, N-diméthyle benzaldéhyde, 1mmoles de rhodanine (3a, 3b), 40 ml d'éthanol sous une agitation magnétique et à température ambiante jusqu'à la dissolution des deux produits puis avec une pipette pasteur on ajoute 2 ml de triéthylamine goutte à goutte. La réaction est suivie par CCM jusqu'à la disparition de la rhodanine et apparition d'une nouvelle tâche. Le produit formé est filtré et recristallisé à chaud.



Figure II-28 : Les deux colorants mérocyanines 4a (Na) et 4 b(Mo)

### II.3.2 Description des mérocyanines :

❖ *(Z)-5-(4-(diméthylamino) benzylidene)-3-méthyle-2-thioxothiazolidine-4-One (Na)*



➤ **Caractéristiques. physiques :**

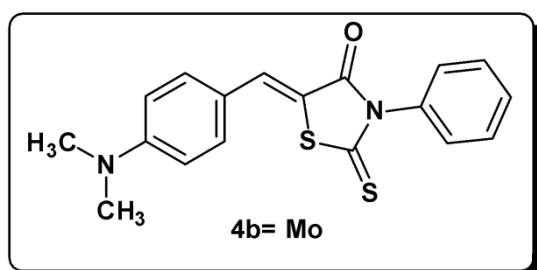
- Aspect : Poudre rouge
- Rdt : 84.08%.
- Pf : 225 C°
- R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) = 0.91

➤ **Spectroscopie IR (KBr) cm<sup>-1</sup> :** 1700 (C=O) ; 1400-1600 (C=C) ; 1280 (C=S) ; 1100 (C-O) ; 800 (C=C<sub>aromatique</sub>).

➤ **Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H** (300MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δppm = en cours

➤ **Spectroscopie RMN<sup>13</sup>C** (75MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS) δppm = en cours

❖ *Z-5-(4-(diméthylamino) benzylidene)-3-méthyle-2-thioxothiazolidine-4-one (MO) :*



➤ **Caractéristiques physiques :**

- Aspect : Poudre orange
- Rdt : 66.17 %
- Pf : 264 °C
- R<sub>f</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) : 0.94

➤ **Spectroscopie IR (KBr) cm<sup>-1</sup> :** 1700 (C=O) ; 1600 (C=C) ; 1230 (C=S) ; 1100 (C-O) ; 800 (C=C<sub>aromatique</sub>).

➤ **Spectroscopie RMN  $^1\text{H}$**  (300MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta\text{ppm} =$  (en cours)

➤ **Spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$**  (75MHz  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta\text{ppm} =$  (en cours)

**Chapitre III :**

**Interprétations des résultats**



### III.1 Synthèse :

Notre travail consiste dans une première étape à préparer les précurseurs des mérocyanines qui sont les rhodanines substituées.

Dans un second temps, nous avons synthétisé des mérocyanines à partir d'un aldéhyde commercial la N, N diméthylbenzaldéhyde avec ces précurseurs diversement substituée. Il s'agit de la N-méthyl rhodanine, la N-phényl rhodanine et la N-benzylrhodanine, en milieu basique et selon la réaction de Knoevenagel.

Une fois purifiées, ces mérocyanines feront l'objet d'une caractérisation spectroscopique IR, RMN proton et carbone 13, et seront confirmées par analyse élémentaire.

### III.2 Préparation des rhodanines :

Nous avons synthétisé les rhodanines 3a-c en deux étapes selon les mécanismes plausibles suivants (Schéma III-17 et Schéma III-18)

La première étape est la formation du sel dithiocarbamate DTC1, DTC2 et DTC3 qu'ils sont obtenus par réaction d'un équivalent d'amine primaire avec un équivalent du disulfure de carbone en milieu basique ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à  $0^\circ\text{C}$ .

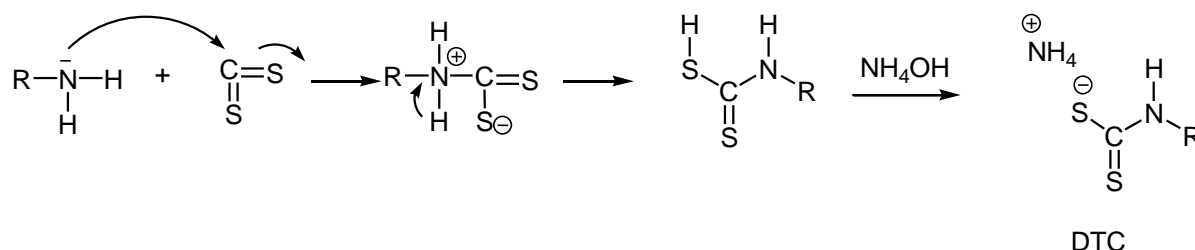


Schéma III-17 : Mécanisme réactionnel du DTC

La deuxième étape est une réaction de cyclisation de Hantzsch de ces sels DTC sur l'acide choroacétique.

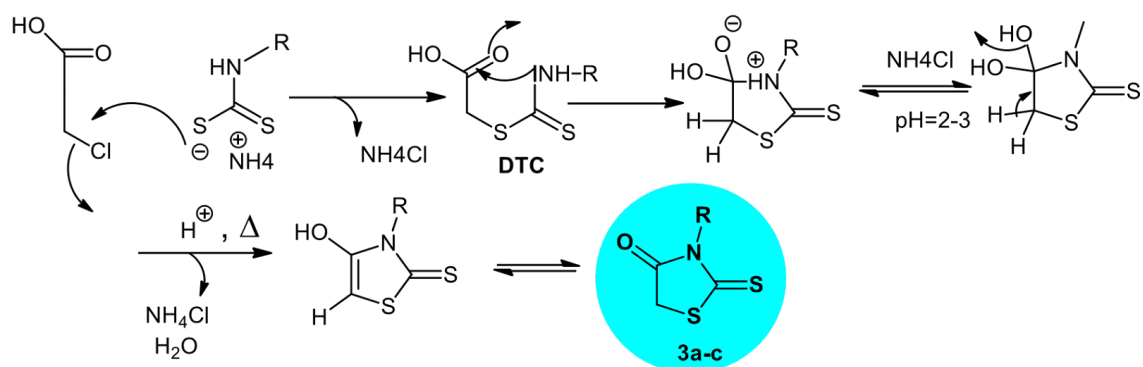


Schéma 2 mécanisme réactionnel de la rhodanine

Schéma III-18 : Mécanisme réactionnel de la rhodanine

### III.2.1 Discussion sur le mécanisme réactionnel :

La première étape est une addition nucléophile de l'azote de l'amine primaire sur le carbone électrophile du CS<sub>2</sub>. Le sel dithiocarbamate ainsi formé réagit avec l'acide chloroacétique selon une réaction de substitution nucléophile avec élimination de l'ion chlorure, puis suivi d'une cyclisation intramoléculaire par attaque nucléophile de l'azote sur le carbonyle. Il se forme un intermédiaire chargé qui subit par chauffage une déshydratation en milieu acide.

Les rhodanines sont obtenus avec des rendements satisfaisants :

**Tableau III-1 :** Caractéristiques physicochimiques des sels DTC (**2a-c**) et de leurs rhodanines (**3a-c**)

Composés	R	Aspect	Rendement %	Tf (°C)
<b>2a</b>	CH <sub>3</sub>	Solide blanc	75	110
<b>2b</b>	Ph	Solide blanc	89	120
<b>2c</b>	CH <sub>2</sub> Ph	Solide blanc	82	130
<b>3a</b>	CH <sub>3</sub>	Cristaux jaunes	75	71
<b>3b</b>	Ph	Cristaux beiges	78	192
<b>3c</b>	CH <sub>2</sub> Ph	Cristaux jaunes clairs	70	86

## III.2.2 Détermination structurale des rhodanines :

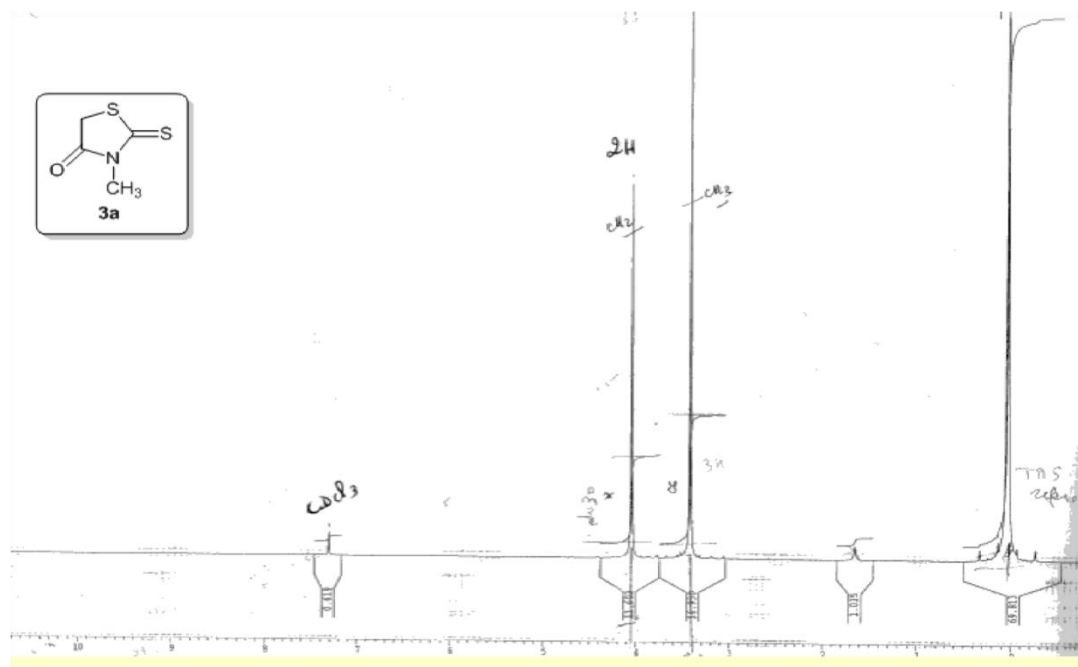
### III.2.2.1 Spectroscopie IR :

Les spectres IR des rhodanines **3a** et **3b** présentent des bandes d'absorption vers 1738 et 1728  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, caractéristiques des groupements  $\text{C}=\text{O}$   $\text{cm}^{-1}$  et vers 1225 et 1235  $\text{cm}^{-1}$ , des bandes d'absorptions attribuables à la fonction thione ( $\text{C}=\text{S}$ ).

### III.2.2.2 Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ :

La résonance magnétique nucléaire du proton (**RMN $^1\text{H}$** ) nous permet d'observer les déplacements chimiques caractéristiques des protons, ainsi que les constantes de couplage.

Pour le  $\text{CH}_2$  (méthylène actif), les pics de l'hydrogène sont déblindés en raison de la présence dans le cycle des groupements attracteurs, le carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ) et la thione ( $\text{C}=\text{S}$ ). Les déplacements sont observés à 4,07 ppm pour **3a**, 4,06 ppm pour **3b** et à 4,19 ppm pour **3c** (**Figure III-29** et **Figure III-30**).



**Figure III-29** : Spectre RMN $^1\text{H}$  de la N-méthyl rhodanine (**3a**)

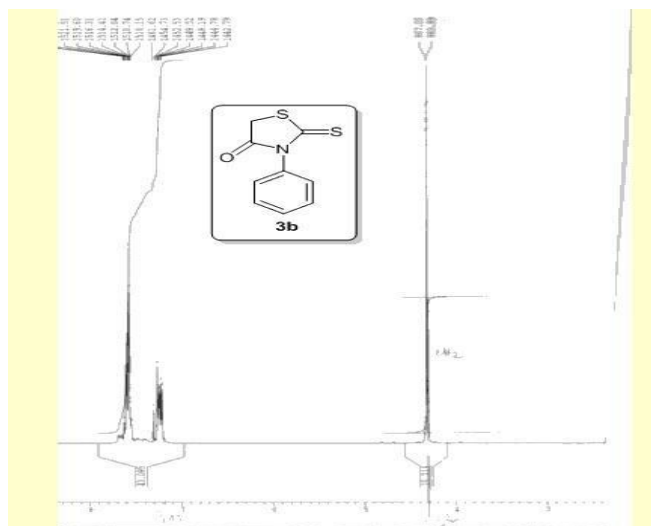


Figure III-30 : Spectre RMN<sup>1</sup>H de la N-phényl rhodanine (3b)

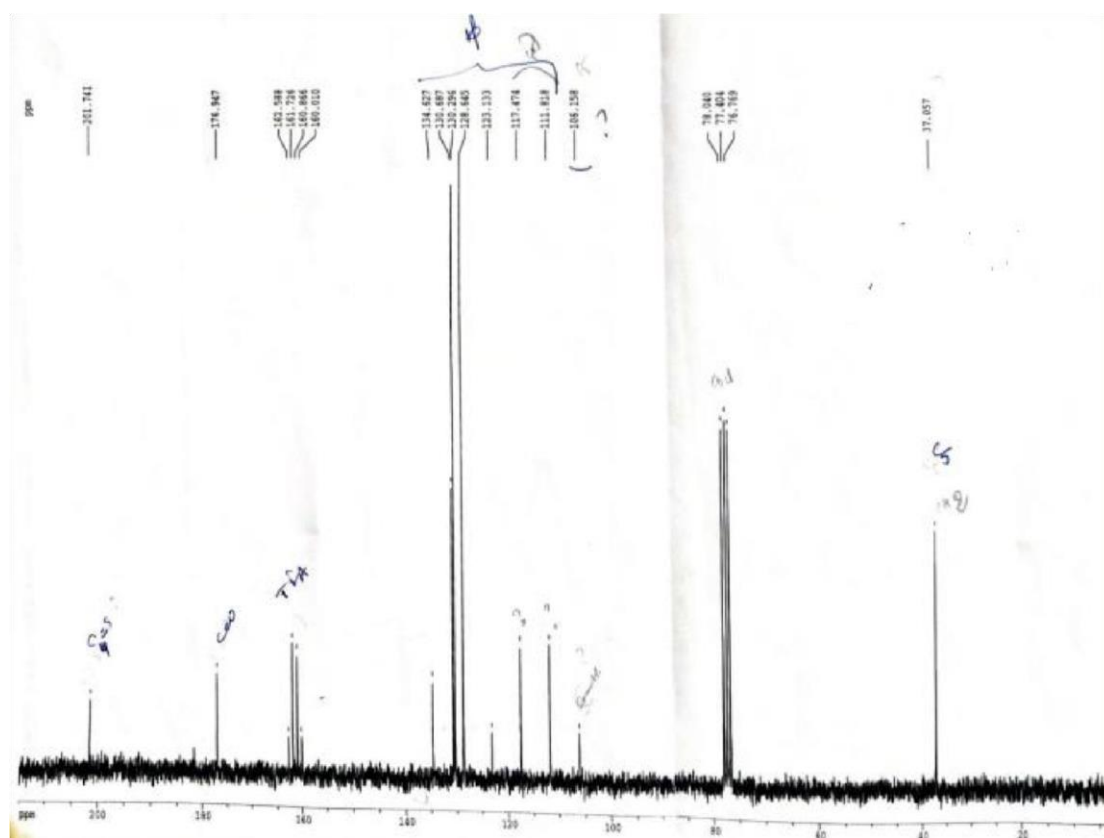
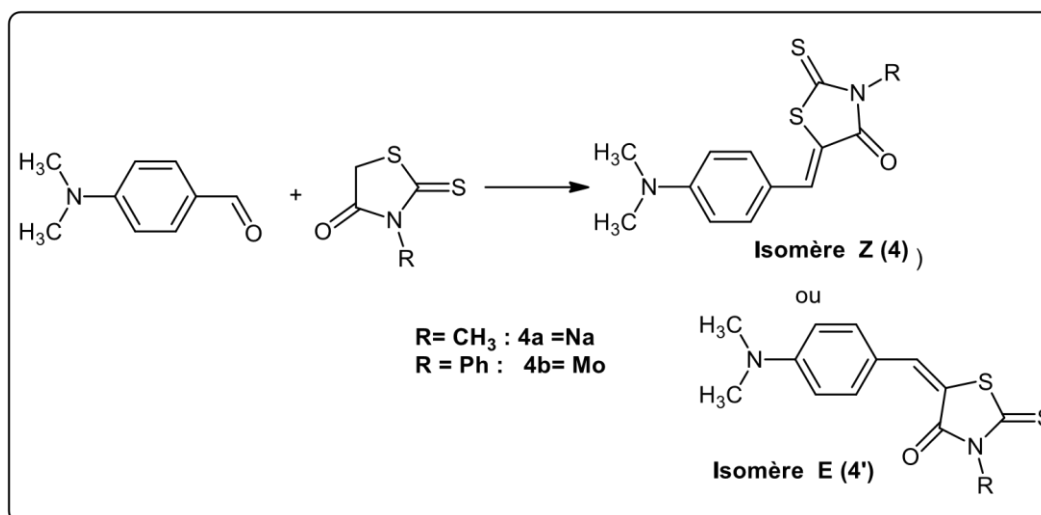


Figure III-31 : Spectre RMN<sup>13</sup>C de la N-phényl rhodanine 3a

### III.3 Synthèse des mérocyanines **4a** (Na) et **4b** (Mo) :



**Schéma III-19** : Schéma générale de la synthèse des mérocyanines

Les rhodanines obtenues **3a** et **3b** ont réagi avec l'aldéhyde commercial la N, N diméthylbenzaldéhyde selon une réaction de condensation de Knoevenagel en présence de la triéthylamine dans de l'éthanol et à température ambiante. Nous obtenons un seul isomère (soit **4** ou **4'**). Le tableau suivant regroupe les caractéristiques physiques des mérocyanines

**Tableau III-2** : Caractéristiques physiques des mérocyanines

Composés	Merocyanines <sup>a</sup>	Aspect	Rdt(%) <sup>b</sup>	Tf(°C)
<b>4a</b>		Solide Rouge foncé	84	224-225
<b>4b</b>		Solide orange	66	246

<sup>a</sup>Les produits ont été obtenus par simple filtration et purifiés par recristallisation dans EtOH

<sup>b</sup>Produits isolés

Nous proposons le mécanisme suivant pour l'obtention des mérocyanines (Schéma III-20)

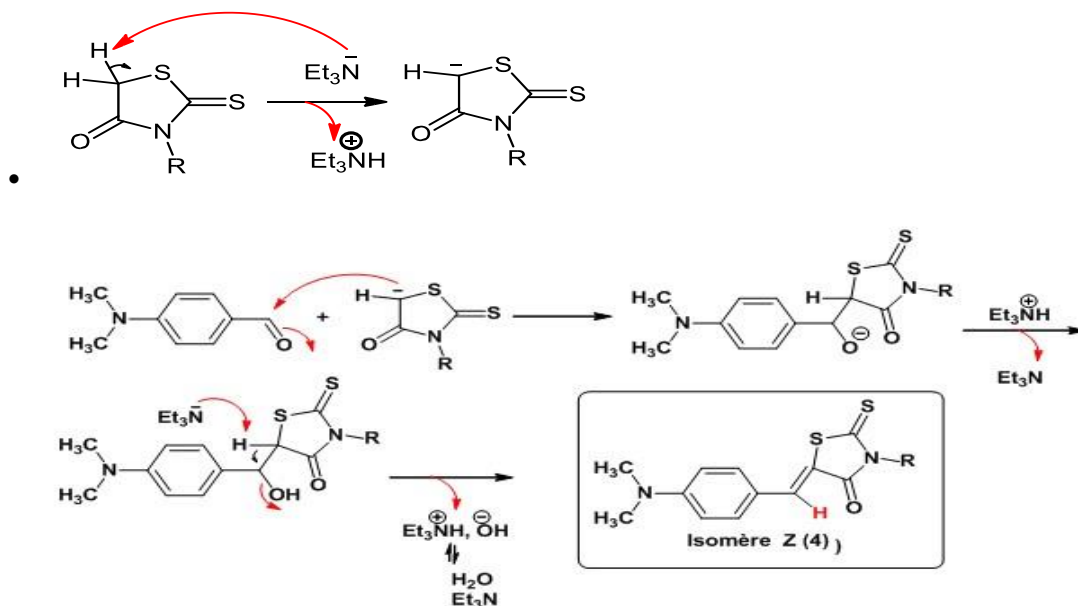


Schéma III-20 : Mécanisme plausible proposé pour les mérocyanines

### III.3.1 Discussion du mécanisme réactionnel de la réaction de Knoevenagel :

Dans la première étape, la triéthylamine arrache un proton à la rhodanine qui se comporte comme un méthylène actif. Obtention d'un carbanion. La deuxième étape est une addition nucléophile du carbanion sur le carbone électrophile du carbonyle  $\text{C}=\text{O}$ . Il se forme un intermédiaire qui perd une molécule d'eau en milieu basique pour conduire aux mérocyanines attendues.

### III.3.2 Détermination structurale des mérocyanines :

#### III.3.2.1 Spectroscopie IR :

❖ Le composé Na :

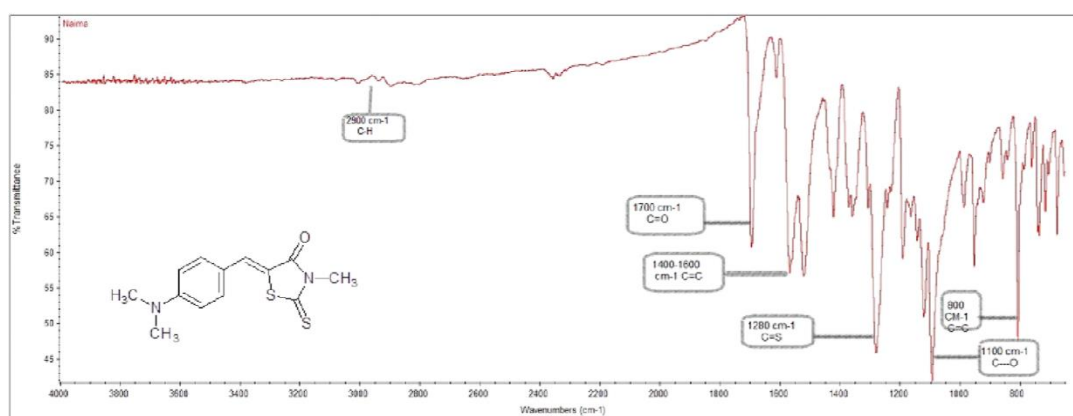
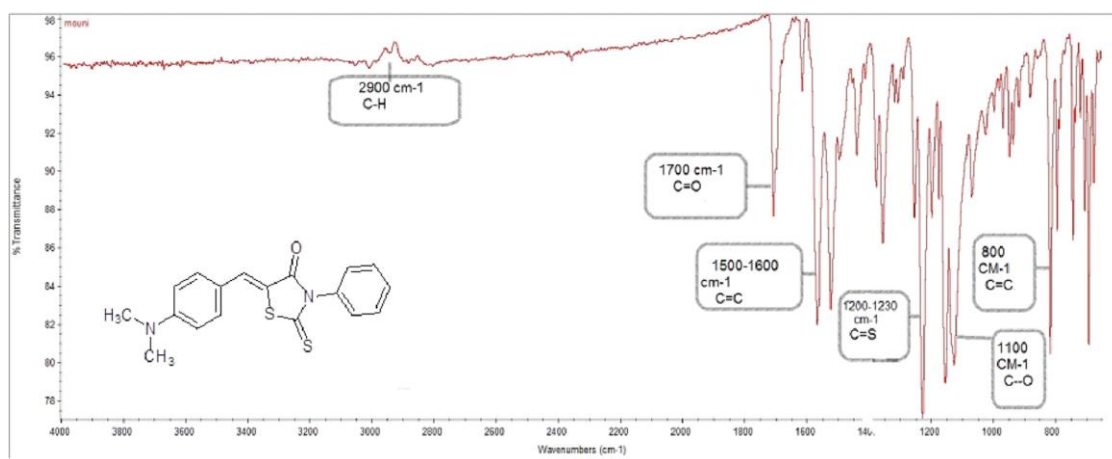


Figure III-32 : Spectre IR de la mérocyanine 4a (Na)

L'examen de ce spectre montre :

- Une bande faible vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à (C-H)
- Une bande moyenne vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=O)
- Une bande moyenne vers  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=C)
- Une bande forte vers  $1280\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=S)
- Une bande forte vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à (C-O)
- Une bande forte vers  $800\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=C aromatique) position para

❖ Le composé Mo :



**Figure III-33 :** Spectre IR de la mérocyanine 4b (Mo)

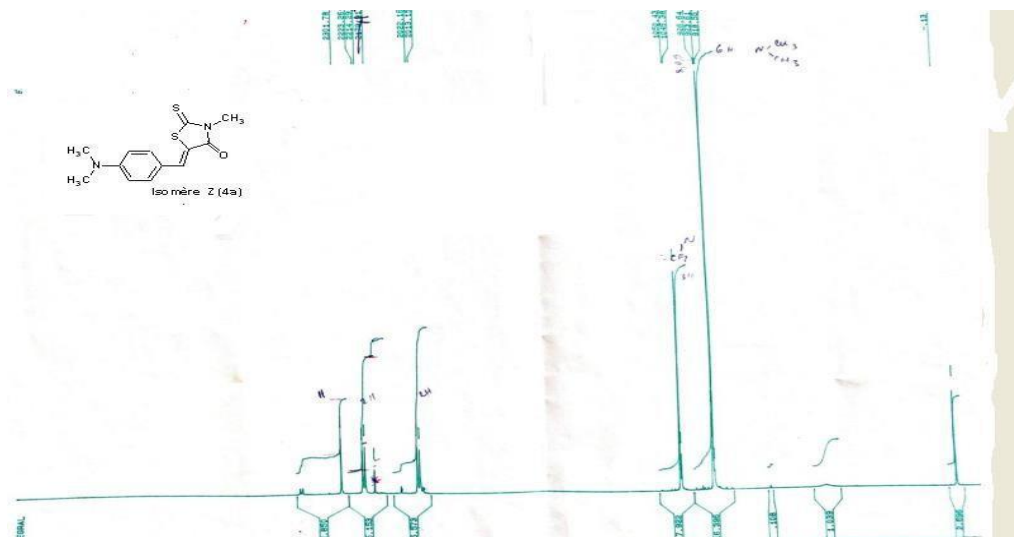
Ce spectre montre :

- Une bande faible vers  $2900\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à (C-H)
- Une bande moyenne vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=O aromatique)
- Une bande forte vers  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=C)
- Une bande forte vers  $1200\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=S)
- Une bande forte vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à (C-O)
- Une bande forte vers  $800\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la fonction (C=C<sub>ar</sub>), indique la position para

Plusieurs bandes dans la zone comprise entre  $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence d'un autre noyau aromatique monosubstitué.

### III.3.2.2 Spectroscopie RMN<sup>1</sup>H :

❖ Le composé Na :



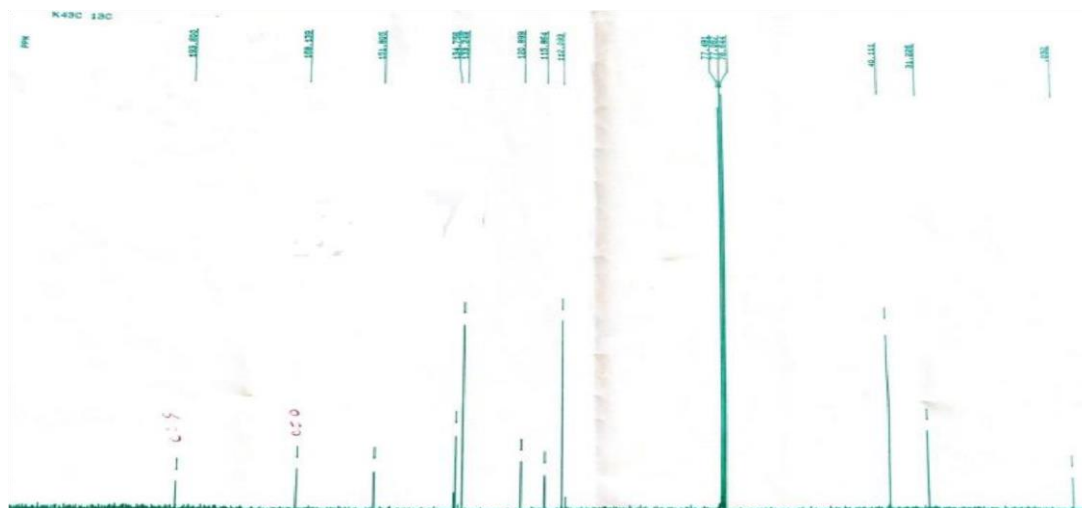
**Figure III-34 :** Spectre RMN<sup>1</sup>H de 4a

Le spectre RMN<sup>1</sup>H enregistré à 300MHz dans du CDCl<sub>3</sub> de la mérocyanine 4a a montré la présence d'un singlet vers 3.07 ppm attribuable aux 2 méthyles de l'azote du noyau aromatique. Un autre singlet très déblindé vers 3.49 ppm est caractéristique du méthyle CH du cycle de la rhodanine

Les 4 protons aromatiques (2Ha et 2 Hb) sont observés sous forme de doublet vers 6.71 ppm et vers 7.69 ppm ave une constante de couplage de 8.99 et 8.96Hz respectivement.

### III.3.2.3 Spectroscopie RMN<sup>13</sup>C :

❖ Le composé Na :



**Figure III-35 :** Spectre RMN<sup>13</sup>C découplé total de 4a



Le spectre RMN du carbone<sup>13</sup> à 75MHz du composé 4a indique la présence des carbones vers :

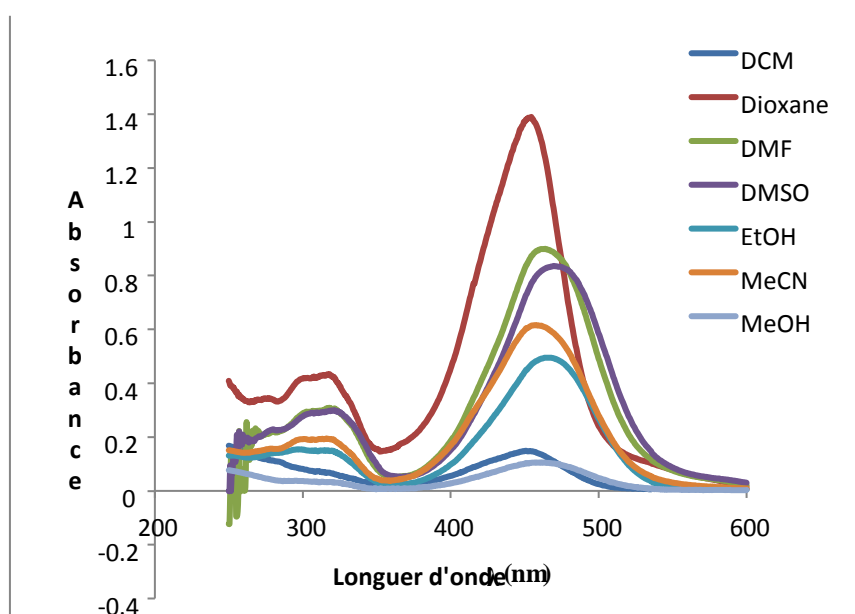
- 31.2 ppm attribuable au méthyle CH<sub>3</sub>N du cycle rhodanine
- 40.0 ppm attribuable aux 2 méthyles de l'azote du noyau aromatique
- Vers 112.0 au carbone oléfinique
- Vers 120.8 ; 133.2 ; 134.7 ; 135.0 et 139.0 et 151.8 ppm attribuable aux carbones aromatiques
- Vers 168.1 ppm caractéristique du carbonyle C=O du cycle rhodanine
- 193.6 ppm attribuable à la fonction C=S du cycle rhodanine

### III.4 Mesure photophysiques :

Des mesures photophysiques en absorption par UV/Vis et réalisées sur ces mérocyanines pourront nous renseigner sur leurs applications potentielles. Le solvatochromisme est facilement quantifié par spectroscopie UV-Vis et particulièrement bien adapté à la détermination empirique de la polarité d'un solvant au niveau moléculaire et microscopique.

Pour évaluer les forces intermoléculaires entre les solvants et les molécules de soluté, nous avons mesuré les spectres d'absorption des mérocyanines Na et Mo dans 7 solvants de polarité différentes à une concentration de 10<sup>-5</sup>M

La longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  (nm) et le nombre d'onde maximal (cm<sup>-1</sup>) des mérocyanines **Na** et **Mo** sont répertoriés dans le **Tableau III-3** et comparés avec les valeurs  $\pi^*$  pour chaque solvant déterminés par Kamlet et al.



**Figure III-36 :** Spectre d'absorption du composé 4a (Na)

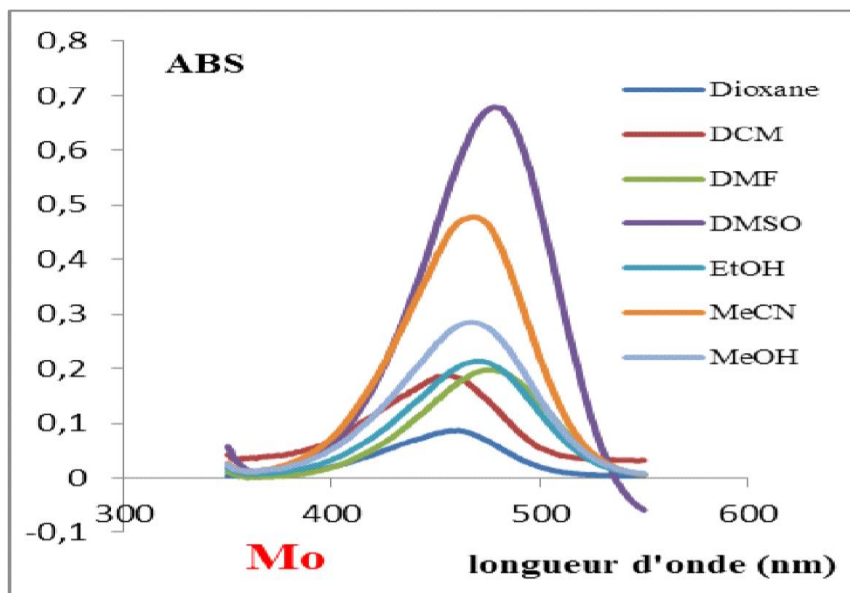


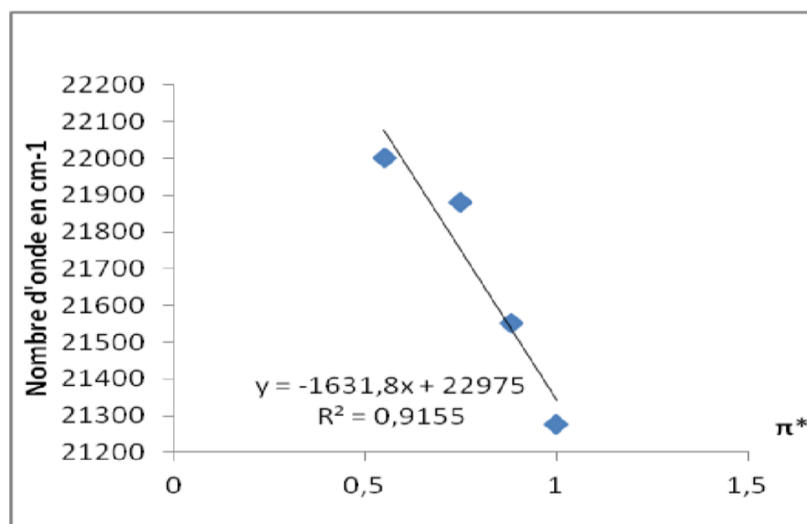
Figure III-37 : Spectre d'absorption du composé 4b (Mo)

Tableau III-3 : Caractéristiques photophysiques des mérocyanines 4a et 4b dans différents solvants

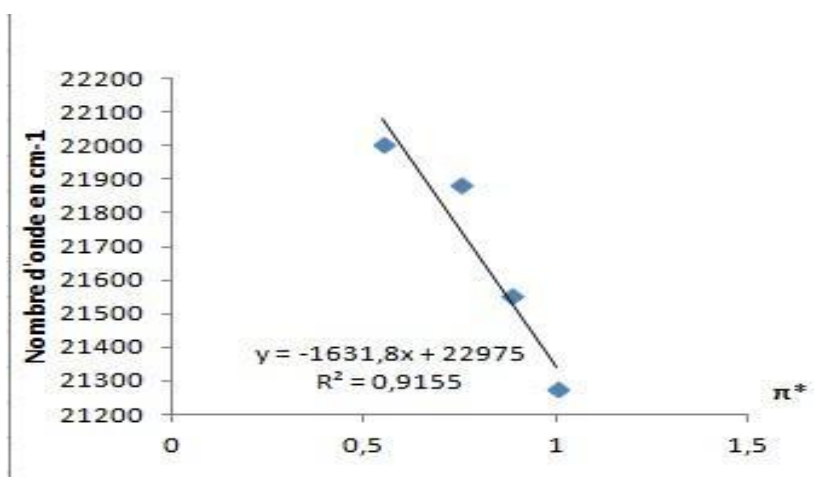
Solvants	Polarité de Kamlet et Taft $\pi^*$	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) 4a	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) 4b	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) 4a	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) 4b
EtOH	0,54	467	474,5	211.27	21074.81
Dioxane	0,55	454,5	464,5	22002.20	21528.52
MeOH	0,60	462	474	21645.02	21097.04
MeCN	0,75	457	472	21881.83	21186.44
DCM	0,82	451	459	2272.94	21786.49
DMF	0,88	464	480,5	21551.72	20811.65
DMSO	1	470	482	21276.5957	20746.88

Le coefficient de corrélation R obtenu pour la relation linéaire de l'énergie de solvation en fonction des valeurs  $\pi^*$  de Kamlet et Taft (sans l'éthanol, méthanol et le dichlorométhane) est R= 0.9568 pour **4a** et 0.977 pour **4b**.

Pour tous les composés, les transitions d'énergie les plus élevées ont été trouvées avec le dioxane un solvant peu polaire, et les solvants plus polaires tels que le DMSO entraînant des transitions d'énergie plus faibles, indiquant ainsi une réponse solvatochromique positive (entre  $\Delta \nu_{\max} = 570 \text{ cm}^{-1}$  pour **4a**  $\Delta \nu_{\max} = 570 \text{ cm}^{-1}$  pour **4b**), qui est liée à une plus grande stabilisation de l'état excité par rapport à l'état fondamental avec l'augmentation de la polarité du solvant.



**Figure III-38 :** Corrélation entre le nombre d'onde et le paramètre de Kamlet et Taft  $\pi^*$  du mérocyanine 4a dans dioxane, acétonitrile, DMF et DMSO

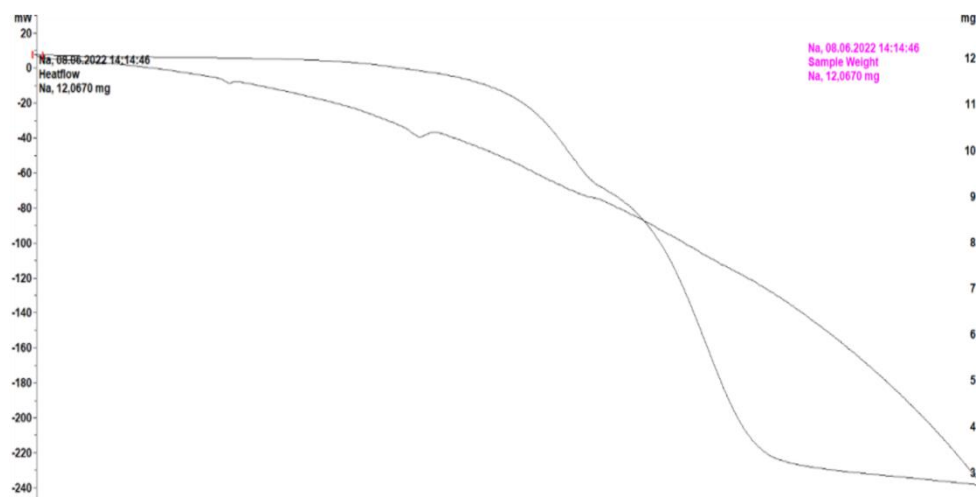


**Figure III-39 :** Corrélation entre le nombre d'onde et paramètre de Kamlet et Taft  $\pi^*$  du mérocyanine 4b dans dioxane, acétonitrile, DMF et DMSO

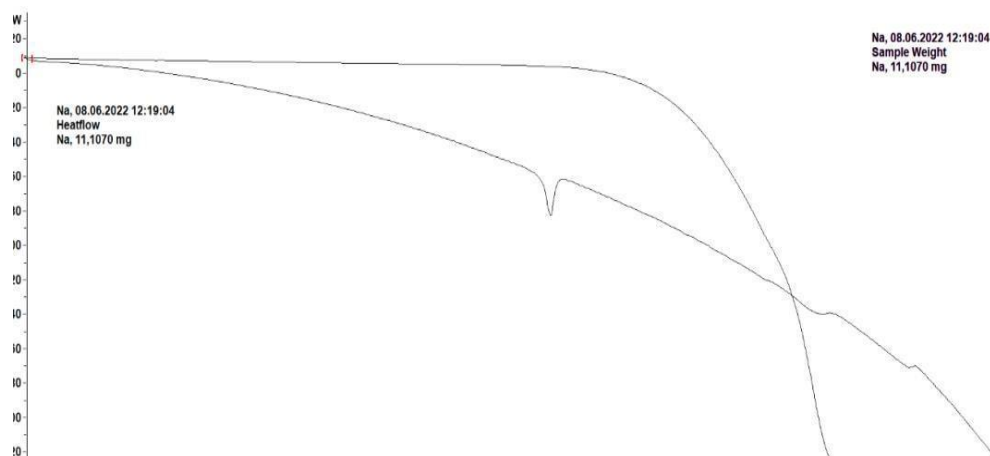
### **III.5 Stabilité thermique :**

Les résultats ont été révélés que les deux composés présentent une bonne stabilité thermique puisqu'ils peuvent être chauffés jusqu'à 200°C sans décomposition. L'ATG nous montre une décomposition

thermique des deux composés en 3 étapes. La variation de température en fonction du temps provoque une perte de masse (**Figure III-40** et **Figure III-41**).



**Figure III-40** : Courbe d'ATG et DSC du composé 4a

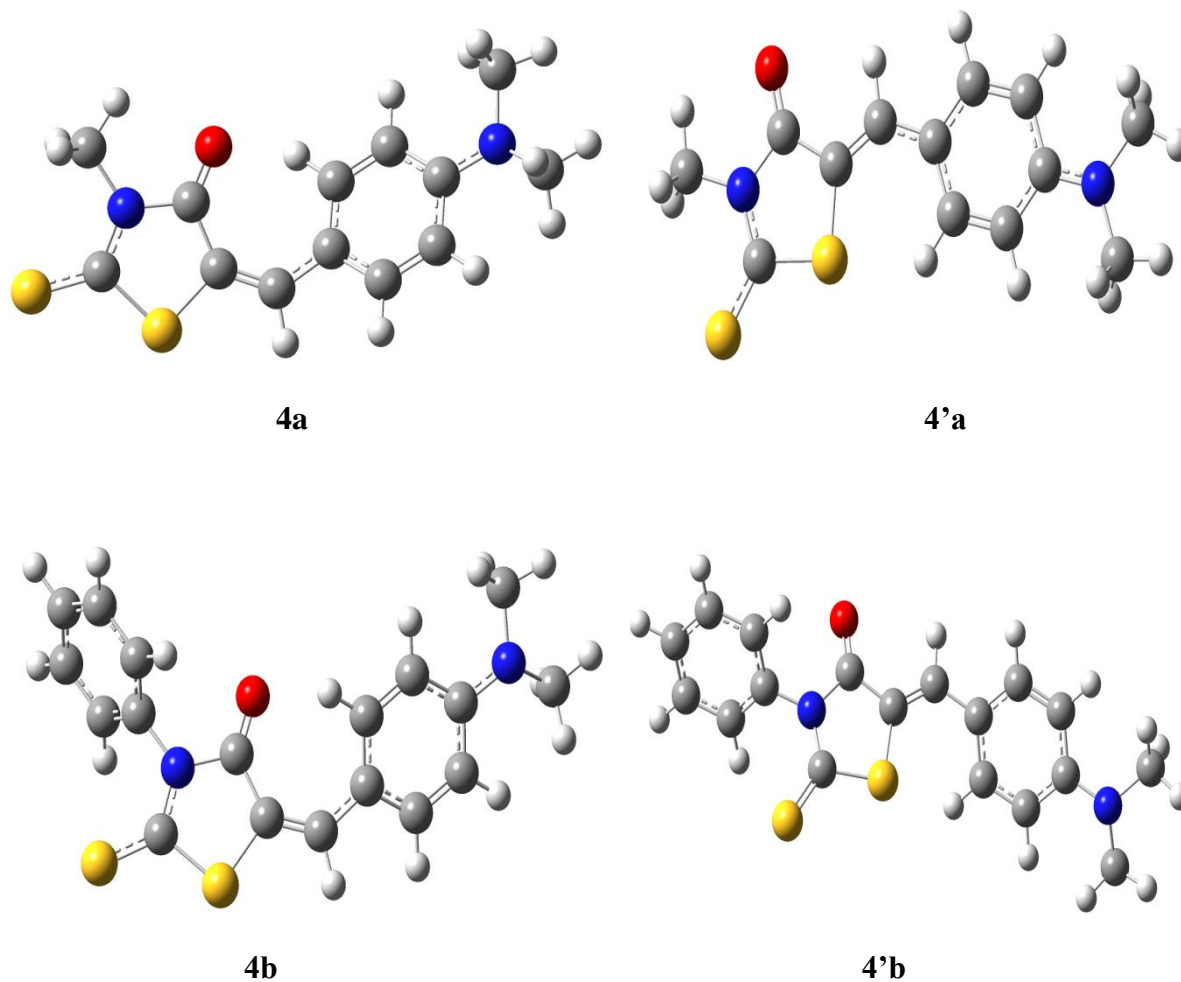


**Figure III-41** : Courbe d'ATG et DSC du composé 4b

### **III.6 Calcul des propriétés électroniques des mérocyanines 4a et 4b :**

Nous avons réalisé le calcul des descripteurs électroniques des molécules **4a** et **4b** au niveau du laboratoire de la recherche et des programmes avancés en utilisant le Gaussian 09 [1]. Les molécules ont été optimisées par la méthode semi empirique PM6 et les structures ont été visualisées avec GaussView 5.0.

La géométrie des molécules optimisées est donnée dans la **Figure III-42** suivante :



**Figure III-42 : Optimisation des composés 4a/4'a et 4b/4'b**

**Tableau III-4 : Calcul des orbitales moléculaires**

	<b>4'a(E)</b>	<b>4a(Z)</b>	<b>4'b(E)</b>	<b>4b(Z)</b>
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-8.31	-8.16	-8.31	-8.38
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-1.35	-1.24	-1.34	-1.32
$\mu$ (Debye)	8.37	9.42	8.05	7.52
Gap d'énergie (eV)	<b>6.96</b>	<b>6.92</b>	<b>6.97</b>	<b>7.0</b>
E (Hartree)	0.037	0.038	0.090	0.089

## **Conclusion :**

- Nous avons réussi la synthèse de trois rhodanines et deux colorants mérocyanines ainsi que leurs identifications par les méthodes spectroscopiques tels que IR, RMN proton et RMN <sup>13</sup>C
- Plus d'analyse comme ATG, DRX (en cours)
- Les mesures photophysiques des composés Na et Mo ont montré un phénomène solvatochromisme du solvant moins polaire (dioxane = 0,55) vers le plus polaire (DMSO= 1)
- Une corrélation a été observée entre la polarité des solvants, avec le paramètre de polarité de Kamlet
- Les colorants mérocyanines ont montré une stabilité thermique avant 200°C
- Une partie théorique nous a permis de discuter la stabilité des deux isomères des mérocyanines
- L'isomère Z est plus stable que l'isomère E pour le composé 4a
- L'isomère E est plus stable que l'isomère Z pour le composé 4b d'après les calculs théoriques.

A confirmer par RMN <sup>1</sup>H

## **Conclusion Générale:**

Avant qu'une nouvelle aventure ne démarre, celle du master se termine, ponctuée par ce manuscrit et la soutenance qui s'y rapporte. En plus de la formation scientifique, cette période de notre vie nous a permis d'obtenir une maturité à la fois professionnelle et personnelle qui nous prépare au milieu industriel dans lequel nous avons l'intention de faire carrière.

Les travaux de recherche décrits dans ce mémoire nous a permis de réussir la synthèse des trois rhodanines et la synthèse de deux colorants mérocyanines ainsi que leurs identification par les méthodes spectroscopiques IR, RMN<sup>1</sup>H et RMN<sup>13</sup>C.

L'étude photophysique par UV-Visible dans 7 solvants organiques de polarité différente a montré que ces composés sont solubles dans tous les solvants. Les mesures photophysiques de ces colorants ont montré un phénomène solvatochromique du solvant moins polaire (EtOH =0.54) vers le plus polaire (DMSO = 1), ce qui dénote que les colorants Na et Mo sont sensibles à la polarité des solvants.

Une corrélation très importante a été observée entre la polarité des 4 solvants (dioxane, acétonitrile, DMF et DMSO) et avec le paramètre de Kamlet  $\pi^*$  (R= 0.9568 pour 4a et 0.977 pour 4b).

De plus, les colorants mérocyanines peuvent être chauffés jusqu'à 200 °C sans décomposition, ce qui dénote qu'ils présentent une bonne stabilité thermique.

Nous n'avons pas pu avoir assez du temps pour les résultats du DRX et l'analyse élémentaire. Ils sont en cours de réalisation.

D'autre part, une étude théorique par la méthode semi-empirique (PM6) nous a permis de discuter la stabilité des isomères des mérocyanines

Les perspectives sont nombreuses :

- Etude de leurs propriétés photophysiques et fluorescence dans les laboratoires spécialisés
- Test biologique (antioxydant, antipaludéen)

## **Référence :**

- [1]. Gonçalves, M. Sameiro T. "Marquage fluorescent de biomolécules avec des sondes organiques." *Revue chimique* 109.1 (2009) : 190-212.
- [2]. Markova, Larysa I., Ewald A. Terpetschnig et Leonid D. Patsenker. "Comparaison d'une série de colorants hydrophiles de squaraine et de cyanine à utiliser comme marqueurs biologiques." *Colorants et pigments* 99.3 (2013) : 561-570.
- [3]. Mishra, Amaresh, et al. "Les cyanines dans les années 1990 : un bilan." *Revue chimique* 100.6 (2000) : 1973-2012.
- [4]. Escobedo, Jorge O., et al. "Colorants NIR pour les applications de bioimagerie." *Opinion actuelle en biologie chimique* 14.1 (2010): 64-70
- [5]. Batteurs, Gregor PC. "Sondes fluorescentes et techniques de fluorescence (microscopie) - éclairant la recherche biologique et biomédicale." *Molécules* 17.12 (2012) : 14067-14090.
- [6]. Luo, Shenglin et al. "Un examen des colorants NIR dans le ciblage et l'imagerie du cancer." *Biomatériaux* 32.29 (2011) : 7127-7138.
- [7]. Pisoni, Diego S., et al. "Colorants cyanine symétriques et asymétriques. Synthèse, propriétés spectrales et étude d'association BSA." *Le Journal de chimie organique* 79.12 (2014): 5511-5520.
- [8]. Liu, Guo Cheng, et al. "Multi-functional fluorescent responses of cobalt complexes derived from functionalized amide-bridged ligand." *Dyes and Pigments* 174 (2020): 108064.
- [9]. Park, Sang Jun et al. "La cyanine asymétrique comme sonde de fluorescence rouge lointain pour la viscosité mitochondriale." *Colorants et pigments* 174 (2020) : 108080.
- [10]. Ghann, William, et al. "Propriétés photophysiques des colorants cyanine proche infrarouge et leur application en tant que photosensibilisateurs dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants." *Inorganica Chimica Acta* 467 (2017): 123-131.
- [11]. Wu, Wenjun et al. "Nouveau colorant cyanine à base de fluoranthène pour cellules solaires sensibilisées par un colorant." *Métaux synthétiques* 160.9-10 (2010) : 1008-1014.
- [12]. Ma, Xuemei et al. "Un colorant cyanine à haute efficacité pour les cellules solaires sensibilisées par un colorant." *Tetrahedron* 64.2 (2008): 345-350.
- [13]. Wezgowiec, Joanna, et al. "Cyanines en réaction photodynamique assistée par électroporation réversible - étude in vitro sur des cellules de carcinome mammaire humain." *Photodiagnostic et thérapie photodynamique* 10.4 (2013): 490-502.



- [14]. Ciubini, Betty et al. "Conception et synthèse de colorants cyanine pentaméthine symétriques comme photosensibilisateurs NIR pour PDT." *Colorants et pigments* 160 (2019) : 806-813.
- [15]. Wang, Ye, et al. "Évaluation complète de la qualité de *Dendrobium officinale* à l'aide de la spectroscopie ATR-FTIR combinée à une forêt aléatoire et à une régression par machine à vecteurs de support." *Spectrochimica Acta Part A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire* 205 (2018) : 637-648.
- [16]. Prendergast, Franklyn G., and Kenneth G. Mann. "Chemical and physical properties of aequorin and the green fluorescent protein isolated from *Aequorea forskalea*." *Biochemistry* 17.17 (1978): 3448-3453.
- [17]. Kerr, A., et al. "La spectroscopie visible/infrarouge (VIRS) comme outil de recherche en géologie économique : études de base et études pilotes de Terre-Neuve-et-Labrador." *Commission géologique, Rapport* 11 (2011) : 145-166.
- [18]. Ma, Xiaozhong, Matthew Laramie et Maged Henary. "Synthèse, propriétés optiques et cytotoxicité des analogues IR-786 substitués par méso-hétéroatome." *Lettres de chimie bioorganique et médicinale* 28.3 (2018): 509-514.
- [19]. Henary, Maged, Shirish Paranjpe et Eric A. Owens. "Synthèse et applications de benzothiazole contenant des colorants cyanine." *Communications hétérocycliques* 19.1 (2013) : 1-11.
- [20]. Henary, Maged et Andrew Levitz. "Synthèse et applications de colorants carbocyanine asymétriques." *Colorants et pigments* 99.3 (2013): 1107-1116.
- [21]. Shindy, H. A. "Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review." *Dyes and Pigments* 145 (2017): 505-513.
- [22]. Frangioni, John V. "Imagerie de fluorescence dans le proche infrarouge in vivo." *Opinion actuelle en biologie chimique* 7.5 (2003): 626-634.
- [23]. Hilderbrand, Scott A., et al. "Monofunctional near-infrared fluorochromes for imaging applications." *Bioconjugate chemistry* 16.5 (2005): 1275-1281.
- [24]. Achilefu, Samuel, et al. "Synthesis, in vitro receptor binding, and in vivo evaluation of fluorescein and carbocyanine peptide-based optical contrast agents." *Journal of medicinal chemistry* 45.10 (2002): 2003-2015.
- [25]. Sasaki, Eita, et al. "Sondes fluorescentes dans le proche infrarouge très sensibles pour l'oxyde nitrique et leur application à des organes isolés." *Journal de l'American Chemical Society* 127.11 (2005) : 3684-3685.

- [26]. Leevy, W. Matthew, et al. "Imagerie optique d'une infection bactérienne chez des souris vivantes à l'aide d'une sonde moléculaire fluorescente dans le proche infrarouge." *Journal de l'American Chemical Society* 128.51 (2006) : 16476-16477.
- [27]. Martí, Angel A., et al. "Sonde binaire luminescente hybride inorganique-organique pour la détection d'ADN basée sur le transfert d'énergie de résonance interdit par spin." *Journal de l'American Chemical Society* 129.28 (2007) : 8680-8681.
- [28]. Benson, Richard C., et Henry A. Kues. "Propriétés d'absorption et de fluorescence des colorants cyanine." *Journal of Chemical and Engineering Data* 22.4 (1977): 379-383.
- [29] Sikora, Marta, et al. "Identification of N-homocysteinylation sites in plasma proteins." *Amino acids* 46.1 (2014): 235-244.
- [30]. A Shindy, H. "Basics, mechanisms and properties in the chemistry of cyanine dyes: a review paper." *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 9.4 (2012): 352-360.
- [31]. Jędrzejewska, Beata, and Artur Rudnicki. "The synthesis and spectroscopic investigation of dichromophoric hemicyanine dyes." *Dyes and pigments* 80.3 (2009): 297-306.
- [32]. A Shindy, H. "Bases, mécanismes et propriétés de la chimie des colorants cyanine: un article de synthèse." *Mini-Reviews in Organic Chemistry* 9.4 (2012): 352-360.
- [33]. Osman, Abdel-Megied et Zarif H. Khalil. "Études sur les colorants cyanine. I. Synthèse de nouveaux colorants oxacyanine." *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology* 25.9 (1975): 683-693.
- [34]. Shindy, H. A. "Fundamentals in the chemistry of cyanine dyes: A review." *Dyes and Pigments* 145 (2017): 505-513.
- [35]. Cline, Eric Dean. *Orchestrer le transfert d'électrons pour la conversion de l'énergie solaire : Systèmes catalytiques homogènes et assemblages supramoléculaires*. Université de Princeton, 2010.
- [36]. Nair, LG "Lasers à colorant." *Progrès en électronique quantique* 7.3-4 (1982): 153-268.
- [37]. Horrocks, Donald, ed. *Organic Scintillators and Scintillation Counting*. Elsevier, 2012.
- [38]. Chamas, Zein El Abidine. *Chromophores pentacycliques azotés fluorescents: nouvelle cascade diastéréosélective pallado-catalysée et exploration de leurs propriétés biologiques*. Diss. Université de Lorraine, 2012.
- [39]. TO Suss, Ohad, Leila Motiei et David Margulies. "Applications étendues de Thiazole Orange dans la détection fluorescente de biomolécules et d'ions." *Molécules* 26.9 (2021): 2828.

- [40]. MKT, SYNTHESE DES RHODACYANINES ANALOGUES AU. *Mme Souad KASMI née MIR*. Diss. Université de Tiaret Co-directeur de Thèse Mr. J. HAMELIN Professeur, Université de Rennes I (2007).
- [41]. Kargar Razi, Maryam, et al. "Voies synthétiques vers les échafaudages de rhodanine." *Communications synthétiques* 50.24 (2020) : 3739-3756.
- [42]. Singh, Shiva P., et al. "Chimie et activité biologique des thiazolidinones." *Revue chimique* 81.2 (1981) : 175-203.
- [43]. Salem, Manar, Marwa Elewa, and Mohamed Said. "Review Article on Rhodanine Ring." *Records of Pharmaceutical and Biomedical Sciences* 5.Chemistry (2021): 83-89.
- [44]. Krus, K., A. Masias, and I. P. Beletskaya. "Reaction of  $\alpha$ / $\beta$ -unsaturated acyl isothiocyanates with salts of dithiocarbamic acids." *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.); (United States)* 24.8 (1989).
- [45]. Ramirez, Mary Ann et Nancy L. Borja. "Epalrestat : un inhibiteur de l'aldose réductase pour le traitement de la neuropathie diabétique." *Pharmacothérapie : The Journal of Human Pharmacology and Drug Therapy* 28.5 (2008) : 646-655.
- [46]. Alfonso, G. Galan et JL Gomez Ariza. "Dérivés de rhodanine comme réactifs analytiques spectrophotométriques : I. Condensation à C-5 avec de la pyridine aromatique et des aldéhydes non pyridine." *Journal microchimique* 26.4 (1981): 574-585.
- [47]. Zaijun, Li, Pan Jiaomai et Tang Jian. "Méthode spectrophotométrique hautement sensible et sélective pour la détermination de traces d'or dans des échantillons géologiques avec de la 5-(2-hydroxy-5-nitrophénylazo) rhodanine." *Chimie analytique et bioanalytique* 375.3 (2003): 408-413.
- [48]. Emam, MEM "Stabilité thermique de certains colorants textiles." *Journal d'analyse thermique et calorimétrie* 66.2 (2001): 583-591.
- [49]. Brooker, LGS, et al. "Etudes dans la série des colorants cyanine. XI. 1 Les mérocyanines." *Journal of the American Chemical Society* 73.11 (1951): 5326-5332.
- [50]. Wu, Luling, et al. "Dual-modal colorimetric/fluorescence molecular probe for ratiometric sensing of pH and its application." *Analytical chemistry* 88.16 (2016): 8332-8338.
- [51]. Polishchuk, Alexei L., et al. "Une conversion de p-benzyne en m-benzyne par un décalage 1, 2 d'un groupe phényle. Achèvement de la cascade de benzyne." *Journal de chimie organique physique* 17.9 (2004): 798-806.

- [52]. Pudhom, Khanitha, et al. "Synthesis of three classes of rhodacyanine dyes and evaluation of their in vitro and in vivo antimalarial activity." *Bioorganic & medicinal chemistry* 14.24 (2006): 8550-8563.
- [53]. Kouider, Nassiba Hayet-Eddine Hadj, et al. "Synthèse et propriétés optiques de nouveaux colorants bis-mérocyanine thermiquement stables." *Tourillon de structure moléculaire* 1188 (2019): 185-195.
- [54]. Kulinich, Andrii Vladimirovitch et Aleksandr A. Ishchenko. "Colorants mérocyanines: synthèse, structure, propriétés et applications." *Revue chimique russes* 78.2 (2009): 141.
- [55]. Kovtun, Yu P., et al. "Mérocyanines métallochromes de la série 8-hydroxyquinoline. II. Colorants à noyaux terminaux de faible basicité." *Colorants et pigments* 60.3 (2004) : 215-221.
- [56]. Benniston, Andrew C. "Photoisomérisation des colorants mérocyanine stériquement encombrés." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 93.20 (1997): 3653-3662.
- [57]. Brooker, LGS, et al. "Couleur et constitution. X. 1 Absorption des mérocyanines2." *Journal of the American Chemical Society* 73.11 (1951): 5332-5350.
- [58]. Reichardt, Christian. "Colorants solvatochromiques comme indicateurs de polarité de solvant." *Revue chimique* 94.8 (1994) : 2319-2358.
- [59]. Ostroverkhova, Oksana et William E. Moerner. "Photoréfractifs organiques: mécanismes, matériaux et applications." *Revue chimique* 104.7 (2004) : 3267-3314.
- [60]. Würthner, Frank, Rüdiger Wortmann et Klaus Meerholz. "Conception de chromophores pour matériaux organiques photoréfractifs." *ChemPhysChem* 3.1 (2002): 17-31.
- [61]. Marder, Seth R., et al. "Large first hyperpolarizabilities in push-pull polyenes by tuning of the bond length alternation and aromaticity." *Science* (1994): 511-514.
- [62]. Kanis, David R., Mark A. Ratner, and Tobin J. Marks. "Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects." *Chemical Reviews* 94.1 (1994): 195-242.
- [63]. Takahashi, Kohshin, et al. "Performance enhancement by blending merocyanine photosensitizer in TiO<sub>2</sub>/polythiophen solid-state solar cells." *Chemistry letters* 34.5 (2005): 714-715.