



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI-CONSTANTINE 1  
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :34/D3C/2019

Série :04/Ch/2019

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> Cycle  
EN CHIMIE

OPTION  
Chimie Théorique

THÈME

*Synthèse et étude théorique par DFT et TD-DFT de  
nouveaux composés organiques .*

PAR  
Khadidja BOUCHEMELLA

Soutenu le 02/ 05/ 2019 Devant le jury :

Président	M. BENCHARIF	Pr. E.N.S. Constantine
Directrice de Thèse	B. ANAK	MCA. E.N.S. Constantine
Examinateur	A. BELFAITAH	Pr. U.F.M. Constantine
Examinateur	L. BELKHIRI	Pr. U.F.M. Constantine
Examinatrice	A. DJEDOUANI	Pr. E.N.S. Constantine
Examinatrice	T.N. MOUAS	MCA. U.F.M. Constantine

## Remerciements

*J'adresse en premier lieu ma reconnaissance à **DIEU** tout puissant pour m'avoir permis d'en arriver là, car sans lui rien n'est possible.*

*A mon responsable de Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine le Professeur **Mustapha BENCHARIF**,*

*Veillez trouver ici l'expression de mon respectueuse considération et mon admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines.*

*Ce travail est pour moi l'occasion de vous témoigner ma profonde gratitude.*

*A ma directrice de thèse **Barkahem ANAK**,*

*Vous avez bien voulu me confier ce travail riche d'intérêt et me guider à chaque étape de sa réalisation. Vous m'avez toujours réservé le meilleur accueil, malgré vos obligations professionnelles. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse méritent toute admiration. Je saisis cette occasion pour vous exprimer ma profonde gratitude tout en vous témoignant notre respect.*

*A mon directeur de stage **Federico CISNETTI**,*

*Maître de conférences à l'Université Clermont Auvergne et membre de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (France)*

*Je vous adresse ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire, dans le cadre d'un stage de formation de courte durée au cours de l'année 2017.*

*Je tiens à vous exprimer mes sincères remerciements pour l'intérêt manifesté, la chaleur de votre accueil, la bonne humeur et le soutien accordé durant mon séjour.*

*J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur **Mustapha BENCHARIF**, Professeur à ENS Constantine 3, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame **Amel DJEDOUANI**, Professeurs à ENS Constantine 3 et Madame **Nardjes Touma MOUAS***

*Maitre de conférence à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, l'honneur qu'ils nos fait en acceptant d'examiner notre travail.*

*Mes vifs et sincères remerciements vont également à Monsieur **Lotefi BELKHIRI** et **Ali BELFAITAH** Professeurs à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, l'honneur qu'ils nos fait en acceptant d'examiner notre travail.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Karim Elhadj MERABTI**, docteur à l'Université de Tlemcen. Je le remercie pour sa présence, sa patience, sa disponibilité et son aide.*

*Mes remerciements vont également à Madame **Sonia BOUDAHAN** ingénieur de Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine.*

*Je tien à remercier Monsieur **Abdelmadjid KHEROUBA** membres au Laboratoire de Chimie des Matériaux Constantine pour leur disponibilité et les conseils prodigués.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Kévin FAUCHE** Doctorant au sein de l'équipe Organométallique à l'ICCF, Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Clermont-Ferrand, France, pour les efforts déployés dans la partie expérimentale.*

*Je n'oublie pas de dire un grand merci à toutes **les personnes** et tous **les enseignants** qui ont contribué de près ou de loin à l'enrichissement de notre travail.*

*A la mémoire de ma grand-mère*

*A ma très chère tante*

*Malika HAFDI*

*A mes très chers parents*

*A mon très cher oncle*

*Ammar HAFDI*

*A ma sœur Meriem*

*A mon frère Abdelghani*

*A toute ma famille*

*A mes amis*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Je dédie ce modeste travail.*

## *Abréviations et symboles*

### A

**AcOEt** : Acétate d'éthyle

**AcONa** : Acétate de sodium

**Ag<sub>2</sub>O** : Oxyde d'argent(I)

### B

**B3LYP** : Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr

**BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub>** : Boron trifluoride etherate

### C

**CDCl<sub>3</sub>** : Chloroforme deutérié

**CISD** : Configuration d'interaction simple et double

**CLOA** : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques.

**CuAAC** : Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre

### D

**DFT** : La théorie de la fonctionnelle de densité

**d** : Doublet

**dd** : Doublet de Doublet

**DMSO** : Diméthylsulfoxyde

**DZ** : double zéta

### E

**ESI-HRMS** : Spectrométrie de masse à ionisation électrospray à haute résolution

**Et<sub>2</sub>O** : Éther diéthylique

### F

**Fe (acac)<sub>3</sub>** : Acétylacétonate de fer (III)

### G

**GGA** : Approximation du Gradient Généralisé

**GTO** : Orbitales Gaussiennes

### H

**h** : Hexuplet

**HF** : Hartree Fock

**HOMO** : Orbital moléculaire la plus haute occupée

**HRMS** : Spectrométrie de masse haute résolution

### J

**J** : Constante de couplage exprimée en Hertz

### L

**LDA** : Approximation de la densité locale

**LUMO** : Orbitale moléculaire la plus basse vacante

### M

**m** : Multiplet ou massif complexe

**MQ** : Mécanique Quantique

## N

**NEt<sub>4</sub>Cl** : Tetraethylammonium chloride

## O

**OA** : Orbitale Atomique

**OM** : Orbitale Moléculaire

**OMF** : Orbitale moléculaire frontière

## P

**Pd/C** : Charbon palladié

**PES** : surface d'énergie potentielle

**Ppm** : Partie par millions

## Q

**q** : Quadruplet

## R

**R** : Facteur de reliabilité

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

**RMN 13C** : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13

**RMN 1H** : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

**Rw** : Facteur de reliabilité

**RX** : diffraction des rayons X

## S

**S** : Singulet

**S** : Seconde

## Liste des Tableaux

### Chapitre I

<b>Tableau. 1 :</b> Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature. ....	16
--	----

### Chapitre II

<b>Tableau. 1 :</b> Tableau comparatif de deux méthodes de réduction.....	47
<b>Tableau. 2 :</b> Principales bandes IR .....	59
<b>Tableau. 3 :</b> Résultats des analyses par UV-Vis .....	61
<b>Tableau. 4 :</b> Données expérimentales de fluorescence pour 5a, 5b et 5d dans le MeOH. ....	63
<b>Tableau. 5 :</b> Données cristallographique du composé 5a.....	70

### Chapitre III

<b>Tableau. 1 :</b> Longueurs de liaison calculées (Å), angles (°) et angles dièdre (°) au niveau de la fonctionnelle B3LYP pour 5a, 5b et 5d. Données expérimentales pour 5a obtenues par les rayons X .....	78
<b>Tableau. 2 :</b> Les énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO, $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ , l'électronégativité ( $\chi$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la Mollesse chimique (S) des composés 5a,5b et 5d .....	81
<b>Tableau. 3 :</b> Moment dipolaire et les données de polarisabilité des composés 5a,5b et 5d.....	83
<b>Tableau. 4 :</b> Fréquences expérimentales et calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) des composé 5a, 5b et 5d.....	84
<b>Tableau. 5 :</b> Longueur d'onde $\lambda$ (nm) expérimentales et calculée avec B3LYP/6-31+G(d,p), énergie d'excitation E (eV), force de l'oscillateur f, attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour 5a, 5b et 5d .....	87
<b>Tableau. 6 :</b> Données expérimentales et calculs de fluorescence pour 5a, 5b et 5d dans le MeOH.....	90

### Chapitre IV

<b>Tableau. 1 :</b> Principales bandes IR du composé DTE .....	96
<b>Tableau. 2 :</b> Résultats des analyses par UV-Vis du composé DTE. ....	97
<b>Tableau. 3 :</b> Données cristallographique du composé DTE .....	99
<b>Tableau. 4 :</b> Longueurs de liaison calculées (Å), angles (°) et angles dièdre (°) au niveau de la fonctionnel B3LYP pour DTE et les données expérimentales obtenues par les rayons X.....	102



<b>Tableau. 5 :</b> Les indicateurs de réactivité globale du composé DTE.....	103
<b>Tableau. 6 :</b> Valeurs calculées des charges de Mulliken du composé DTE .....	104
<b>Tableau. 7 :</b> Moment dipolaire et les données de polarisabilité du composé DTE. ....	105
<b>Tableau. 8 :</b> Fréquences de vibrations expérimentales et calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) du composé DTE. ...	107
<b>Tableau. 9 :</b> Longueur d'onde $\lambda$ (nm) expérimentales et calculée avec B3LYP/6-31+G(d,p), énergie d'excitation $E$ (eV), force de l'oscillateur $f$ , attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour DTE. ....	109

### *Annexes*

<b>Tableau. 1 :</b> Longueurs de liaison inter-atomique en ( $\text{Å}$ ) du 5a. ....	130
<b>Tableau. 2 :</b> Angle de liaison en ( $^{\circ}$ ) à partir de la diffraction des rayons X du 5a.....	130
<b>Tableau. 3 :</b> Angle de torsion ( $^{\circ}$ ) des deux molécules du 5a trouvés par la diffraction des rayons X .....	131
<b>Tableau. 4 :</b> Coordonnées atomiques et paramètres équivalents de déplacement atomique isotrope ( $\text{Å}^2$ ) pour 5a .....	132
<b>Tableau. 5 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{Å}^2$ ) .....	133
<b>Tableau. 6 :</b> Longueurs de liaison inter-atomique en ( $\text{Å}$ ) du DTE .....	133
<b>Tableau. 7 :</b> Angle de liaison en ( $^{\circ}$ ) à partir de la diffraction des rayons X du DTE.....	134
<b>Tableau. 8 :</b> Angle de torsion ( $^{\circ}$ ) des deux molécules du DTE trouvés par la diffraction des rayons X .....	135
<b>Tableau. 9 :</b> Coordonnées atomiques et paramètres équivalents de déplacement atomique isotrope ( $\text{Å}^2$ ) pour DTE .....	136
<b>Tableau. 10 :</b> Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{Å}^2$ ) du composé DTE .....	137

## Liste des Figures

### *Chapitre I*

<b>Figure. 1 :</b> Courbe d'énergie potentielle en 3D .....	22
<b>Figure. 2 :</b> Transition électroniques .....	26
<b>Figure. 3 :</b> Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque .....	30
<b>Figure. 4 :</b> Règles de la chimie "click". .....	33
<b>Figure. 5 :</b> Cycle catalytique mettant en jeu deux centres métalliques. ....	36

<b>Figure. 5</b> : Diagramme de Jablonski.....	39
--	----

### *Chapitre II*

<b>Figure. 1</b> : Spectre IR du composé 5a .....	59
<b>Figure. 2</b> : Spectre IR du composé 5b .....	60
<b>Figure. 3</b> : Spectre IR du composé 5d .....	60
<b>Figure. 4</b> : Spectre UV-Vis du composé 5a .....	61
<b>Figure. 5</b> : Spectre UV-Vis du composé 5b .....	61
<b>Figure. 6</b> : Spectre UV-Vis du composé 5d .....	62
<b>Figure. 7</b> : Spectres superposé lors de la dilution d'une solution de 5d dans le méthanol. (b) : données multipliées par le facteur de dilution.....	62
<b>Figure. 8</b> : Spectres de fluorescence expérimentaux des composés 5a, 5b et 5d dans une solution de MeOH. Spectres d'excitation (en pointillés) enregistrés pour les longueurs d'onde d'émission maximales. Spectres d'émission (simples) enregistrés pour les longueurs d'onde d'excitation maximales Concentration: $5 \times 10^{-7} \text{molL}^{-1}$ .....	63
<b>Figure. 9</b> : Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 5a.....	64
<b>Figure. 10</b> : Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 5b.....	65
<b>Figure. 11</b> : Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 5d.....	66
<b>Figure. 12</b> : Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 5a .....	67
<b>Figure. 13</b> : Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 5b .....	68
<b>Figure. 14</b> : Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 5d .....	69
<b>Figure. 15</b> : Conformation moléculaire de la molécule du 5a.....	71
<b>Figure. 16</b> : Vue de l'enchaînement moléculaire suivant les trois directions a et c.....	72

### *Chapitre III*

<b>Figure. 1</b> : Structures Optimisées de 5a, 5b et 5d. ....	78
<b>Figure. 2</b> : Diagramme d'OMF de 5a, 5b et 5d .....	80
<b>Figure. 3</b> : Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs et les valeurs d'HOMO, LUMO de 5a, 5b et 5d. ....	80
<b>Figure. 4</b> : La distribution des charges de Mulliken des composés 5a, 5b et 5d. ....	82
<b>Figure. 5</b> : Spectres FT-IR expérimentaux et calculés avec B3LYP/6-31+G(d,p) dans la gamme $700\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ des composés 5a, 5b et 5d.....	84

<b>Figure. 6</b> : représentation des surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires de 5a, 5b et 5d .....	88
<b>Figure. 7</b> : Spectres d'absorption électronique calculés et expérimentaux de 5a, 5b et 5d à $10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> et 5d dil dilué à $5 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	98
<b>Figure. 8</b> : Spectres de fluorescence calculés des composés 5a, 5b et 5d dans une solution de MeOH. Spectres d'excitation (simple) Spectres d'émission (en pointillés).....	90
<b>Figure. 9</b> : représentation des surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires pour l'émission des composés 5a, 5b et 5d par la méthode TD-DFT .....	91

### *Chapitre IV*

<b>Figure. 1</b> : Spectre IR du composé DTE.. .....	97
<b>Figure. 2</b> : Spectre UV-Vis du composé DTE. ....	98
<b>Figure. 3</b> : Conformation moléculaire de la molécule du DTE. ....	100
<b>Figure. 4</b> : Représentation du motif de la maille du DTE .....	101
<b>Figure. 5</b> : Structures Optimisées du DTE .....	101
<b>Figure. 6</b> : Diagramme d'OMF du composé DTE.....	103
<b>Figure. 7</b> : La distribution des charges de Mulliken du composé DTE .....	104
<b>Figure. 8</b> : Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs et du composé DTE	106
<b>Figure. 9</b> : Les spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et calculés du composé DTE .....	108
<b>Figure. 10</b> : Spectres d'absorption électronique calculé et expérimental du composé DTE .....	109
<b>Figure. 11</b> : Représentation des surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires du DTE .....	109

### *Annexes*

<b>Figure. 1</b> : Spectre <sup>1</sup> H RMN du composé 1b.....	120
<b>Figure. 2</b> : Spectre <sup>13</sup> C RMN du composé 1b.....	120
<b>Figure. 3</b> : Spectre <sup>1</sup> H RMN du composé 1d.....	121
<b>Figure. 4</b> : Spectre <sup>13</sup> C RMN du composé 1d.....	121
<b>Figure. 5</b> : Spectre <sup>1</sup> H RMN du composé 2b.....	122
<b>Figure. 6</b> : Spectre <sup>13</sup> C RMN du composé 2b.....	122
<b>Figure. 7</b> : Spectre <sup>1</sup> H RMN du composé 2d.....	123
<b>Figure. 8</b> : Spectre <sup>1</sup> H RMN du composé 2d.....	123
<b>Figure. 9</b> : Spectre <sup>1</sup> H RMN du composé 3b.....	124

<b>Figure. 10 :</b> Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 3b.....	124
<b>Figure. 11 :</b> Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 3d.....	125
<b>Figure. 12 :</b> Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 3d.....	125
<b>Figure. 13 :</b> Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 3c.....	126
<b>Figure. 14 :</b> Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 3c.....	126
<b>Figure. 15 :</b> Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 4b.....	127
<b>Figure. 16 :</b> Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 4b.....	127
<b>Figure. 17 :</b> Spectre $^1\text{H}$ RMN du composé 4c.....	128
<b>Figure. 18 :</b> Spectre $^{13}\text{C}$ RMN du composé 4c.....	128
<b>Figure. 19 :</b> Spectre de fluorescence du composé 5a.....	129
<b>Figure. 20 :</b> Spectre de fluorescence du composé 5b .....	129
<b>Figure. 21 :</b> Spectre de fluorescence du composé 5d .....	129

## Table des Schémas

### *Chapitre I*

<b>Schéma. 1 :</b> Cycloadditions de Huisgen.....	34
<b>Schéma. 2 :</b> Régiosélectivités de la cycloaddition de Huisgen entre un azoture et un alcyne .....	35
<b>Schéma. 3 :</b> Mécanisme de catalyse de la CuAAC proposé par Sharpless et al .....	35
<b>Schéma. 4 :</b> Exemples de composés biologiquement actifs comportant un noyau triazole .....	37

### *Chapitre II*

<b>Schéma. 1 :</b> a) : stratégie synthétique générale. b) : structure des composés fluorescents.....	45
<b>Schéma. 2 :</b> Complexe de acétylacétonate de Fer (III) ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	47
<b>Schéma. 3 :</b> Etape de réduction .....	47
<b>Schéma. 4 :</b> Etape de l'alkylation du cycle 1, 2,3-triazole .....	48
<b>Schéma. 5 :</b> Étape de cyclisation.....	49

### *Chapitre IV*

<b>Schéma. 1 :</b> Schéma réactionnel de la synthèse de (DTE) .....	95
---	----

## Table des matières

Remerciement .....	I
Abréviations et symboles utilisés .....	V
Liste des tableaux .....	VII
Liste des figures .....	VIII
Liste des Schémas .....	XI
Introduction générale.....	1

### ***CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES : CONCEPTS ET METHODES***

#### ***A. Méthodes de calculs théoriques***

I.1. Introduction.....	6
I.2. Généralités sur les méthodes de chimie quantique .....	6
I.2.1. Equation de Shrödinger.....	6
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	7
I.2.3. L'approximation orbitalaire.....	8
I.2.4. L'approximation LCAO .....	9
I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	10
I.3.1 Fondements de la théorie (DFT) .....	10
I.3.1.1. Théorème de Hohenberg et Kohn .....	10
I.3.1.2. L'approche de Kohn-Sham .....	11
I.3.2. Les différentes classes de fonctionnelles .....	13
I.3.2.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	13
I.3.2.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	13
I.3.2.3. Les fonctionnels hybrides .....	15
I.3.3. Bases d'orbitales atomiques.....	17
I.3.4. Les avantages et les inconvénients de la DFT .....	19
I.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendant du temps (TD-DFT).....	29
I.5. Application des méthodes de chimie quantique.....	21
I.5.1. Optimisation de la géométrie .....	21
I.5.2. Principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) .....	22
I.5.3. Calcul du moment dipolaire et de la polarisabilité .....	23
I.5.4. Calculs de Fréquence .....	24
I.5.5. Calcul des spectres UV-Visible .....	25

I.6. Principe de la DFT conceptuelle .....	27
I.6.1. Le potentiel chimique électronique $\mu$ et l'Indice d'électronégativité $\chi$ .....	28
I.6.2. La Dureté chimique $\eta$ et la Mollesse globale S .....	29
I.7. Généralités sur les cellules photovoltaïques sensibilisées .....	29
I.7.1. Principe de fonctionnement.....	30
I.8. Logiciels utilisés .....	31
I.8.1. Le code Gaussian 09 .....	31
I.8.2. GaussView .....	31
I.9. Conclusion .....	32
<b><i>B. Connaissances générales sur la chimie "click" et sur les techniques expérimentales de caractérisation utilisées</i></b>	
I.1. La chimie "click".....	33
I.2. Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC).....	34
I.3. Activités biologiques des 1,2,3-triazoles .....	36
I.4. Techniques expérimentales de caractérisation.....	37
I.4.1. Diffraction des rayons X.....	37
I.4.2. Spectroscopie Infrarouge .....	37
I.4.3. Spectroscopie UV-Vis .....	38
I.4.4. Spectroscopie de Fluorescence .....	38
I.4.5. Spectroscopie RMN .....	39
Références .....	40

## ***CHAPITRE II : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET SPECTRALE DES NOUVEAUX DÉRIVÉS TRIAZOLES***

II.1. Introduction .....	45
II.2. Différents étapes de synthèse de triazole.....	45
II.2.1. Étape SNAr-chimie click.....	46
II.2.2. Étape de réduction .....	46
II.2.3. Étape de diazotation.....	48
II.2.4. Étape de l'alkylation du cycle 1, 2,3-triazole .....	48
II.2.5. Étape de cyclisation .....	49

II.3. Synthèse de différents triazole .....	49
II.4. Résultats et discussion .....	58
II.4.1. Caractérisation structurale de différents composés synthétisés.....	58
II.4.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR) .....	58
II.4.1.2. Spectroscopie UV-Vis .....	60
II.4.1.3. Spectroscopie de fluorescence .....	63
II.4.1.4. Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	64
II.4.2. Etude cristallographique du 2-éthyl-3-phénylbenzo[4,5]imidazo[1,2-c][1,2,3]- triazol-2-ium-4-ide (5a) par la diffraction des rayons X .....	69
II.5. Conclusion .....	73
Références .....	74

***CHAPITRE III : ÉTUDES THÉORIQUES DE LA STRUCTURE  
ÉLECTRONIQUE ET LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES NOUVEAUX  
DÉRIVÉS TRIAZOLES***

III.1. Introduction .....	77
III.2. Résultats et discussion.....	77
III.2.1. Optimisation de la géométrie .....	77
III.2.2. Analyse des orbitales frontières (OMFs) .....	79
III.2.3. Charges de Mulliken .....	81
III.2.4. Moment dipolaire .....	83
III.2.5. Etude des propriétés vibrationnelles .....	84
III.2.6. Etude des propriétés optiques (UV-vis) .....	86
III.2.7. Etude des propriétés d'émission de fluorescence.....	89
III.3. Conclusion.....	91
Références .....	93

**CHAPITRE IV : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET  
ÉTUDE THÉORIQUE PAR DFT ET TD-DFT DE (E)-1, 2-DIPHÉNYL-2-  
(P-TOLYLIMINO) ÉTHANONE (DTE)**

IV.1. Introduction .....	95
IV.2. Résultats et discussion .....	95
IV.2.1. Synthèse de (E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone .....	95
IV.2.2. Caractérisation structurale.....	96
IV.2.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR).....	96
IV.2.2.2. Spectroscopie UV-Vis .....	97
IV.2.3. Etude cristallographique (E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone .....	98
IV.2.3.1. Enregistrement des intensités et affinement de la structure .....	98
IV.2.3.2. Description et discussion de la structure .....	100
IV.2.4. Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques .....	101
IV.2.4.1. Optimisation de la géométrie .....	101
IV.2.4.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs).....	102
IV.2.4.3. Charges de Mulliken .....	104
IV.2.4.4. Moment dipolaire .....	105
IV.2.4.5. Comparaison des potentiels avec quelques semi-conducteurs.....	105
IV.2.4.6. Etude des propriétés vibrationnelles .....	106
IV.2.4.7. Etude des propriétés optiques (UV-vis) .....	108
IV.3. Conclusion .....	110
Références .....	111
Conclusion générale .....	115
Annexes .....	118
Résumé .....	139
Abstract .....	140
ملخص.....	141



# *Introduction générale*

## Introduction générale

Les hétérocycles azotés présentent un intérêt considérable en chimie organique par leurs multiples applications possibles en agronomie, en biologie ou en médecine [1,2], plus précisément, les structures hétérocycliques pentagonales triazolées sont présentes dans de nombreuses molécules possédant des activités biologiques variées (antibactériens [3], antifongiques, antivirales [4,5] et anticancéreux [6]).

Les 1,2,3-triazoles sont traditionnellement obtenus en utilisant la cyclo addition 1,3-dipolaire entre un azide et un alcyne [7] connue depuis près de cinq décennies, K. Fauché et al [8] rapporté que la cyclisation du nitrene-carbène était un moyen original et efficace d'accéder à des échafaudages hétérocycliques riches en azote, la réaction nécessitait la présence d'un centre précarbénique à proximité d'un groupe azoture aromatique agissant comme précurseur du nitrene, les conditions de cyclisation s'inspirent d'un protocole de synthèse des complexes cuivre(I)-N-hétérocycliques de carbène [9], avec l'utilisation des quantités stoechiométriques de Cu (I) comme différence majeure.

Lors du travail d'optimisation de la synthèse des produits de la cyclisation, nous avons remarqué qu'une solution de celui-ci était hautement fluorescente même simplement exposée à la lumière du jour, nous nous sommes alors intéressés à l'étude de ses propriétés, parmi les différents phénomènes de luminescence pour la détermination des ses propriétés: la fluorescence, elle est le mieux caractérisé et le plus utilisé pour des applications analytiques [10,11]. Ce mécanisme d'émission de lumière débute par l'absorption rapide ( $<10^{-15}$  s) d'un photon de longueur d'onde spécifique ( $\lambda_{exc}$ ) pour promouvoir un électron vers un niveau d'énergie supérieur. À l'état excité, la résonance délocalisée présente un moment dipolaire avec une énergie supérieure qui sera dissipée par différents mécanismes intra- et intermoléculaires permettant au fluorophore de retourner à son état fondamental.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés d'une part, à l'amélioration de la préparation des échafaudages fluorescents de benzo[4,5]imidazo-3-ide-[1,2-c]-2-alkyl-1,2,3-triazol-2-ium mésoionique rare. Comme première étape, trois nouveaux dérivés 1,2,3-triazoles fluorescents **5a**, **5b** et **5d** ont été synthétisés et caractérisés par les différentes méthodes expérimentales de caractérisation tels que l'RMN, IR, UV-vis et la diffraction des rayons X. Dans une deuxième étape, nous avons mis en œuvre la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante de temps (DFT) et dépendant du temps (TD-DFT) pour étudier les différentes propriétés structurales, électroniques et optique de la série des composés **5a**, **5b** et

**5d** en raison de leurs propriétés photophysiques intéressantes en utilisant le logiciel Gaussian 09.

D'autre part, dans le cadre de nos travaux de recherche qui sont portés sur la synthèse des bases de Schiff qui sont connus par leur rôle important dans le développement de la chimie organique et la chimie de coordination, nous avons réussi à synthétiser un nouveau composé base de Schiff **(E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone (DTE)** identifier par les méthodes spectroscopique classique et à été déterminé sa structure moléculaire par DRX. Dans le cadre de l'étude théorique de composé **(DTE)**, nous nous sommes intéressés aux calculs des différentes propriétés structurales, électroniques et optiques pour préciser leur exploitation en tant que « dye-sensitizer » dans les dispositifs solaires et de les comparer avec les résultats expérimentaux. Les calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante de temps (DFT) et dépendant du temps (TD-DFT).

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres :

**Dans le premier chapitre**, nous présentons les généralités sur les calculs théoriques de la chimie quantique moderne qui sont utilisés y compris celles relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante de temps (DFT) et dépendant du temps (TD-DFT), ensuite, nous présentons les connaissances générales concernant la chimie « click » et les composés organiques hétérocycliques de la famille triazole ainsi que les techniques expérimentales de caractérisation utilisées.

**Le deuxième chapitre** regroupe les résultats de la préparation des composés **5a**, **5b** et **5d** et leurs caractérisations par spectroscopie RMN, IR, UV-Vis et fluorescence plus l'étude structurale par diffraction de rayons-X du composé **5a**.

**Le troisième chapitre**, est consacré aux calculs théoriques des trois composés **5a**, **5b** et **5d**. Après optimisation de la géométrie, nous présentons les résultats trouvés pour les trois composés étudiés, leurs distributions des charges, leurs indices de réactivités, leurs moments dipolaires et les propriétés vibrationnelles.

**Le quatrième chapitre** est divisé en deux parties : dans la première partie, nous présentons la synthèse de **(E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone** et sa caractérisation par les méthodes d'analyses physico chimiques plus l'étude de structure cristalline par diffraction de rayons-X, la deuxième partie est consacrée à une étude théorique des propriétés structurales, électronique et optiques de composé étudié. Nous présentons les résultats obtenus pour les longueurs de liaisons, les angles, les indices de réactivité, le moment dipolaire, le spectre IR et le spectre d'absorption UVvisible. Une discussion des résultats précédents va nous permettre de préciser leur propriété de « dye-sensitizer ».

Nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus et quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données.

## Références

1. M. J. Genin, D. A. Allwine, D. J. Anderson, M. R. Barbachyn, D. E. Emmert, S. A. Garmon, D. R. Graber, K. C. Grega, J. B. Hester, D. K. Hutchinson, J. Morris, R. J. Reischer, C. W. Ford, G. E. Zurenko, J. C. Hamel, R. D. Schaadt, D. Stapert, B. H Yagi, *Journal of medicinalchemistry* 43.5 (2000): 953-970.
2. G. Molteni, P. D. Buttero, *Tetrahedron*, 61, (2005), 4983-4987.
3. L. V. R. Reddy, P. V. Reddy, N. N. Mishra, P. K. Shukla, G. Yadav, R. Srivastava and A. K. Shaw, *Carbohydrate research* 345.11 (2010): 1515-1521.
4. N. G. Aher, V. S. Pore, N. N. Mishra, A. Kumar, P. K. Shukla, A. Sharma and M. K. Bhat, *Bioorganic&medicinalchemistryletters* 19.3 (2009): 759-763.
5. A. K. Jordão, V. F. Ferreira, E. S. Lima, M. C. B. V. Souza, E. C. L. Carlos, H. C. Castro, R. B. Geraldo, C. R. Rodrigues, M. C. B. Almeida and A. C. Cunha, *Bioorganic&medicinalchemistry* 17.10 (2009): 3713-3719.
6. M. J. Soltis, H. J. Yeh, K. A. Cole, N. Whittaker, R. P. Wersto and E. C. Kohn, *Drug metabolism and disposition* 24.7 (1996): 799-806.
7. R. Huisgen, R. Knorr, L. Mobius and G. Szeimies, *ChemischeBerichte* 98.12 (1965): 4014-4021
8. K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti and A. Gautier, *Chemical Communications* 53.15 (2017): 2402-2405.
9. C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier and F. Cisnetti, *Organometallics* 32.15 (2013): 4279-4283.
10. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd Edition; Springer: New York*, (2006).
11. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, (2007).

***Chapitre I***  
***Rappels bibliographiques :***  
***Concepts et Methodes***

## A. Méthodes de calculs théoriques

### I.1. Introduction

La mécanique quantique est la science de l'infiniment petit, ce qui nous permet d'expliquer le comportement de la matière et ses interactions avec l'énergie à l'échelle atomique et subatomique. Ainsi, pour étudier correctement les processus qui comprennent le mouvement des électrons et les changements de densité d'électrons qui se produisent facilement à l'échelle moléculaire/atomique, comme la "rupture" et la "fabrication" de liaisons chimiques, nous devons employer la mécanique quantique [1,2].

La chimie quantique vise à comprendre les propriétés de la matière par la modélisation de son comportement à une échelle subatomique, où la matière est décrite comme un assemblage de noyaux et d'électrons. A cette échelle, l'équation qui régit les interactions entre ces éléments constitutifs est l'équation de Schrödinger [3].

Dans ce chapitre, il a été choisi de décrire dans le détail la théorie dite de densité fonctionnelle parce qu'elle est à la base des méthodes qui ont été utilisées dans les études qui vont être présentées ici.

### I.2. Généralités sur les méthodes de chimie quantique

#### I.2.1. Equation de Schrödinger

Dans la mécanique quantique non relativiste [4,6], l'état d'un système quantique et son évolution dans le temps sont régis par l'équation de Schrödinger dépendant du temps [7]

$$\hat{H}\Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) \quad (1)$$

Il s'agit d'une équation aux dérivées partielles avec l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  et la fonction d'onde  $\Psi$  qui décrit entièrement l'état du système quantique au temps  $t$ . L'expression mathématique de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  ainsi que de tout autre opérateur de mécanique quantique peut être dérivée au moyen du principe de correspondance [6].

Pour les études à suivre, l'équation de Schrödinger dite indépendante du temps est d'une importance primordiale qui peut être obtenue par une séparation des variables dans Eq. (1), si l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  ne dépend pas explicitement du temps  $t$  :

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2)$$

Le hamiltonien  $\hat{H}$  comme opérateur d'énergie totale peut être exprimé comme la somme d'un opérateur d'énergie cinétique  $\hat{T}$  et d'un opérateur d'énergie potentielle  $\hat{V}$ ,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3)$$

Où  $\hat{T}$  a la forme suivante:

$$\hat{T} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (4)$$

Ici, M est le nombre de noyaux et N le nombre d'électrons.  $M_I$  représente la masse du noyau I et  $\nabla_i$  ou  $\nabla_I$  le gradient par rapport aux coordonnées de la particule i ou I, respectivement.

L'opérateur d'énergie potentielle  $\hat{V}$  est donné par :

$$\hat{V} = -\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^M \sum_{J>I}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (5)$$

Avec  $Z_I$  étant le numéro de charge du noyau I,  $R_I$  la position du noyau I,  $r_i$  la position de l'électron i,  $R_{IJ} = |R_I - R_J|$  la distance entre les noyaux I et J, et  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  la distance entre les électrons i et j. Ainsi, nous traitons tous les noyaux et tous les électrons comme des particules ponctuelles et rendons compte de l'interaction attractive entre les noyaux et entre les électrons ainsi que de la répulsion mutuelle entre tous les noyaux et tous les électrons entre eux.

Résoudre l'équation de Schrödinger pour les propriétés moléculaires est la tâche primordiale de tout calcul chimique quantique. Dans ce qui suit, nous introduisons plusieurs approximations qui facilitent la résolution de cette équation.

### **1.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer**

La forme de l'hamiltonien  $\hat{H}$ , qui à son tour conduit à l'équation de Schrödinger, nécessite des solutions approximatives pour pouvoir traiter non seulement des particules uniques, mais aussi des systèmes chimiques plus importants. Une telle approximation a été introduite par Born et Oppenheimer en 1927 [8] qui ont été les premiers à séparer les coordonnées nucléaires et électroniques. Cette approche simplifie l'équation de Schrödinger et se justifie par le fait que les masses nucléaires sont en général plusieurs ordres de grandeur supérieurs à la masse d'un électron (environ 1900 fois plus). En substance, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux et sont capables de s'adapter instantanément au changement de leur position. On peut donc définir l'hamiltonien électronique en soustrayant l'énergie cinétique des noyaux de l'hamiltonien complet :



$$\hat{H}_{el} = \hat{H} - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (6)$$

Par conséquent, les coordonnées nucléaires peuvent être réglées sur des valeurs fixes et traitées comme des paramètres dans l'équation électronique de Schrödinger. Ce dernier peut donc être résolu pour une configuration nucléaire spécifique  $\{R_I\}$  et les valeurs propres d'énergie pour toutes les configurations nucléaires possibles constituent la surface d'énergie potentielle (PES).

$$\hat{H}_{el}(\{r_i\}; \{R_I\}) \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_I\}) = E(\{R_I\})_{el} \Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (7)$$

Ici, l'énergie électronique  $E(\{R_I\})$  et la fonction d'onde électronique  $\Psi_{el}(\{r_i\}; \{R_I\})$  dépendent maintenant d'une configuration nucléaire spécifique  $\{R_I\}$  introduite comme paramètres dans l'équation.

Par la suite, la fonction d'état total désignée par l'indice k peut être développée sur la base des fonctions d'état électroniques désignée par l'indice n, c'est-à-dire,

$$\Psi_k(\{r_i\}; \{R_I\}) = \sum_n \chi_{k,n}(\{R_I\}) \Psi_{el,n}(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (8)$$

L'équation de Schrödinger complète prend alors la forme suivante :

$$-\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \chi_{k,m} + \sum_n C_{m,n} \chi_{k,m} + E_{el,m} \chi_{k,m} = E_k \chi_{k,m} \quad (9)$$

Avec  $C_{m,n}$  étant les couplages non adiabatiques [9] représentant des couplages entre des niveaux vibrationnels proches de différents états électroniques qui sont définis comme:

$$C_{m,n} = \sum_I 2 \langle \Psi_{el,m} | \nabla_I | \Psi_{el,n} \rangle \left( -\frac{1}{2M_I} \nabla_I \right) + \langle \Psi_{el,m} | \left( -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \right) | \Psi_{el,n} \rangle \quad (10)$$

Ces couplages sont mis à zéro dans l'approximation de Born-Oppenheimer de telle sorte que les coordonnées nucléaires adoptent certaines valeurs fixes. En conséquence, nous obtenons

$$-\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \chi_{k,m} + E_{el,m} \chi_{k,m} \approx E_k \chi_{k,m} \quad (11)$$

### I.2.3. L'approximation orbitalaire

Dans l'approximation orbitalaire [10,11], on suppose que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Selon le principe de Pauli [12,13], tout état électronique ne concerne qu'un électron. Ils sont visualisés, par exemple, comme étant le volume dans lequel il est possible de trouver des électrons avec une probabilité de 95% [14].

L'approximation orbitalaire peut être justifiée par les différences d'amplitudes entre les termes d'interaction de l'hamiltonien moléculaire

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_M \frac{Z_M}{r_{Mk}} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{l \neq k} \frac{1}{r_{lk}} \right] \quad (12)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $m$  est la masse d'un électron,  $\nabla_k$  est le gradient appliqué à l'électron  $k$ ,  $e$  est la charge élémentaire,  $Z_M$  est le numéro atomique de l'atome  $M$ , et  $r_{Mk}$  (ou  $r_{lk}$ ) est la distance entre le noyau  $M$  (ou l'électron  $l$ ) et l'électron  $k$ . Le premier, deuxième et troisième termes de l'hamiltonien (12) correspondent respectivement à l'énergie cinétique des électrons, à l'interaction électron-noyau et à l'interaction électron-électron. La répulsion électron-électron est faible par rapport à la somme de l'attraction électron-noyau de Coulomb et de l'énergie cinétique des électrons [15], ce qui indique que le degré de mélange entre les états électroniques déterminé uniquement à partir des deux premiers termes de la somme de l'hamiltonien (12) est faible. L'approximation orbitalaire est donc capable de décrire la structure électronique au moins de manière qualitative.

#### 1.2.4. L'approximation LCAO

LCAO correspond à Linear Combination of Atomic Orbital ou Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. Cette méthode a été établie par Lennard-Jones en 1929. En raison de l'impossibilité de calculer analytiquement la fonction électronique des molécules, la plupart des méthodes quantiques utilisent l'approximation LCAO. Une fonction d'onde moléculaire  $\Psi$  s'écrit alors en fonction des  $n$  orbitales  $\chi_i$  des atomes que comporte la molécule :

$$\Psi = \sum_{i=1}^n C_i \varphi_i \quad (13)$$

Le coefficient  $C_i$  représente le pourcentage de participation de l'orbitale atomique  $\varphi_i$  dans l'orbitale moléculaire concernée. Lorsqu'on utilise les méthodes ab-initio, on tient compte de la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome en calculant tous les éléments de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock. Ces méthodes sont limitées aux petits systèmes et exigent des ordinateurs puissants [16] pour une dimension plus grande. C'est pour cela que nous avons utilisé le cadre DFT avec une base d'orbitales et une fonctionnelle qui nous permettent d'obtenir des résultats convenables sans d'énormes temps de calcul.

### I.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### I.3.1 Fondements de la théorie (DFT)

La prémisse derrière la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que les propriétés chimiques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde. Le théorème original de la DFT (théorèmes de Hohenberg-Kohn) ne s'appliquait qu'à la recherche de l'énergie électronique de l'état fondamental d'une molécule. Une application pratique de cette théorie a été développée par Kohn et Sham qui ont formulé une méthode similaire à la méthode de Hartree-Fock. Dans cette formulation, la densité électronique est exprimée comme une combinaison linéaire de fonctions de base similaires sous forme mathématique aux orbitales HF. Un déterminant est alors formé à partir de ces fonctions, appelées orbitales de Kohn-Sham. C'est la densité électronique de ce déterminant des orbitales qui est utilisée pour calculer l'énergie.

##### I.3.1.1 Théorème de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn ont établi deux théorèmes fondamentaux qui ont marqué le début de la DFT moderne [17]. Leur premier théorème indique que le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  appliqué au système  $V_{ext}(\vec{r})$  est un potentiel externe au système dû à la présence des noyaux) est défini comme une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . Un potentiel externe particulier peut être défini par une seule et unique densité électronique particulière et vice versa.

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z, R\} \Rightarrow V_{ext} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (14)$$

Où l'index "0" représente le système dans son état fondamental. Ainsi, pour l'état fondamental, l'énergie du système est écrite:

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \quad (15)$$

Les parties  $T[\rho]$  et  $E_{ee}[\rho]$  de l'équation sont indépendantes des variables N, R et Z (respectivement : nombre d'électrons, distance électron- noyau et charge nucléaire) alors que  $E_{Ne}$  dépend de ces variables. Donc, l'équation précédente peut être réécrite comme suit:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d(\vec{r}) \quad (16)$$

Les parties indépendantes sont regroupées en une nouvelle quantité : " la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn":

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (17)$$

Si la fonctionnelle  $F_{HK}$  était connu exactement, elle permettrait le calcul d' $E_0$ . Cependant, les formes explicites des deux termes qui composent cette fonctionnelle sont inconnues. Le terme  $E_{ee}$  peut être séparé en deux termes : une partie coulombienne et un terme contenant toutes les contributions non classiques à l'interaction électron-électron.

$$E_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (18)$$

Le second théorème de Hohenberg-Kohn est simplement l'utilisation de la théorie variationnelle appliquée à la densité électronique. Lorsqu'une densité électronique approximative  $\tilde{\rho}(\vec{r})$ , associée à un potentiel externe  $V_{ext}$  est utilisée, l'énergie résultante comme en HF, sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte de l'état fondamental:

$$E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \geq E_{exact} \quad (19)$$

### **I.3.1.2 L'approche de Kohn-Sham**

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont au cœur de la DFT moderne, mais un problème apparaît dans le modèle sans orbite de Hohenberg-Kohn: il donne une mauvaise représentation de l'énergie cinétique. En 1965 [18], Kohn et Sham ont réalisé que la plupart des problèmes sont liés à la façon dont l'énergie cinétique est décrite. Ils ont donc proposé de résoudre le problème en introduisant l'idée d'un système fictif construit à partir d'un ensemble d'orbitales (fonctions d'un électron) où les électrons sont non-interactifs, c'est-à-dire chaque électron est soumis à un champ de répulsion moyen provenant des autres électrons. Ils ont divisé l'énergie totale dans les parties suivantes:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{J}(r)]\rho(r)dr + E_{XC}[\rho] \quad (20)$$

$T_S[\rho]$  correspond à l'énergie cinétique des électrons pour le système hypothétique, avec  $\rho$  équivalent au système réel mais pour les électrons non-interactifs.  $\hat{J}(r)$  représente l'interaction classique de Coulomb entre les électrons et  $V_{ext}$  comme indiqué précédemment, est le potentiel provenant des noyaux:

$$\hat{J}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad (21)$$

$$\hat{V}_{ext} = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} \quad (22)$$

$r$  et  $r'$  représentent les coordonnées des 2 électrons. Le calcul de l'énergie cinétique peut être exprimé en fonction d'un électron :

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (23)$$

Enfin,  $E_{XC}$  est un terme qui englobe toutes les autres contributions à l'énergie qui ne sont pas prises en compte dans les termes précédents tels que l'échange d'électrons, l'énergie de corrélation et la correction de l'auto-interaction incluse dans le terme coulombien et la partie de l'énergie cinétique qui correspond au différences entre le système non-interaction et le système réel. Un nouveau Hamiltonien peut être créé en ne tenant compte que du système non interactif :

$$\hat{H}_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(r_i) \quad (24)$$

Les fonctions à un électron sont réintroduites dans la théorie de la fonctionnelle de la densité sous la forme d'orbitales de Kohn-Sham,  $\varphi_i$ . Comme pour HF, ces orbitales sont déterminées par :

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = e_i \varphi_i \quad (25)$$

$$\text{Avec } \hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (26)$$

Où  $f^{KS}$  est un opérateur à un seul électron, appelé l'opérateur de Kohn-Sham et les orbitales correspondantes sont appelées orbitales de Kohn-Sham.  $V_S(r)$  décrit le potentiel électronique du système de référence non-interactif. Le système non-interactif est lié au système réel en choisissant un potentiel électronique,  $V_S$  tel que :

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (27)$$

Ensuite, nous revenons au système original :

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (28)$$

Où:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (29)$$

De cette façon, il devient possible de calculer la majeure partie de l'énergie cinétique (le reste étant confondu avec la répulsion électron-électron non classique). La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn devient alors:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (30)$$

Où  $E_{XC}$  contient l'énergie cinétique résiduelle ainsi que les termes de répulsion.

### **I.3.2. Les différentes classes de fonctionnelles**

#### **I.3.2.1. Approximation de la densité locale (LDA)**

La clé du succès de la DFT réside dans les approximations faites pour la fonctionnelle d'échange corrélation. L'approximation de densité locale (LDA) est l'une des approximations les plus simples pour obtenir une bonne fonctionnelle d'échange corrélation. Elle s'applique à un gaz électronique uniforme (homogène) (ou dans lequel la densité électronique  $\rho_0(r)$  ne varie que très lentement avec la position). Lorsque  $\rho_0$  varie avec la position extrêmement lentement, alors  $E_0[\rho_0]$  peut être exprimé comme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_0] = \int \rho_0(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho_0] dr \quad (31)$$

$\varepsilon[\rho_0]$  est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène avec la densité d'électrons  $\rho_0$ .

Ici,  $\varepsilon_{xc}$  est la somme de l'énergie d'échange et de corrélation

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho_0) = \varepsilon_X^{LDA}(\rho_0) + \varepsilon_C^{LDA}(\rho_0) \quad (32)$$

De même,

$$E_{XC}^{LDA} = E_X^{LDA} + E_C^{LDA} \quad (33)$$

#### **I.3.2.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)**

Malgré sa simplicité, l'approximation locale de la densité s'est révélée inadéquate pour décrire certains systèmes fortement corrélés. Pour cette raison, des extensions de l'approximation locale de la densité ont été développées. Les étapes logiques à cet égard sont l'utilisation non seulement de l'information sur la densité  $\rho(r)$  à un point particulier  $r$ , mais aussi de

l'information sur le gradient de la densité de charge  $\nabla\rho(r)$ , afin de tenir compte de la non-homogénéité de la véritable distribution de la densité électronique dans un système réel. Ainsi, nous pouvons écrire l'énergie d'échange-corrélation sous une forme connue sous le nom d'approximation de gradient généralisée (GGA).

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int f^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (34)$$

Où  $f$  est une fonction des densités électroniques et de leurs gradients et  $E_{XC}^{GGA}$  est généralement divisé en parties d'échange et de corrélation, qui sont modélisées séparément

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (35)$$

Pour de nombreuses propriétés telles que les géométries et les énergies des états fondamentaux des molécules et des solides, l'approximation du gradient généralisé peuvent donner de meilleurs résultats que LDA, ceci est particulièrement vrai pour les liaisons covalentes et les systèmes faiblement liés. Plusieurs fonctionnelles GGA ont été développées et sont actuellement utilisées. La forme fonctionnelle de  $f^{GGA}$  est considérée comme une correction de l'échange et de la corrélation LDA.

Au sein de GGA, l'énergie d'échange  $E_X^{GGA}$  Eq. (35) prend la forme :

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_X[\rho(r)] F_X^{GGA}(s) dr \quad (36)$$

Où  $\varepsilon_X$  correspond à LDA et  $F_X^{GGA}(s)$  est le facteur d'amélioration qui indique combien d'énergie d'échange est amélioré sur la valeur LDA pour un  $\rho(r)$  donné. Le choix de  $F_X$  fait la différence entre les différentes fonctionnelles d'échange GGA rapportées dans la littérature. Ici,  $s$  est un gradient réduit sans dimension.

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}(r)} \quad (37)$$

Les fonctionnelles les plus connues et les plus couramment utilisées, sont les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [19], de Perdew, Wang (PW91) [20] et de Perdew- Wang modifiée

par Adamo et Barone [21] (MPW). Les fonctionnelles de Perdew (P86) [22] et de Lee, Yang et Parr (LYP) [23] et celle de Becke [24] notée B96, sont utilisées pour la corrélation, Toutes ces fonctionnelles ont visé l'amélioration de l'estimation des énergies de liaisons dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

### I.3.2.3. Les fonctionnels hybrides

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides dans lesquelles on utilise tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas à une meilleure précision. La fonctionnelle hybride la plus populaire est B3LYP [25] elle se compose de la fonctionnelle d'échange  $E_X^{88}$  de Becke et de la fonctionnelle de corrélation  $E_C^{LLP}$  de Lee, Yang et Parr utilisées toutes les deux comme corrections du gradient de la fonctionnelle d'échange et de corrélation LDA. Dans cette fonctionnelle B3LYP le nombre de paramètres impliqués est mentionné, B3LYP signifie Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr, et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_{XC}^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X \left( \underbrace{E_X^{GGA}}_{B88(B)} - E_X^{LDA} \right) + a_C \left( \underbrace{E_C^{GGA}}_{LYP} - E_C^{LDA} \right) \quad (38)$$

Où  $a_0 = 0,20$ ,  $a_X = 0,72$  et  $a_C = 0,81$ , sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

Bien que de nombreuses fonctionnelles sont actuellement disponibles et peuvent fournir des résultats très précis, comme la fonctionnelle PBE0 (PBE1PBE) [26] proposée par Adamo et Barone. Cette fonctionnelle ne contient aucun paramètre ajustable, elle a été testé sur un jeu des molécules de référence [27].

$$E_{XC}^{PBE} = E_{XC}^{CCA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad (39)$$

$E_X^{PBE}$  C'est l'échange de la fonctionnelle PBE développé par Perdew, Burke et Ernzerhof [28].



Il existe aussi un partitionnement différent du terme d'interaction inter-électronique ayant conduit à la création de la fonctionnelle CAM-B3LYP par Yanai et al. [29] :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (40)$$

Le paramètre  $\alpha$  permet d'incorporer une certaine portion  $\alpha$  d'échange Hartree-Fock sur tout l'espace, et le paramètre  $\beta$  permet d'incorporer la contre-partie d'échange DFT.

Où  $\alpha = 0,19$ ,  $\beta = 0,46$  et  $\mu = 0,33$ .

Une nouvelle fonctionnelle appelée MN15 développée par l'université du Minnesota (Etats-Unis), offre une précision plus étendue que toutes les fonctionnelles précédemment disponible [30], la fonctionnelle MN15 est :

$$E_{xc}^{MN15} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + E_{nxc} + E_c \quad (41)$$

Où  $E_x^{HF}$  est l'énergie d'échange non local de Hartree-Fock calculé a partir des orbitales de Kohn-Sham,  $X$ : le pourcentage d'échange de Hartree-Fock,  $E_{nxc}$ : l'énergie local non séparable d'échange et corrélation,  $E_c$ : l'énergie de corrélation supplémentaire.

Dans le tableau suivant, nous récapitulons les différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature :

**Tableau. 1** : Différentes fonctionnelles rencontrées.

Fonctionnelle	Pourcentage d'échange HF (%)	Année	Type	Références
<i>pures</i>				
BP86	0	1988	GGA	14 – 15
BVP86	0	1988	GGA	14–16
BLYP	0	1988	GGA	15 -17
PW91	0	1991	GGA	18
PBE	0	1996	GGA	22
revPBE	0	1998	GGA	45
VS98	0	1998	Meta-GGA	24
PBEhole	0	1998	GGA	25
RPBE	0	1999	GGA	46
t-HCTH	0	2002	Meta-GGA	28
TPSS	0	2003	Meta-GGA	29
TPSSKCIS	0	2003	Meta-GGA	29-30
MOHLYP	0	2005	GGA	44

WC06	0	2006	GGA	36
B97-D	0	2006	GGA plus D	37
M06-L	0	2006	Meta-GGA	47
PBEsol	0	2008	GGA	39
SOGGA	0	2008	GGA	40
	<i>entre (5-20)%</i>			
B3PW91	20	1993	Hybrid GGA	15, 18- 19
B3V5LYP	20	1994	Hybrid GGA	15- 17- 19- 21
B3LYP	20	1994	Hybrid GGA	15, 17, 19,20
TPSSh	10	2003	Hybrid meta-GGA	31
t-HCTHhyb	15	2002	Hybrid meta-GGA	28
MPWLYP1M	5	2005	Hybrid GGA	44
TPSS1KCIS	13	2005	Hybrid meta-GGA	29,30,33
B98	21.98	1998	Hybrid GGA	23
	<i>Supérieur à 20%</i>			
PBE0	25	1999	Hybrid GGA	26,27
BMK	42	2004		32
M05	28	2005	Hybrid meta-GGA	35
B97-3	26.93	2005	Hybrid GGA	34
M06	27	2008	Hybrid GGA	36
	<i>variable</i>			
LC-wPBE	0-100	2006	Range-separated-hybrid GGA	38
(wB97X-D)*	22.2-100	2008	Range-separated-hybrid GGA +(D)	41
HSE	0-25	2009	Range-separated-hybrid GGA	42 - 43

### I.3.3. Bases d'orbitales atomiques

Les fonctions de base sont utilisées pour créer les orbitales atomiques (OA) ou les orbitales moléculaires qui sont généralement développées comme une combinaison linéaire avec les coefficients à déterminer. Ces fonctions de base peuvent être classées en deux types principaux :

- Les orbitales de Slater (STO) :

Les fonctions de Slater STO [31], s'écrivent dans leur forme générale :

$$\eta^{STO} = Nr^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (42)$$

Où

$N$  : est un facteur de normalisation.

$\zeta$  : est l'exposant de Slater.

$r$ ,  $\theta$  et  $\phi$  : sont des coordonnées sphériques définissant la position de l'électron.

$Y_{lm}$  : est la partie du moment angulaire.

$n$ ,  $l$  et  $m$  sont les nombres quantiques classiques.

Les bases de Slater sont moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques. Il existe plusieurs types de bases STO :

- Bases dites simple zéta (SZ) dans lesquelles chaque orbitale de Hartree-Fock, est décrite par une seule fonction.

-Bases dites double zéta (DZ), triples zéta (TZ), quand elles sont représentées par 2,3 STO.

- Les orbitales Gaussiennes (GTO) :

Les fonctions gaussiennes GTO, ont été proposées par Boys [32,33], elles sont de la forme :

$$\eta^{GTO} = Nx^1 y^m z^n e^{-ar^2} \quad (43)$$

Où  $x$ ,  $y$  et  $z$  : sont des coordonnées cartésiennes.

La plus simple des bases gaussiennes est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

La base 3-21G est une Split Valence Double Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives. Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation ou de diffusion :

Les fonctions diffuses : augmentent la taille du nuage électronique, pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable, la présence d'orbitales diffuses est notée par le signe +.

Fonction de polarisation : le but de ces orbitaux est de décrire une modification de la forme de la densité électronique autour d'un noyau, il s'agit de modifier la forme des orbitales

atomiques. Pratiquement, à la base considéré, nous rajouterons une \* pour indiquer l'ajout des ces orbitales de polarisation.

### **I.3.4. Les avantages et les inconvénients de la DFT**

La DFT inclut une certaine composante de la corrélation électronique pour le même coût de calcul que les méthodes HF. Cela signifie que c'est un moyen très efficace d'effectuer un calcul plus avancé sur le système et que l'on peut traiter avec plus de précision les systèmes trop grands pour les méthodes post-HF, à savoir les méthodes MP2, CCSD (T), CISD. Les méthodes DFT (avec des ensembles de bases d'ondes planes) nous permettent également d'utiliser des méthodes de structure électronique sur la phase condensée (en particulier les solides cristallins ou métalliques).

Les méthodes DFT ne sont pas systématiquement améliorables comme les méthodes basées sur la fonction d'onde et il est donc impossible d'estimer l'erreur associée aux calculs sans faire référence à des données expérimentales ou à d'autres types de calculs. Le choix des fonctionnelles est décourageant et peut avoir un réel impact sur les calculs [34].

Il est difficile d'utiliser le DFT pour décrire les interactions intermoléculaires en particulier celles qui impliquent des forces de dispersion ou des systèmes dans lesquels les forces de dispersion sont en concurrence avec d'autres interactions (biomolécules).

## **I.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendant du temps (TD-DFT)**

La DFT est très efficace pour résoudre les propriétés de l'état fondamental des électrons dans les potentiels indépendants du temps. Mais comme la densité utilisée dans DFT est la densité de l'état fondamental, les problèmes d'excitation ne peuvent pas être résolus par la méthode DFT, aussi, quand le système a un potentiel dépendant du temps, nous devons étendre le DFT pour le résoudre. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT) est une telle extension de DFT.

Comme le théorème de Hohenberg-Korn est à la DFT, le théorème de Runge-Gross [35] est à la TD-DFT.

Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_i^{KS}(r_1, t) = \left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}[\rho](r_1, t) \right) \varphi_i^{KS}(r_1, t) \quad (44)$$

Où la densité est

$$\rho(r_1, t) = \sum_{i=1}^n \left| \varphi_i^{KS}(r_1, t) \right|^2 \quad (45)$$

Dans ce cas le potentiel de Kohn-Sham  $V_{eff}(r_1, t)$  se compose de trois parties : le potentiel de Coulomb entre les électrons, le potentiel externe agissant sur les particules et contient aussi le potentiel d'échange-corrélation

$$V_{eff}(r_1, t) = V_{ext}(r_1, t) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1, t)\rho(r_2, t)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + V_{XC}(r_1, t) \quad (46)$$

Bien que la TD-DFT soit une méthode conçue pour le système avec un potentiel externe dépendant du temps, elle peut également être utilisée comme une amélioration de la DFT à l'état fondamental pour calculer les propriétés statiques des atomes et des molécules telles que les fréquences de transition et la force d'oscillation.

Dans de nombreux cas, nous ne sommes intéressés que par la réponse à un faible changement de potentiel  $\delta V_{ext}(r, t)$ , donc la fonction  $\chi$  qui présente une réponse linéaire est utilisée, c'est-à-dire que nous voulons savoir quelle est la perturbation du premier ordre. Après la transformation de Fourier nous pouvons récrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

$$\delta \rho_1(r_1, t) = \int \chi(r_1, r_2, \omega) \delta V_{ext}(r_2, \omega) dr_2 \quad (47)$$

Dans le cas de la TD-DFT, Kohn et Sham remplace la fonction qui est la réponse linéaire exacte  $\chi$  par une fonction  $\chi_s$  qui est la réponse du système de Kohn et Sham non interagissant.

A ce moment le  $V_{ext}$  est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham, donc  $\chi_s$  qu'on appelle fonction réponse peut s'écrire :

$$\chi_s(r_1, r_2; \omega) = \sum_I (n_j - n_i) \frac{\varphi_i(r_1)\varphi_j^*(r_1)\varphi_i(r_2)\varphi_j^*(r_2)}{\omega + (\varepsilon_i - \varepsilon_j) + i\eta} \quad (48)$$

La réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant en TD-DFT, est représenté par :

$$\delta \rho = \chi_s \delta V_{eff} \quad (49)$$

Que nous récrire avec la variation du potentiel effectif  $V_{eff}$  comme suit :

$$\delta V_{eff} = \underbrace{\int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2}_{\text{terme de coulomb}} + \underbrace{\delta V_{ext}(r_1, \omega)}_{\text{terme externe}} + \underbrace{\delta V_{xc}(r_1, \omega)}_{\text{terme d'échange-corrélation}} \quad (50)$$

Le terme d'échange-corrélation s'écrit comme :

$$\delta V_{xc}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad (51)$$

Ou  $f_{xc}$  est le noyau de l'échange-corrélation,

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad (52)$$

Ici  $\varepsilon_{xc}$  est la fonctionnelle d'échange-corrélation.

## I.5. Application des méthodes de chimie quantique

### I.5.1. Optimisation de la géométrie

Optimisation de la géométrie est le nom du processus qui tente de trouver la configuration de l'énergie minimale de la molécule. Un point de départ raisonnable pour l'optimisation de la géométrie est d'utiliser des données expérimentales, c'est-à-dire les données de diffraction des rayons X des molécules chaque fois que cela est possible. L'énergie et les fonctions d'onde sont calculées pour l'estimation initiale de la géométrie, qui est ensuite modifiée de façon itérative jusqu'à ce que (I) un minimum d'énergie ait été identifié et (II) les forces dans les molécules soient nulles. Cela peut souvent être difficile pour les molécules non rigides, où il peut y avoir plusieurs minima d'énergie, et un effort peut être nécessaire pour trouver le minimum global. Mais dans les cas où les molécules ont des structures inconnues ou non confirmées, l'optimisation de la géométrie peut également être utilisée pour localiser les minimums sur une surface d'énergie potentielle. A chaque point, l'énergie et le gradient sont calculés. Les constantes de force sont généralement estimées à chaque point et ces constantes spécifient la courbure de la surface à ce point.

Pour déterminer si l'optimisation de la géométrie a trouvé un état minimum ou un état de transition, il est nécessaire d'effectuer des calculs de fréquence. Un état de transition est un point qui relie deux minimums sur la surface d'énergie potentielle, et est caractérisé par une fréquence imaginaire. Une structure minimale n'aura pas de fréquence imaginaire.

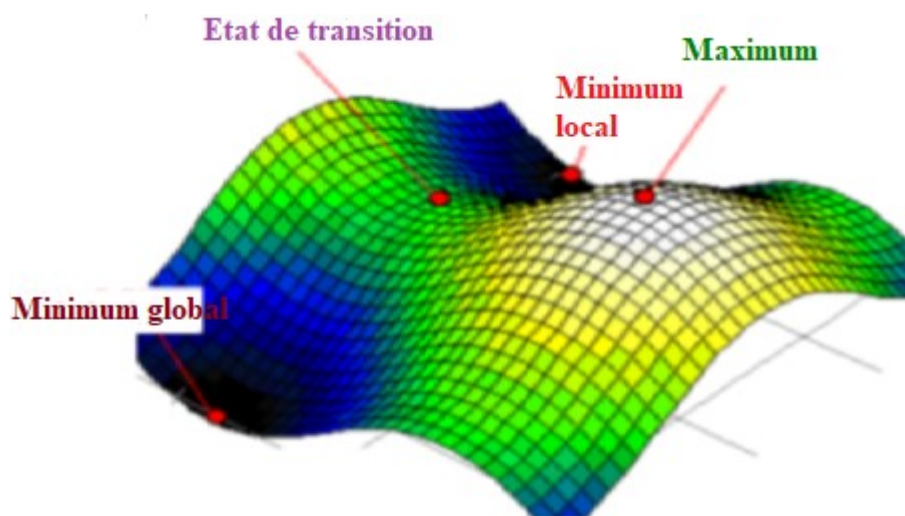


Figure. 1 : Courbe d'énergie potentielle en 3D [36].

#### IV.3.2. Principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF)

En 1954, Fukui et ses collègues ont produit deux papiers importants [37,38]. Dans le premier cas, Fukui a étendu sa méthode pour inclure l'attaque nucléophile et radicalaire sur les hydrocarbures conjugués, montrant qu'ils pouvaient être corrélés, respectivement, avec la position du substrat ayant la plus grande densité électronique virtuelle pour l'orbitale moléculaire la plus basse (appelé plus tard LUMO) et la position ayant les plus grandes densités combinées de HOMO-LUMO. Il a également étendu ses substrats et types de réaction pour inclure des réactions de substitution pour les hétéroaromatiques et les réactions d'addition pour les alcènes conjugués et a commencé à parler des orbitales frontières.

Dans le deuxième article, Fukui a utilisé la théorie de la perturbation pour fournir la justification théorique manquante de son approche. La théorie de la perturbation indique que, lorsque deux espèces commencent à réagir l'une avec l'autre ou à se perturber, des interactions stabilisatrices ne peuvent se produire que lorsque les orbitales moléculaires occupées d'une espèce interagissent avec les orbitales moléculaires inoccupées des autres espèces et que l'ampleur de cette stabilisation dépend directement du chevauchement entre les orbitales et inversement de leur séparation énergétique. Comme toutes les orbitales du substrat et du réactif, les HOMO et LUMO présentent la plus petite séparation énergétique, cela expliquait leur importance dans la détermination de la réactivité, alors que le critère du chevauchement maximal expliquait pourquoi la position d'attaque préférée correspondait au maximum à la densité d'orbitale frontière.

À la fin des années 1950 et au début des années 1960, Fukui et ses collègues ont continué d'affiner et d'étendre la méthode des orbitales frontières. Ils ont utilisé diverses combinaisons de densités d'électrons frontières pour générer de nouveaux indices de réactivité (appelés indices de «délocalisation» et de «super délocalisation»), ont exploré de nouvelles dérivations théoriques et surtout ont continué à appliquer la méthode à de nouvelles classes de réactions et de substrats, y compris les réactions de cycloaddition polycentrique, réactions de substitution pour les alcanes saturés, interactions à trois espèces, catalyse et réactions photochimiques.

- **Les grandes suppositions de la théorie OMFs sont donc présentées ci-dessous :**

1- Dans le cadre de l'étude de la réactivité, toutes les interactions qui se déroulent entre deux orbitales occupées sont négligeables et les interactions HOMO-LUMO sont essentielles dans l'étude conformationnelle.

2- On ne prend en considération que les interactions entre les OMFs occupés de l'un et les OMFs vacants de l'autre. Dans le cas de réactions polaires ou ioniques, la principale interaction se produit entre la HOMO du nucléophile et la LUMO de l'électrophile.

3- Il est indispensable que tous les réactifs se caractérisent exactement par une configuration électronique simple et unique.

4- Dans le cadre de la théorie des OMFs, on traite les OMFs de l'état de transition. Dans la pratique, les OMFs des réactifs de départ sont utilisés à leur place.

5- La théorie OMF ne s'applique qu'aux réactions biomoléculaires.

### **1.5.3. Calcul du moment dipolaire et de la polarisabilité**

Le programme Gaussian 09 a été utilisé pour calculer le moment dipolaire ( $\mu$ ) et la polarisabilité ( $\alpha$ ) des molécules, basée sur l'approche en champ fini. Suivant les définitions de Buckingham [39], le moment dipolaire total et la polarisabilité moyenne dans un cadre cartésien sont définis par :

$$\mu = \left( \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \right)^{1/2} \quad (53)$$



$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] \quad (54)$$

Le composant  $\alpha$  est exprimé en unités atomiques et par conséquent, la valeur calculée est convertie en unités e.s.u. ( $\alpha : 1 \text{ a.u.} = 0,1482 \times 10^{-24} \text{ e.s.u.}$ ).

#### I.5.4. Calcul de Fréquence

Les spectres IR des molécules peuvent être prédits pour toute structure moléculaire optimisée. La position et l'intensité relative des bandes vibrationnelles calculées sont indépendantes de l'expérience et peut donc être utilisée comme un outil pour confirmer les positions de pic dans les spectres expérimentaux ou pour prédire les positions et les intensités des pics lorsque les données expérimentales ne sont pas disponibles. Les fréquences calculées sont basées sur le modèle harmonique, tandis que les fréquences vibratoires réelles sont anharmoniques. Cela explique en partie les écarts entre les fréquences calculées et expérimentales. L'énergie totale d'une molécule comprenant N atomes près de sa structure d'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} q_i^2 + V_{eq} + \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} q_i q_j \quad (55)$$

Ici, les déplacements cartésiens en masse,  $q_i$ , sont définis en termes de les emplacements  $X_i$  des noyaux par rapport à leurs positions d'équilibre  $X_{ieq}$  et leurs masses  $M_i$ ,

$$q_i = M_i^{1/2} (X_i - X_{ieq}) \quad (56)$$

$V_{eq}$  est l'énergie potentielle à la configuration nucléaire d'équilibre et l'expansion d'une série de puissances est tronquée au second ordre [40]. Pour un tel système, l'équation de mouvement de mécanique classique prend la forme

$$Q = \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i, \quad j=1, 2, 3 \dots 3N \quad (57)$$

Les constantes de force quadratiques de  $f_{ij}$  sont les deuxièmes dérivées de l'énergie potentielle par rapport au déplacement cartésien pondéré en masse, évaluées à la configuration nucléaire d'équilibre, c'est-à-dire

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{eq} \quad (58)$$

Le  $f_{ij}$  peut être évalué par seconde différenciation numérique,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{\Delta(\Delta V)}{\Delta q_i \Delta q_j} \quad (59)$$

Par première différenciation numérique des premiers dérivés analytiques,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} = \frac{\Delta(\partial V / \partial q_j)}{\Delta q_i} \quad (60)$$

L'équation (55) peut être résolue par des méthodes standard [41] pour produire un ensemble de fréquences vibrationnelles en mode normal  $3N-6$  d'entre eux (5 pour les molécules linéaires) seront nuls car ils correspondent à des degrés de liberté translationnels et rotationnels (plutôt que vibrationnels). Les modes normaux de vibration sont des simples oscillations harmoniques autour d'un minimum d'énergie locale. Les nombres d'ondes calculés par DFT, pour la majorité des modes normaux, sont généralement légèrement supérieurs à ceux de leurs homologues expérimentaux et des facteurs d'échelle appropriés [42,43] sont donc employés pour avoir un meilleur accord avec les nombres d'ondes expérimentaux.

### 1.5.5. Calcul des spectres UV-Visible

L'absorption du rayonnement dans la région UV-vis du spectre dépend de la structure électronique des espèces absorbantes telles que les atomes, les molécules, les ions ou les complexes. Dans les molécules, les énergies électroniques, de vibration et de rotation sont quantifiées. Un niveau d'énergie électronique donné a un certain nombre de niveaux d'énergie vibratoire et chaque niveau d'énergie vibratoire a un certain nombre de niveaux d'énergie de rotation. Lorsqu'un photon d'une longueur d'onde donnée interagit avec la molécule, il peut provoquer une transition entre les niveaux d'énergie électroniques si son énergie correspond à la différence dans la région de ces niveaux. La région visible du spectre comprend des énergies de photons de 36 à 72 Kcal / mol, et la région du proche ultraviolet, sur 200 nm, étend cette gamme d'énergie à 143 Kcal / mole, cette énergie est suffisante pour promouvoir l'électron externe à plus haute énergie les niveaux. En règle générale, la promotion de l'électron favorisée énergétiquement sera la forme de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO). L'absorption du rayonnement UV-visible correspond à plusieurs transitions électroniques **Figure .2**.

### Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

D'après le graphique de la **Figure. 2**, cette transition nécessite un  $\Delta E$  élevé. Elle ne sera donc possible que pour des faibles longueurs d'onde, de l'ordre de 190 nm. Ce genre de transitions s'observe dans les molécules ne possédant que des liaisons simples, en l'occurrence les alcanes. Elles ne présentent que peu d'intérêt.

### Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Ce type de transition n'existe que dans les composés possédant des électrons  $\pi$ , issus des doubles ou triples liaisons. Cette transition est assez intense car énergétiquement favorable. La valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption dépend de l'environnement de la double liaison.

### Transitions $n \rightarrow \pi^*$

C'est la transition dont l'énergie est la plus basse. Néanmoins, elle ne correspond qu'à un faible pic sur les spectres. Elle n'existe que lorsque qu'un élément possédant un doublet non liant (O, N, S.) se trouve lié par une double liaison à un autre élément (C=O, C=S, N=O). C'est une transition interdite donc de faible  $\epsilon$ .

### Transitions $n \rightarrow \sigma^*$

Ces transitions nécessitent moins d'énergie que les  $\sigma \rightarrow \sigma^*$

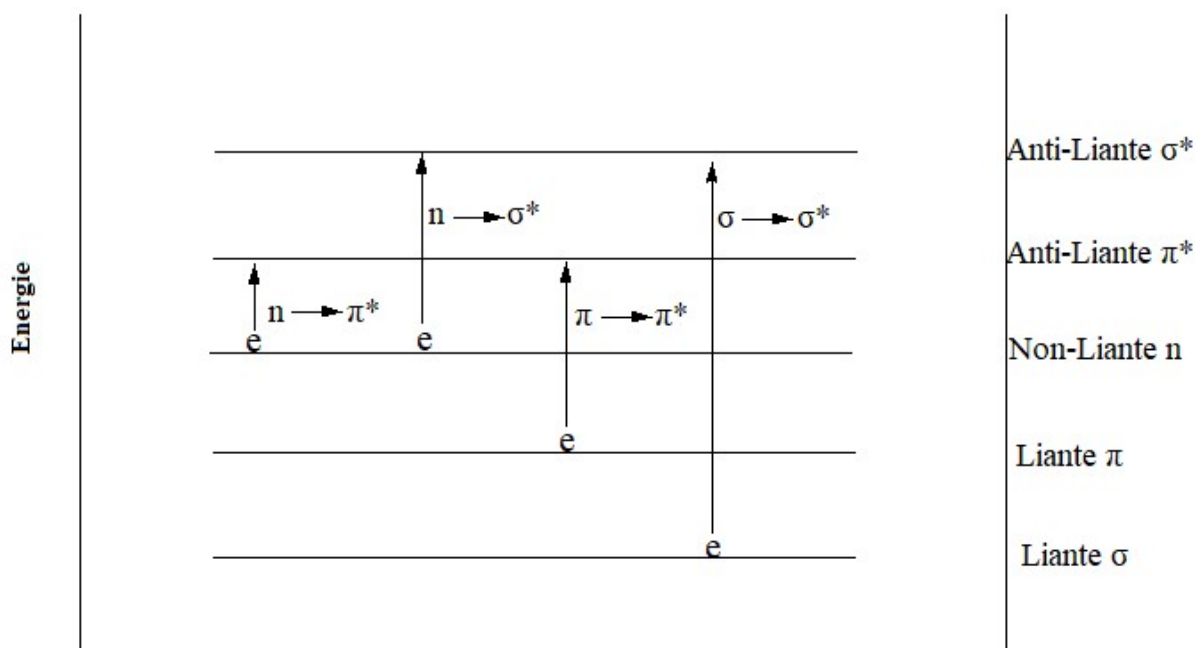


Figure. 2 : Transitions électroniques.

Les spectres UV de la substance sont caractérisés par deux paramètres majeurs à savoir la position maximum de la bande d'absorption appelée  $\lambda_{\max}$  et l'intensité des bandes. Le  $\lambda_{\max}$  se réfère à la longueur d'onde de la plupart des radiations absorbées et est une mesure de la différence dans les niveaux d'énergie électroniques impliqués dans la transition. D'autre part, l'intensité indique la probabilité de transition, c'est-à-dire si la transition est autorisée ou non. C'est aussi une mesure de la concentration des espèces absorbantes. La spectroscopie UV obéit à la loi de Beer-Lambert qui stipule que: faisceau de lumière monochromatique est passé à travers une solution d'une substance absorbante, le taux de diminution de l'intensité du rayonnement avec l'épaisseur et la solution absorbante est proportionnelle au rayonnement incident ainsi que la concentration de la solution.

L'expression de la loi Beer-Lambert est

$$A = \log(I_0/I) = Ecl \quad (61)$$

$I_0$ =Intensité de la lumière incidente sur la cellule d'échantillonnage

$I$ =Intensité de la lumière laissant la cellule d'échantillon

$C$ =Concentration molaire

$L$ =Longueur de la cellule d'échantillon (cm)

$E$ = Absorption molaire

La loi de Beer-Lambert est le principe de base de la spectroscopie UV. La spectroscopie UV-VIS constitue la base de l'analyse de différentes substances telles que les substances inorganiques, organiques et biochimiques. Elle trouve des applications dans la recherche, les industries, les laboratoires cliniques et l'analyse chimique d'échantillons environnementaux [44].

## **I.6. Principe de la DFT conceptuelle**

L'un des traits les plus pertinents du langage de la fonctionnelle de la densité est son aptitude à définir et à élucider des concepts chimiques importants de la structure et de la réactivité moléculaires. Parallèlement au développement de modèles de chimie quantique pour aborder l'équation de Hohenberg-Kohn [45], Parr a mis au point la «DFT conceptuelle» à la fin des années 1970 et au début des années 1980 [46]. La DFT conceptuelle est un sous-champ DFT dans lequel on essaie d'extraire des concepts et principes pertinents de la densité électronique permettant de comprendre et de prédire le comportement chimique d'une molécule. Parr et ses collègues, et plus tard une grande communauté des chimistes théoriciens, ont été en mesure de donner des définitions précises de concepts chimiques déjà connus et utilisés depuis de

nombreuses années dans diverses branches de la chimie, l'électronégativité en étant l'exemple le plus notable, fournissant ainsi leurs calculs avec une utilisation quantitative. Ici, les indices les plus pertinents définis dans la DFT conceptuelle [47] pour l'étude de la réactivité organique sont discutés.

### I.6.1. Le potentiel chimique électronique $\mu$ et l'Indice d'électronégativité $\chi$

En 1983, Parr a défini le potentiel chimique électronique  $\mu$  comme les variations d'énergie du système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe fixe  $v(r)$ , c'est-à-dire le potentiel créé par les noyaux [48]. Le potentiel chimique électronique  $\mu$  est associé à la faisabilité d'un système d'échange de la densité électronique avec l'environnement à l'état fondamental.

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (62)$$

En appliquant l'approximation des différences finies, l'expression suivante est obtenue:

$$\mu \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (63)$$

Où  $I$  et  $A$  sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome ou de la molécule. Bien qu'un grand nombre des valeurs expérimentales  $I$  pour les molécules organiques puissent être obtenues, un très petit nombre des valeurs expérimentales  $A$  peut être trouvé. En utilisant le théorème de Koopmans [49] et le formalisme de Kohn-Sham [50] dans la DFT, ces énergies peuvent être approchées par les énergies HOMO et LUMO telles que  $I$  par ' $E_{HOMO}$ ' et  $A$  par ' $E_{LUMO}$ '. Par conséquent, le potentiel chimique électronique  $\mu$  peut être exprimé comme suit :

$$\mu \approx \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad (64)$$

Car il n'existait pas de méthode systématique pour évaluer les électronégativités pour les atomes et les molécules avec les échelles existantes établies par Pauling [51,52]. l'électronégativité est défini comme le négatif de potentiel chimique électronique  $\mu$  [53].

$$\chi = -\mu \approx \frac{(I + A)}{2} \quad (65)$$

### I.6.2. La Dureté chimique $\eta$ et la Mollesse globale $S$

La dureté chimique  $\eta$  peut être considérée comme la résistance d'une molécule à l'échange de densité électronique avec l'environnement [54].

$$\eta \approx \frac{(I - A)}{2} \quad (66)$$

Qui par substitution de I par ' $E_{HOMO}$ ' et A par ' $E_{LUMO}$ ' peut être exprimé comme:

$$\eta \approx \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (67)$$

Habituellement, le terme 1/2 est négligé, de sorte que la dureté chimique  $\eta$  est exprimée comme:

$$\eta \approx (E_{LUMO} - E_{HOMO}) \quad (68)$$

D'autre part, la Mollesse chimique  $S$  a été introduite comme l'inverse de la dureté chimique  $\eta$ :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (69)$$

### I.7. Généralités sur les cellules photovoltaïques sensibilisées

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à 1839 par un physicien français nommé Edmond Becquerel [55]. Il a observé un courant électrique en éclairant deux feuilles de métal (électrodes) qui ont été trempées dans une solution d'électrolyte [56]. Par la suite, Pochettino en 1906 [57] et Volmer en 1913 [58] montrèrent une hausse de la photoconductivité dans un dispositif à base d'anthracène. Malheureusement les premiers rendements furent très faibles.

Les cellules solaires les plus classiques sont à base de plaquettes de silicium cristallin [59]. Aujourd'hui, la plupart des panneaux solaires résidentiels commercialisés appartiennent à cette génération. Les matériaux les plus couramment utilisés pour les panneaux photovoltaïques à couche mince (également connu sous le nom de la deuxième génération) sont le tellure de cadmium (CdTe), le sélénium de cuivre et d'indium et de gallium (CIGS) et le silicium amorphe. Les coûts associés à leurs productions sont nettement inférieurs à ceux de la première génération. Cependant, l'efficacité des cellules à couches minces est également inférieure à celle de la première génération. Leur production et leur application largement répandues sont également limitées par la rareté de leurs matériaux (par exemple l'indium, le

sélénium et le tellure), ainsi que par la forte toxicité du cadmium [60]. Enfin, la troisième génération de cellules solaires englobe toutes les technologies émergentes, basées sur divers nouveaux matériaux, pour développer de nouveaux dispositifs PV. Le point focal de la troisième génération est la production de cellules solaires plus rentables et plus efficaces pour différents types d'applications.

La cellule solaire à colorant (DSSC) [61] est un membre représentatif de la troisième génération des dispositifs PV. Le DSSC se distingue des cellules solaires conventionnelles par ses principes de conception et de fonctionnement. Dans les cellules solaires conventionnelles, le semi-conducteur est à la fois responsable de l'absorption de la lumière et du transport de la charge. En revanche, un DSSC sépare ces deux tâches. C'est-à-dire que la lumière est absorbée par un colorant, avec une séparation de charge et un transport d'électrons se produisant au niveau d'une électrode semi-conductrice (par exemple du dioxyde de titane  $TiO_2$ ).

Au cours des vingt dernières années, les chercheurs ont montré un intérêt accru pour le développement et l'investigation de ce type de cellule solaire. Les DSSC sont intéressants parce qu'ils sont économiquement viables, en raison des matériaux et des processus de fabrication rentables qui leur sont associés.

### I.7.1. Principe de fonctionnement

Afin de décrire le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à colorant (Grätzel), une représentation schématique est décrite sur la **Figure.3**.

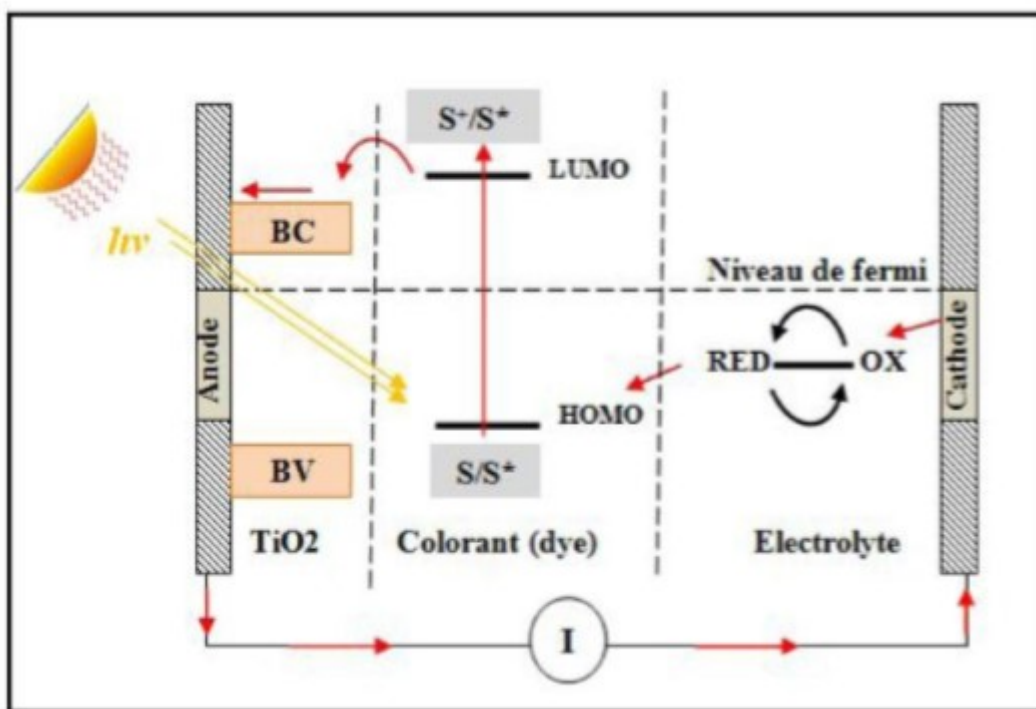


Figure. 3 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

Les cellules Grätzel, du nom de leur concepteur [61] (ou cellules sensibilisées par un colorant) ont un fonctionnement différent des autres types de cellules, les fonctions d'absorption des photons et du transfert de charges y sont différenciées, la partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant (appelé sensibilisateur S) situé à l'interface d'un semi-conducteur (SC) de type n (dioxyde titane  $\text{TiO}_2$  et un électrolyte (système redox, généralement  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ ).

Lors de l'absorption d'un photon, le sensibilisateur passe de son état fondamental à l'état excité ( $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}^*$ ), il est alors en mesure d'injecter un électron dans la bande de conduction du SC de type n. L'électron injecté traverse la couche de SC pour rejoindre le circuit externe et générer un courant. Le sensibilisateur (alors sous la forme  $\text{S}^+$ ) retourne à son état fondamental par l'échange trou/électron avec le système redox qui s'oxyde et donne alors sa charge à la contre-électrode, ce qui lui permet de revenir aussi à son état fondamental.

## **I.8. Logiciels utilisés**

### **I.8.1. Le code Gaussian 09**

Gaussian a été publié sous le nom de Gaussian 70 par John Pople et al. à l'Université Carnegie Mellon en 1970. Cette première version du programme a reçu plus de 200 citations, et Pople a partagé le prix Nobel de chimie 1998 pour ses contributions dans le domaine de la chimie computationnelle. Le logiciel gaussien continue d'être maintenu par Gaussian, Inc.

Dans ce travail, le code Gaussian 09 est utilisé pour l'optimisation de la géométrie et pour déterminer les différentes propriétés des molécules considérées. Les calculs par chimie quantiques fournissent des données utiles qui complètent les données expérimentales sur les structures, les propriétés et les réactions des molécules. Les calculs sont basés principalement sur l'équation de Schrödinger pour générer des distributions électroniques et de charges, géométrie moléculaire en état fondamental et excité, nombres d'ondes spectrales (spectres IR, Raman, RMN et UV-Vis), surfaces d'énergie potentielle, calculs thermodynamiques (chaleur des réactions, énergie d'activation) et d'autres propriétés observables (moments dipolaires, polarisabilité, etc.). Ces résultats sont particulièrement utiles pour la détermination des propriétés qui sont inaccessibles expérimentalement et l'interprétation des données expérimentales est compliquée. Plus d'informations peuvent être trouvées sur le site officiel du groupe Gaussian [62].

### **I.8.2. GaussView**

GaussView 05 a été utilisée comme interface graphique principale. GaussView a été utilisé pour préparer les fichiers d'entrée et afficher les résultats. Les molécules d'intérêt peuvent être



construites soit à partir de groupes fonctionnels organiques (disponibles dans la bibliothèque GaussView) soit à partir du tableau périodique en sélectionnant un atome à la fois et en insérant les liaisons selon les besoins ou bien les données cristallines peuvent être extraites et modifiées (si nécessaire) à partir de la Cambridge Crystal Structural Database (CCSD). Les minimisations de base peuvent être effectuées à l'aide de la fonction de nettoyage qui utilise l'algorithme VSEPR.

Plusieurs paramètres tels que les longueurs de liaison et les angles peuvent également être ajustés manuellement selon les besoins avant de soumettre un calcul.

## **I.9. Conclusion**

Les développements théoriques ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie un outil indispensable associé à la chimie expérimentale. Les méthodes de la chimie quantique permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Dans la 1ère partie de ce chapitre, nous avons pu ainsi constater qu'au cours des années de développement de la chimie quantique deux voies se sont dégagées ; l'une aborde les problèmes en décrivant les systèmes par une fonction d'onde, l'autre le fait par le biais de sa densité électronique. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

## B. Connaissances générales sur la chimie "click" et sur les techniques expérimentales de caractérisation utilisées

Dans cette partie nous présentons la méthode de synthèse et les différentes techniques expérimentales de caractérisation utilisées dans l'étude des trois composés :

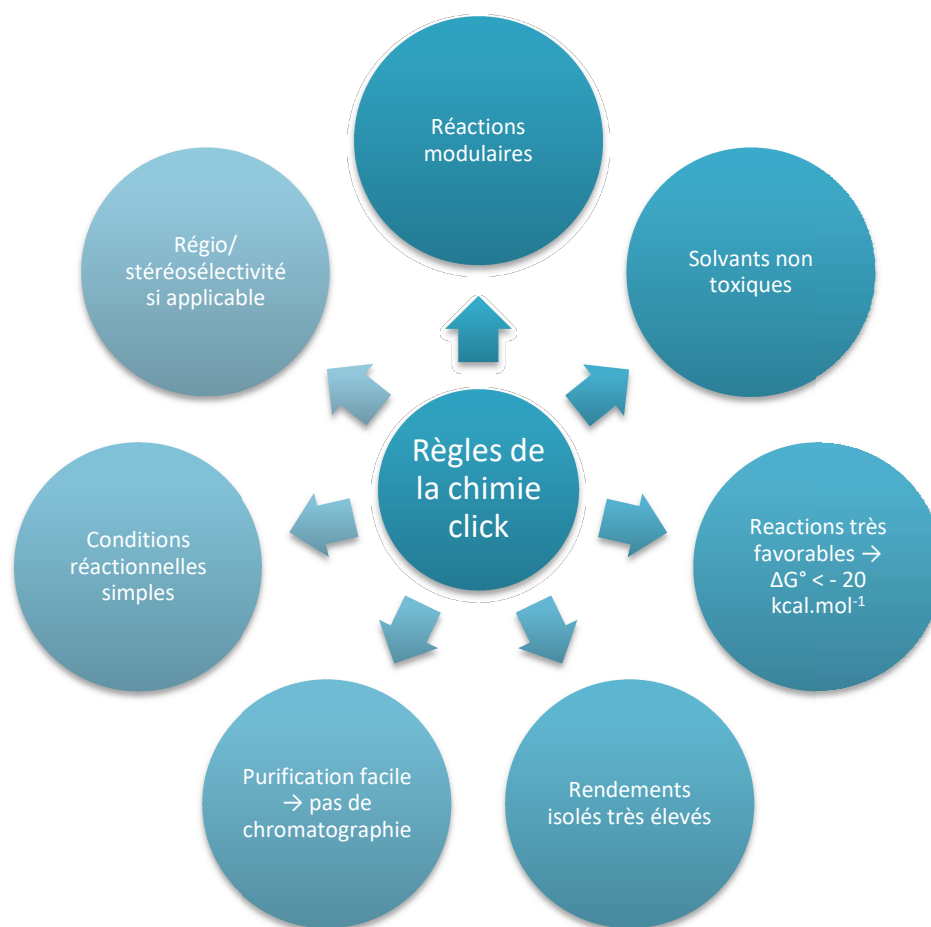
**5a** : *benzo[d]imidazo-3-ure-[1,2-c]-2-éthylé-4-phénylé-1,2,3-triazol-2-ium*,

**5b** : *(4-bromo-benzo)[d]imidazo-3-ure-[1,2-c]-2-éthylé-4-phénylé-1,2,3-triazol-2-ium*

**5d** : *benzo[d]imidazo-3-ure-[1,2-c]-2-éthylé-4-hydroxyméthylé-1,2,3-triazol-2-ium* )

### I.1. La chimie "click"

Mis en avant par Sharpless et al. [1] en 2001, le concept de « chimie click » se définit comme étant des réactions conduisant à la liaison de petites unités carbonées par l'intermédiaire d'hétéroatomes (C-X-C) selon un certain nombre de critères définis sur la **Figure. 4**.



**Figure. 4** : Règles de la chimie "click".

Différents types de réactions peuvent alors être considérés selon le concept de chimie click [63] comme :

- Les réactions de cycloaddition 1,3-dipolaires dont la réaction de Huisgen [64,65] : alcyne-azoture.
- Certaines substitutions nucléophiles, telles que les réactions d'ouvertures de cycle d'hétérocycles électrophiles.
- La chimie du carbonyle non-aldolique comme la formation d'urées, d'hétérocycles aromatiques, oximes, éthers, hydrazines et amides.
- Les additions aux liaisons C-C multiples, en particulier les cas d'oxydation
- La cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC) [66,67].

Ainsi, ce type de réaction permet d'accéder rapidement à une grande diversité de composés. De ce fait, ce concept a été massivement utilisé dans le domaine de la découverte de principe actif au cours des 10 dernières années.

## I.2. Cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le cuivre (CuAAC)

Parmi les exemples les plus connus de chimie click, on retrouve les réactions de cycloadditions 1,3 dipolaires et plus particulièrement la cycloaddition azoture-alcyne. Tout d'abord introduit par Huisgen en 1963 [64,65], ce concept évoquait la liaison d'un azoture et d'un alcyne pour former un cycle triazole mais avec un mélange d'isomères 1,4 et 1,5

### Schéma. 1.

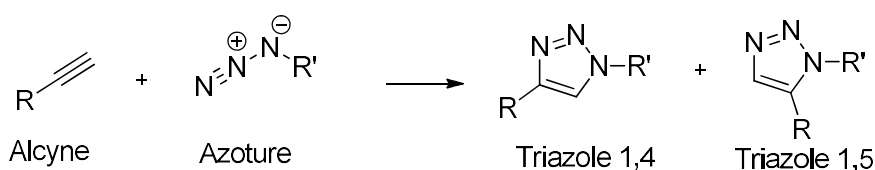


Schéma. 1 : Cycloadditions de Huisgen.

Ce problème de régiosélectivité a été élucidé en 2002 par l'équipe de Sharpless et al. [66], et celle de Meldal et al. [67], en évoquant la possibilité de catalyse au cuivre (concept de CuAAC), la régiosélectivité s'expliquant alors par la coordination simultanée de l'azoture et de l'alcyne au cuivre Schémas. 2.

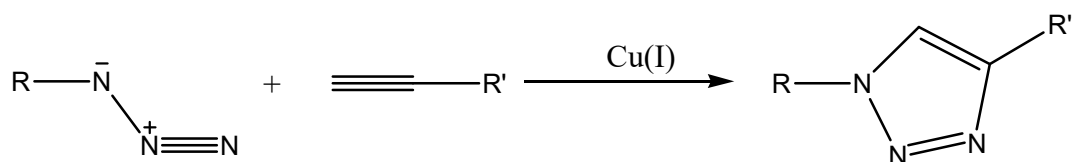


Schéma. 2 : Régiosélectivités de la cycloaddition de Huisgen entre un azoture et un alcyne.

Le cycle catalytique proposé par Sharpless et al. en 2002 Schéma. 3 commence par la formation d'un complexe Cu-acétylide (2), suivi d'un complexe Cu-acétylideazoture (3) qui se cyclise en formant un métallo-cycle intermédiaire (4). Une fois le triazole formé (5), il y a régénération du catalyseur par scission de la liaison Cu-C. Une étude informatique par DFT (« Discrete Fourier Transform ») réalisée par la même équipe permet de confirmer l'hypothèse de la formation de l'intermédiaire Cu-acétylide [69].

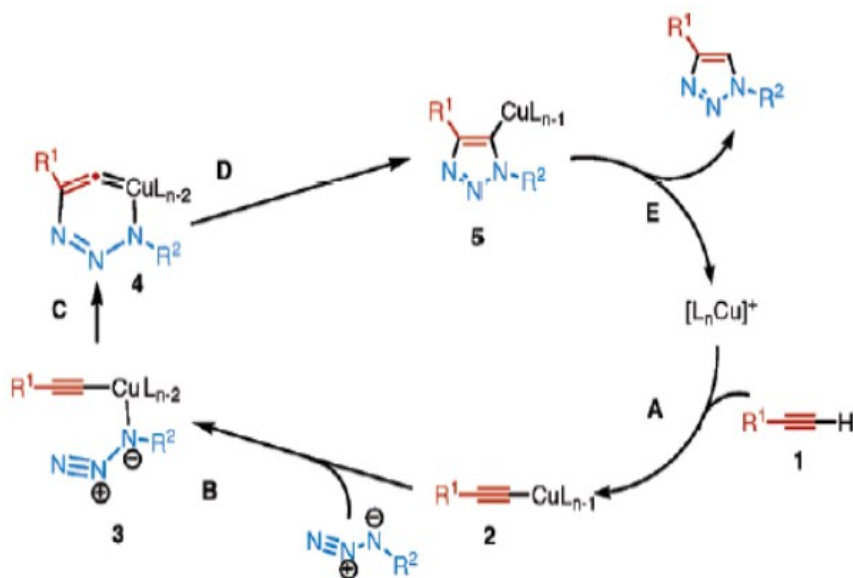


Schéma. 3 : Mécanisme de catalyse de la CuAAC proposé par Sharpless et.al [66,68].

Ce mécanisme est précisé peu après par Finn et al., qui montrent la participation au cycle catalytique d'un deuxième atome de cuivre, jouant a priori un rôle dans l'activation de la fonctionnalité azoture Figure. 5 [70]. Cependant, le rôle et la nature exacts des complexes de cuivre acteurs de cette catalyse demeurent très peu connus [71]. En 2007, Straub et al. réussissent à isoler un complexe Cu(I)-triazolide, intermédiaire de la réaction de CuAAC, montrant que cette réaction n'implique pas obligatoirement la présence d'un complexe de cuivre bi-nucléaire [72].

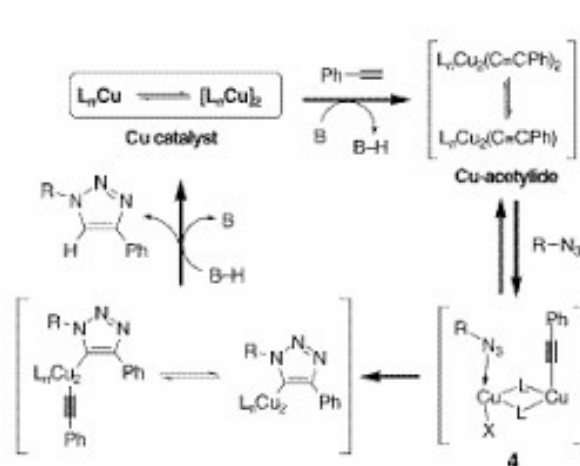
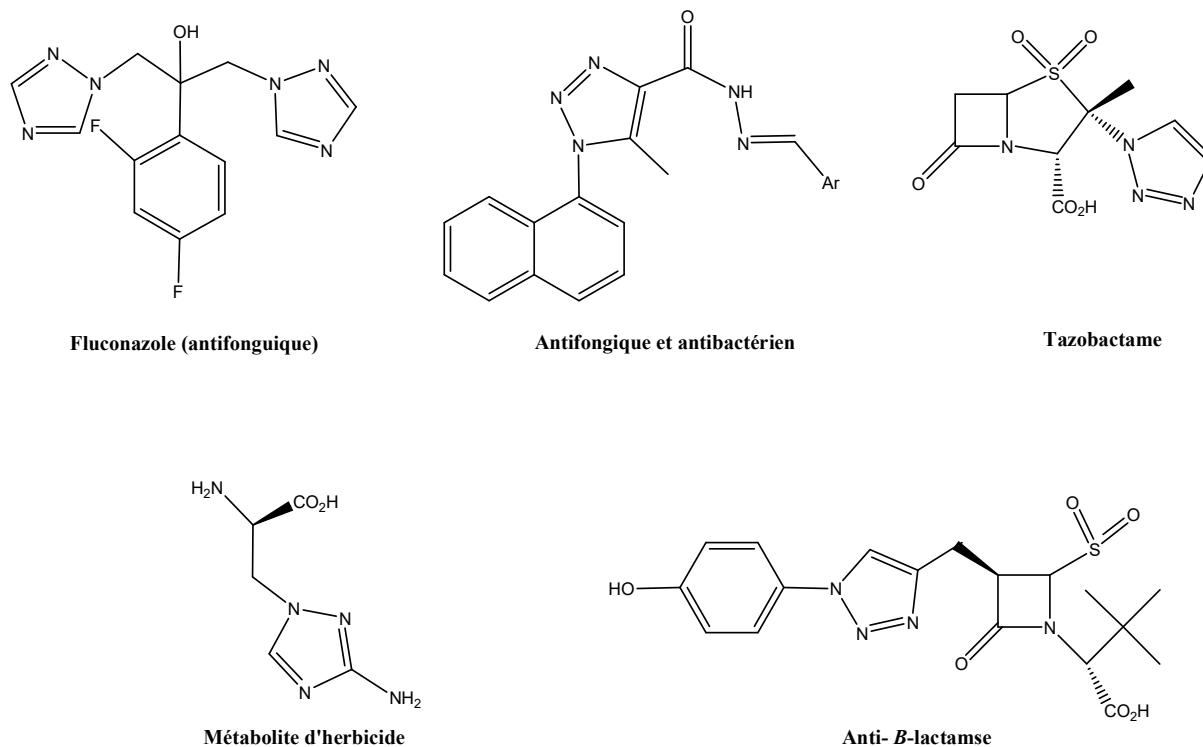


Figure. 5 : Cycle catalytique mettant en jeu deux centres métalliques [70].

### I.3. Activités biologiques des 1,2,3-triazoles

Le noyau triazole possède de nombreux avantages pour la chimie médicinale [73], à cause de sa stabilité en milieu physiologique, leur résistance aux hydrolyses acides et basiques et sa capacité d'engager des interactions de transfert de charge avec des résidus aromatiques, présents par exemple dans les protéines contenant des amino-acides phénylalanine, tyrosine, histidine, ou tryptophane [74]. Dans le même temps, le 1,2,3-triazole possède un moment dipolaire élevé (environ 5 D) et est sensé participer à des liaisons hydrogène, ainsi qu'à des interactions dipôle-dipôle et d'empilements  $\pi$ - $\pi$ . Les molécules à motifs 1,2,3-triazole sont également rencontrés dans des dérivés de type nucléoside, où le cycle triazole remplace la base pyrimidique en conférant aux molécules des propriétés anti-virales (antiHIV, en particulier) [75,76] ou anti-tumorales [77]. Sur le marché pharmaceutique, le noyau 1,2,3-triazole est le pharmacophore d'inhibiteurs de  $\beta$ -lactamases, tels que le Tazobactame.



**Schéma. 4 :** Exemples de composés biologiquement actifs comportant un noyau triazole.

## I.4. Techniques expérimentales

### I.4.1. Diffraction des rayons X

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique communément utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffusées est effectif selon la condition de Bragg :

$$2d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (70)$$

### I.4.2. Spectroscopie Infrarouge

En 1800, William Herschel découvre le rayonnement infrarouge (IR), ces radiations sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes, le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Le phénomène d'absorption dans

l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire, cette vibration implique une variation du moment dipolaire. La spectroscopie d'absorption infrarouge est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [78], elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule.

### **I.4.3. La spectroscopie UV-Visible**

La spectroscopie ultraviolet-visible basée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution dans un domaine d'application comprise entre 200 et 1100 nm, elle s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des molécules et la détermination de la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert). Les résultats de la spectroscopie UV-vis traduit sous la forme d'un spectre présente des bandes due à l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité, ces bandes correspondent à des transitions électroniques.

### **I.4.4. La spectroscopie de fluorescence**

Dans le phénomène de luminescence, le rayonnement émis par des molécules qui, après avoir été excitées par une onde électromagnétique, reviennent à leur niveau d'énergie inférieur. Selon la nature de l'état excité il existe deux phénomènes dans la luminescence : la fluorescence et la phosphorescence. Après l'excitation, la molécule se désactive selon deux processus : radiatifs et non radiatifs.

- **Les processus radiatifs** correspondent au retour à l'état fondamental  $S_0$  à partir du niveau vibrationnel le plus bas du premier état excité singulet  $S_1$  par émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux.
- **Les processus non radiatifs** correspondent aux mécanismes de relaxation non associés à une émission de photon : conversion interne ou relaxation vibrationnelle.

Donc, la fluorescence est un processus radiatif, elle est tout simplement l'émission très rapide (1-10 ns) de la lumière (provenant de l'état excité singulet  $S_1$  d'une molécule).

La fluorescence d'une molécule dépend de sa structure moléculaire, elle est associée au système électronique  $\pi$  d'une molécule insaturée. En effet, les transitions électroniques  $\pi$ - $\pi^*$  sont moins énergétiques que les transitions  $\sigma$ - $\sigma^*$  car les électrons  $\pi$  ne sont pas situés entre les deux atomes contribuant à la liaison chimique et sont donc plus libres que les électrons  $\sigma$ . Les systèmes aromatiques linéaires donnent lieu à des spectres d'émission de fluorescence à des longueurs d'onde plus courtes que les systèmes aromatiques non linéaires [79].

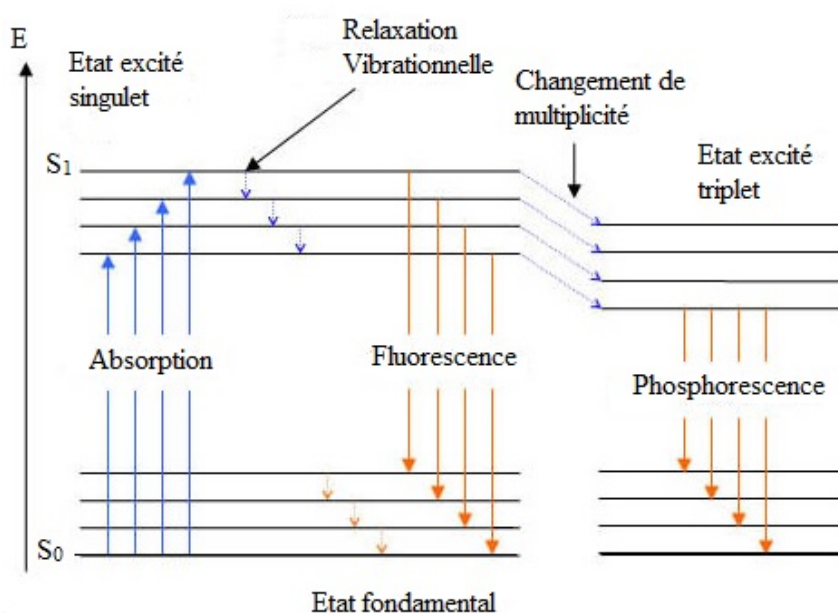


Figure. 6 : Diagramme de Jablonski.

#### I.4.5. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

L'approche classique de détermination de structure par RMN permettant de déterminer des informations structurales par l'interprétation du comportement de l'aimantation nucléaire plongée dans un champ magnétique statique intense  $B_0$  et modifiée par un champ radiofréquence  $B_{RF}(t)$  plus faible, elle désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{129}\text{Xe}$ ). Elle a été supplantée par des techniques impulsives qui consistent à enregistrer le signal dans le temps lors de la relaxation des noyaux. L'influence des perturbations sur un noyau (il doit posséder un spin nucléaire  $I$  non nul) permet de quantifier les états de spins, prenant une seule valeur définie par le nombre de quantique magnétique de spin  $m$ . Le nombre d'états correspond au nombre de valeurs possibles de  $m$  égale à  $2I+1$  valeur comprises entre  $-I \leq m \leq I$ . On définit le moment magnétique  $\vec{\mu}$  d'un noyau par :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$  avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau considéré [80].



## Références

1. G. Birkhoff, and J.V. Neumann, *Annals of mathematics* (1936): 823-843.
2. M. Jammer, *quantum theory still lacked two essential characteristics of a full-fledged scientific theory, conceptual autonomy and logical consistency*, (1989), p. 208.
3. E. Schrödinger. *Ann. Physik*, (1926), 79, 361
4. A.Szabo and N.S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, (1989).
5. I.N. Levine. *Quantum Chemistry.Vol.6*. Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, (2009).
6. P.W .Atkins and R.S. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford university press, (2011).
7. E. Schrodinger. *In: Ann. Phys. (Berlin)* 385 (1926), pp. 437–490.
8. M. Born and R. Oppenheimer. *In: Ann. Phys. (Berlin)* 389(1927), pp.457–484.
9. M. Baer. *In: Phys.Rep.*358 (2002), pp.75–142.
10. P. W. Atkins and R. S. Friedman. *Molecular quantum mechanics*. Oxford University Press, 5th edition, (2010).
11. T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, *Molecular electronic-structure theory*. Wiley, 1st edition, (2013).
12. W. Pauli, *Journal of Phys.*(1925) 31 (1):765–783,
13. I. G. Kaplan, *Foundations of Physics* 43.10 (2013): 1233-1251.
14. G. A. Gerhold, L. McMurchie, and T. Tye. *American Journal of Physics* 40.7 (1972): 988-993.
15. W. H. Kleiner T. A. Kaplan, *PhysicalReview* 156.1 (1967): 1.
16. K. M. Ibrahim, A. A. El-Asmy , M. M. Bekheit, M. M. Mostefa, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-OrganicChemistry* 15.9 (1985): 1247-1259.
17. P. Hohenberg.; W. Kohn, *Physicalreview* 136.3B (1964): B864
18. W. Kohn, L. Sham, *Physical review*140.4A (1965): A1133.
19. A. Belaidi, T. Dittrich, D. Kieven; J. Tornow, K. Schwarzburg, M. Lux-Steiner, *physicastatussolidi (RRL)–RapidResearchLetters* 2.4 (2008): 172-174.
20. S. Nezu, G. Larramona, C. Chone, A. Jacob, B. Delatouche, D. Pere, C.Moisan, *The Journal of PhysicalChemistry C* 114.14 (2010): 6854-6859.
21. O’reagan, B. B. O’Regan and M. Grätzel, *Nature (London)* 353 (1991): 737.
22. C.Adamo; V.Barone, *ChemicalPhysicsLetters* 274.1-3 (1997): 242-250.

23. K. M. Coakley, M. D. Mc. Gehee, *AppliedPhysicsLetters* 83.16 (2003): 3380-3382.
24. J. Boucle, S. Chyla, M. S. P.Shaffer, J. R. Durrant, D. D.C. Bradley, J. Nelson, *Advanced functionalmaterials* 18.4 (2008): 622-633.
25. C. Lee; W. Yang; R. G. Parr. C. Lee, W. Yang, and RG Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988): 785
26. C. Adamo, V. Barone, *Chemicalphysicsletters* 298.1-3 (1998): 113-119.
27. C. Adamo and V. Barone, *The Journal of chemicalphysics* 110.13 (1999): 6158-6170.
28. J. P. Perdew, K. Burke, M.Ernzerhof, *Physicalreviewletters* 77.18 (1996): 3865.
29. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *The Journal of chemicalphysics* 120.18 (2004): 8425-8433
30. H. S. Yu, X. He, S. L. Li and D. G. Truhlar, *Chemical science* 7.8 (2016): 5032-5051.
31. J. C. Slater, *Physical Review*42.1 (1932): 33.
32. S. F. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 200.1063 (1950): 542-554.
33. S. F. Boys and F.Bernardi, *MolecularPhysics* 19.4 (1970): 553-566.
34. D. Jacquemin, *Journal of chemicaltheory and computation* 14.3 (2018): 1534-1543.
35. E. Runge, E. Runge and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984): 997.
36. E.G. Lewars *In: Computational Chemistry. Springer, Dordrecht* (2011)
37. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, *The Journal of ChemicalPhysics* 22.8 (1954): 1433-1442.
38. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 27.7 (1954): 423-427.
39. A. D. Buckingham, *Adv. Chem. Phys.* 12 (1967): 107.
40. B. Schröder, *Verlagsgesell New York, Basel, Cambridge, Tokyo* (1995)
41. E. M. Arnett and J. W. Larsen, *Journal of the American Chemical Society* 91.6 (1969): 1438-1442.
42. A. P. Scott and L. Random, "Harmonicvibrationalfrequencies: an evaluation of Hartree– Fock, Møller– Plesset, quadratic configuration interaction, densityfunctionaltheory, and semiempiricalscalefactors." *The Journal of Physical Chemistry*100.41 (1996): 16502-16513.
43. P. Pulay, G. Fogarasi, G. Pongor, J. E. Boggs, and A. Vargha, *Journal of the American Chemical Society* 105.24 (1983): 7037-7047.
44. K. K. Onchoke, P. K. Dutta, M. E. Parks, M.N.Martinez, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and BiomolecularSpectroscopy* 81.1 (2011): 162-171.

45. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physicalreview* 136.3B (1964): B864.
46. R. G. Parr, W. Yang, *Annualreview of physicalchemistry* 46.1 (1995): 701-728
47. P. Geerlings, F. Proft, W. Langenaeker, *Chemicalreviews* 103.5 (2003): 1793-1874
48. R. G. Parr, *Journal of the American Chemical Society* 105.26 (1983): 7512-7516.
49. T. Koopmans, *Physica* 1.1-6 (1934): 104-113
50. W. Kohn and L.J. Sham, *Physical review*140.4A (1965): A1133.
51. L. Pauling; J. Sherman, *Journal of the American Chemical Society* 59.8 (1937): 1450-1456
52. L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* 54.9 (1932): 3570-3582
53. R. S. Mulliken, *The Journal of ChemicalPhysics* 2.11 (1934): 782-793.
54. R. J. Parr, L. V. Szentpaly, S. Liu, *Journal of the American Chemical Society* 121.9 (1999): 1922-1924.
55. A.E. Becquerel, *Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. Comptes rendus hebdomadaires des seances de l'Academie des Sciences*, 1983. 9: p. 561–567.
56. R. Williams, *The journal of Chemicalphysics* 32.5 (1960): 1505-1514
57. A. Pochettino, *Acad. Lincei Rend* 15 (1906): 355.
58. M. Volmer, *Annalen der Physik* 40 (1913): 775-96
59. M.A. Green, *PhysicsToday* 57.12 (2004): 71-72.
60. Z. Yu. *Liquid Redox Electrolytes for Dye-SensitizedSolarCells. Diss. KTH Royal Institute of Technology*, (2012).
61. B. O'regan, and G, Michael, *Nature*, 353.6346 (1991): 737.
62. M. J. Frisch et al, Gaussian 09 introduction and guide. Available from: [http://www.gaussian.com/g\\_prod/g09.html](http://www.gaussian.com/g_prod/g09.html)
63. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, ( 2001) : 2004-21.
64. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2, (1963) : 565-98.
65. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2, (1963) : 633-96.
66. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 , (2002) : 2596-99.
67. C. W. Meldal, C. Tornoe, M. Meldal, *The Journal of organic chemistry* 67.9 (2002): 3057-3064.
68. F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society* 127.1 (2005): 210-216.

69. F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtse, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) : 210-216.
70. V. O. Rodionov, V. V. Fokin M. G. Finn, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) : 2210-2215.
71. V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. V. Maarseveen, *European Journal of Organic Chemistry*, (2006) : 51- 68.
72. C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) : 2101- 2103.
73. G. C. Tron; T. Pirali; , R. A. Billington; P. L. Canonico; G. Sorba, and A. A. Genazzani, *Medicinal research reviews* 28.2 (2008): 278-308.
74. H. Komeilizadeh, *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* (2010): 229-230.
75. G. R. Revankar, V. C. Solan, R. K. Robins, J. T. Witkowski, *Nucleic acids symposium series*. No. 9. (1981) 65-68.
76. Y.S. Sanghvi, B. K. Bhattacharaya, G. D. Kini, S. S. Matsumoto, S. B. Larson, W. B. Jolley, R. K. Robins, G. R. Revankar, *Journal of medicinal chemistry* 33.1 (1990): 336-344.
77. A. Contreras, R. M. Sanchez-Pérez, G. Alonso, *Cancer chemotherapy and pharmacology* 1.4 (1978): 243-247
78. S. P. Wolf, R. T. J. Dean, *Biochemical Journal* 234.2 (1986): 399-403
79. N. Senesi, *Analytica Chimica Acta* 232 (1990): 77-106.
80. B. Claude, and H. Mayaffre. *Principes de la Resonance Magnetique Nucleaire.*"(2007).

***Chapitre II***  
***Synthèse, Caractérisation***  
***Structurale et Spectrale de***  
***Nouveaux Dérivés Triazoles***

## II.1. Introduction

Il y a actuellement une tendance vers le développement de petites molécules organiques fluorescentes très efficaces pour diverses applications, y compris la détection (bio) chimique et l'imagerie biologique [1,3], les 1, 2, 3-triazoles sont une classe importante de composés organiques qui sont devenus importants ces dernières années en tant qu'hétérocycles azotés à cinq chaînons extrêmement polyvalents. De plus, les 1,2,3-triazoles 1,4-disubstitués ont également été utilisés comme outil de ligature pour la synthèse de néoglyco-conjugués [8], de peptides dendrimères multivalents [4], récepteurs ioniques [5], triazolophanes [6], peptides cycliques [7] et peptidomimétiques [8]. K. Fauché et.al [9] rapporté que la cyclisation du nitrène-carbène étaient un moyen original et efficace d'accéder à des échafaudages hétérocycliques riches en azote [9]. Les composés dérivés de triazole de différents types (bien qu'avec des structures significativement différentes de notre exemple) sont actuellement activement considérés comme des échafaudages fluorescents triazapentalènes, [10,12] sels de triazolium condensés (triazolopyridiums), [13] triazoles portant des substituants N2.

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse de trois composés fluorescents mesoionic, ont été caractérisés par spectroscopie RMN, Infrarouge, UV-vis et fluorescence. Le composé benzo[d]imidazo-3-ure-[1,2-c]-2-éthylé-4-phénylé-1,2,3-triazol-2-ium (**5a**) a été obtenu sous forme de monocristaux, sa structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X.

## II.2. Différents étapes de synthèse de triazole

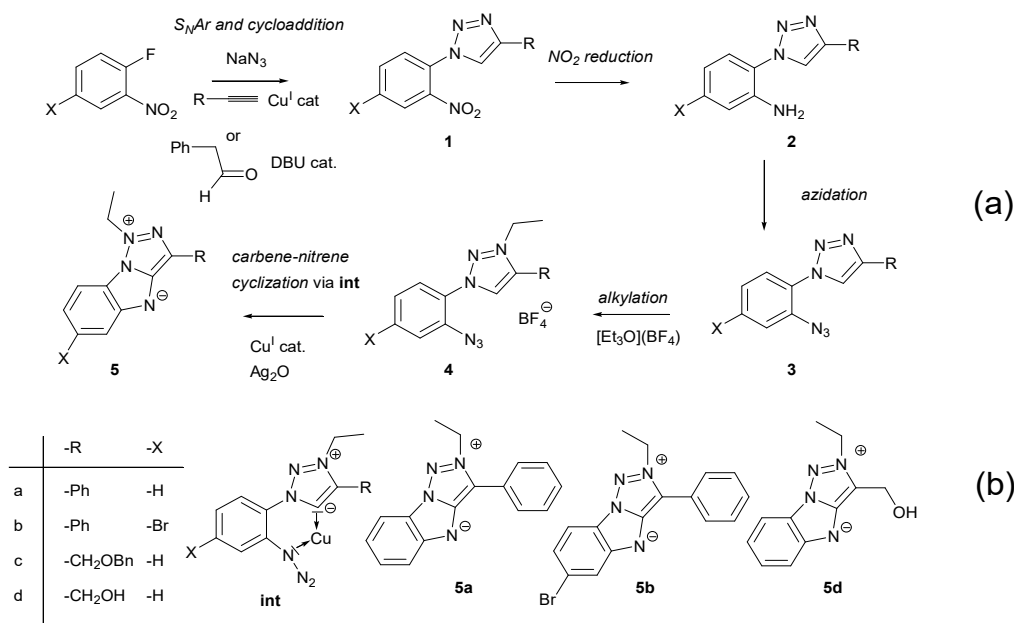


Schéma. 1 : a) : Schéma synthétique générale. b) : Structure des composés fluorescents.

### **II.2.1. Étape SNAr-chimie click**

Au cours de ce travail, le premier objectif était de trouver une méthode de synthèse différente de celle réalisée par Ramachary et al. [14] tout en respectant 3 conditions :

- Maintenir le groupement nitro en para du phényl en position 1 du triazole, point essentiel pour effectuer, par la suite, la cyclisation originale trouvée par l'équipe du laboratoire de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.
- Faire varier le groupement R en position 4 du triazole pour obtenir différents ligands, permettant alors d'accéder à des complexes originaux, non synthétisés précédemment au laboratoire (seul R = phényle avait été réalisé)
- Privilégier une purification par recristallisation vis-à-vis d'une purification par chromatographie sur colonne de silice, plus adaptable en termes de « scale-up » d'une synthèse.

Ces 3 conditions ont été décrites dans une publication de Drururgkar et al. [15], dans laquelle est publié une réaction « one-pot ». Elle repose sur une substitution nucléophile aromatique (SNAr) entre le 1-fluoro-2-nitrobenzène et l'azoture de sodium, les triazoles **1a**, **1b** ont été obtenus avec de très bons rendements et une grande pureté après une simple recristallisation. En variante, les triazoles **1a**, **1d** pourraient être obtenus par une procédure SNAr-CuAAC synthétique (à un seul récipient) inspirée par les conditions décrites par Dururgkar et al. avec un rendement modéré à bon [16]. L'utilisation de CuAAC permet la variation du substituant en position 4 du cycle triazole. En particulier, des substituants aliphatiques pourraient être greffés grâce à l'utilisation d'alcool propargylique. Il convient de noter que la synthèse du composé bromé **1b** a échoué dans le protocole SNAr-CuAAC, donnant lieu à un azoture-nitro-cycloadduit [17] (cette réaction indésirable pourrait éventuellement être la raison du rendement limité pour **1a**, **1d**).

### **II.2.2. Etape de réduction**

La seconde étape de synthèse est la réduction du groupement nitro en amine. Habituellement, une telle réduction est réalisée avec le palladium sur charbon sous atmosphère d'hydrogène. Mais l'équipe de F.Cisnetti ont développé une nouvelle technique de réduction plus « douce » avec un complexe de fer, celle-ci sera utilisée dans notre cas. Elle est possible grâce au complexe Fe (acac)<sub>3</sub> **Schéma. 2** et à l'hydrazine, son majeur avantage étant d'être rapide et d'éviter l'utilisation de gaz H<sub>2</sub> dangereux **Schéma. 3**.

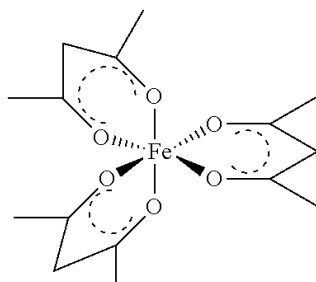


Schéma. 2 : Complexe de acétylacétonate de Fer (III) ou Fe (acac)<sub>3</sub>.

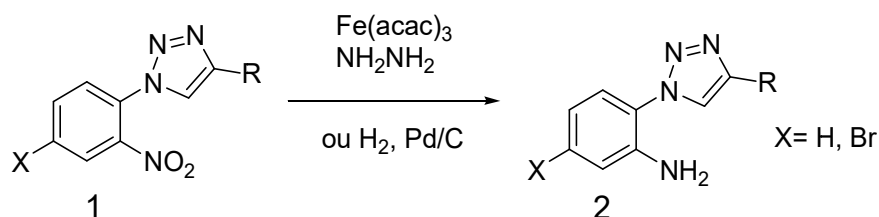


Schéma. 3 : Etape de réduction.

Ces deux méthodes peuvent être comparées grâce à des synthèses précédemment réalisées au laboratoire, sur des composés type imidazole : le 2-nitrophénylimidazole **Tableau. 1**.

Tableau. 1 : Tableau comparatif de deux méthodes de réduction.

	Réduction par Fe (acac) <sub>3</sub> , hydrazine	Réduction par H <sub>2</sub> , Pd/C
<b>Echelle</b>	10 g – 54 mmol	3,8 g – 20 mmol (limite : capacité autoclave)
<b>Catalyseur</b>	0,0025 eq Fe	0,04 eq Pd/C
<b>Conditions</b>	100°C – 2h	TA – 9h – 4bars
<b>Rendement</b>	69% après purification par recristallisation	90% produit pur

La seconde étape de synthèse (réduction nitro) pourrait être effectuée classiquement par hydrogénation pour obtenir des 1- (2-aminophényl) -1,2,3-triazoles **2a**, **2d**. Cependant, **2b** n'a pas pu être obtenu par ce protocole, en raison d'une proto-bromation totale observée lors de la réaction d'hydrogénation (la réduction de **1b** a donné quantitativement **2a**). Un autre protocole de réduction du groupement nitro [18] utilisant l'hydrazine comme réducteur et le *nano*-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comme catalyseur (ce dernier étant généré sur place par la décomposition de Fe (acac) 3) a donné l'aniline **2b** souhaitée.



### II.2.3. Étape de diazotation

L'étape de diazotation est le passage de l'amine à l'azoture par une réaction de diazotation. Classiquement, celle-ci est réalisée à l'aide de  $\text{NaNO}_2$  en milieu acide ( $\text{HCl}$ ). Cependant, les composés étudiés étant insolubles dans les conditions de cette réaction, une voie de synthèse différente a dû être envisagée, [19] inspirée par Jian et al [20]. L'azidation du composé **2d** peut être réalisée directement par une diazidation classique ( $\text{NaNO}_2 / \text{HCl}$  aqueux) suivie d'un déplacement par l'ion azoture dans un milieu tamponné. Cependant, le produit **3a** n'a pas pu être obtenu par cette procédure en raison de la très faible solubilité du matériau de départ dans les milieux aqueux ou alcooliques. Des procédés alternatifs avec l'isoamylnitrite dans un mélange acide acétique / acide sulfurique pour **3a**, ou avec  $\text{TMSN}_3$  et le nitrite de tert-butyle [21] pour **3b** ont donné les composés azoture avec un bon rendement après purification par chromatographie sur colonne.

### II.2.4. Etape de l'alkylation du cycle 1,2,3-triazole

La quatrième étape est l'alkylation du cycle 1, 2,3-triazole. Des essais préliminaires ont montré que seules des conversions partielles pouvaient être obtenues avec des halogénures d'alkyle, même à des températures élevées. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser le sel de Meerwein [ $\text{EtO}_3$ ] ( $\text{BF}_4$ ) à la place en tant qu'agent alkylant puissant. En raison de ses problèmes d'instabilité et d'innocuité élevés, un protocole à one pot-two a été utilisé, avec la préparation du tétrafluoroborate de triéthylxonium [22] dans un premier temps, suivi de l'addition du triazole requis. La procédure a donné les triazoles alkylés souhaités sous forme de sels de tétrafluoroborate avec de bons rendements et d'excellentes puretés après une simple trituration.

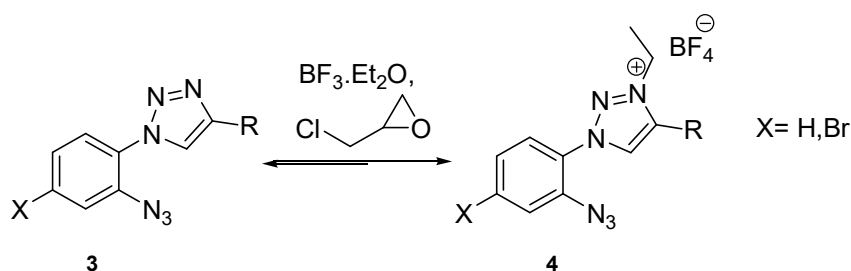


Schéma. 4 : Etape de l'alkylation du cycle 1,2,3-triazole.

Le composé **4d** n'a pas pu être obtenu directement par cette méthode. Le fragment alcool a été protégé avec un groupe benzyle avec une procédure de catalyse par transfert de phase [23]. Le produit benzylé **3c** peut ensuite être alkylé.

### II.3.1.5. Étape de cyclisation

La réaction de cyclisation pourrait être réalisée selon une procédure améliorée par rapport au travail de Fauché, K et al [17]. En effet, alors que le N-(2-azidophényl)-imidazolium pouvait subir une cyclisation carbène-nitrène avec 1 éq. NH<sub>3</sub> et 10% en moles de CuI en courtes durées à la température ambiante. Cela a été rationalisé en considérant que la formation d'un complexe cuivre-carbène est nécessaire, bien que la réaction soit effectuée dans un milieu légèrement basique : les sels de triazolium présentent des pKa supérieurs aux sels d'imidazolium [24,25]. Cependant, un Ag-NHC pourrait être préformé et isolé, puis mis à réagir avec du cuivre (I), démontrant l'efficacité de la cyclisation également dans le cas des sels de triazolium. En tant qu'amélioration de ce dernier protocole, une procédure one-pot a été conçue avec des sels de triazolium **4a-4c** réagissant en douceur en présence d'un équivalent d'oxyde d'argent (I), NEt<sub>4</sub>Cl et 10 mol% de CuCl sans accumulation d'espèces argent-NHC . La procédure ne nécessitait aucune précaution expérimentale (atmosphère ordinaire et pas besoin de solvants anhydres). Les produits zwitterioniques cycliques correspondants ont été obtenus avec de bons rendements. Pour **4d**, le fragment alcool peut être récupéré par hydrogénolyse de **4c**.

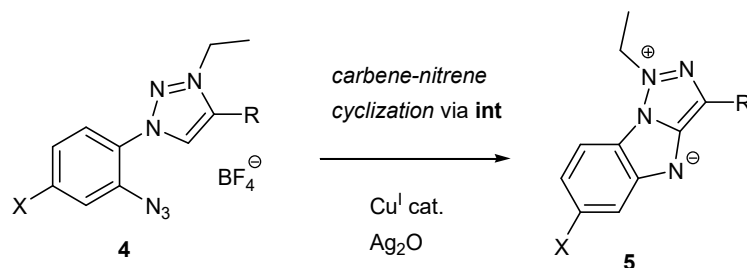
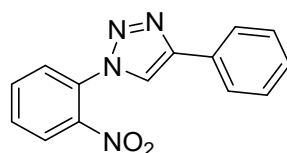


Schéma. 5 : Étape de cyclisation.

### II.3. Synthèse de différents triazole

- Synthèse du 1-(2-nitrophényl)-4-phényl-1H-1,2,3-triazole (**1a**)



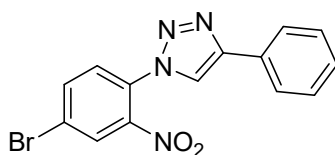
(**1a**)

Dans un mélange DMSO/eau (9/1, v/v soit 45/5 mL) contenant du 1-fluoro-2-nitrobenzène (1,9 mL – 18,00mmol), du phénylacétylène (2,0mL, 18,00mmol), de la L-proline (0,40 g , 3,50 mmol), du carbonate de sodium (0,47 g, 4,40 mmol), de l'azoture de sodium (1,38 g , 21,00 mmol), de l'acide ascorbique, (0,30 g , 1,70 mmol) et du sulfate de cuivre pentahydraté

(0,22 g , 0,88 mmol), est agitée à 70°C jusqu'à disparition du produit de départ suivi par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle, 8/2, v/v). Après 3 heures de chauffage, le milieu réactionnel est ajouté à un mélange eau distillée/glace (150 mL), conduisant à la formation d'un précipité orangé. Après dissolution de la glace, le précipité formé est filtré et lavé à l'eau distillée. Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'éthanol, pour obtenir le composé **1a** comme Poudre marron (2,11 g , 7,92 mmol, rendement 44%) .

**RMN <sup>1</sup>H** (400 MHz)  $\delta$  ppm 9.20 (s, 1H), 8.30 – 8.21 (m, 1H), 8.05 – 7.90 (m, 4H), 7.87 (td,  $J = 2$  et 8 Hz, 1H), 7.51 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.40 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H). **IR** :  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1527, 1358, 745, 764.

- **Synthèse du 1-(4-bromo-2-nitrophenyl)-4-phenyl-1H-1, 2,3-triazole (1b):**

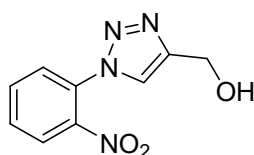


**(1b)**

Du 4-bromo-2-fluoro-nitrobenzène (12 mmol, 2,64 g) a été dissous dans 15 ml de DMSO. NaN<sub>3</sub> a été ajouté (13,2 mmol, 858 mg). La dissolution de ce dernier a été facilitée par irradiation aux ultrasons pendant quelques minutes (entre-temps, un léger précipité est apparu). Ensuite, on laisse le mélange réagir sous agitation pendant 45 minutes. Une analyse par RMN <sup>1</sup>H d'une portion aliquote du mélange réactionnel indique une conversion totale en 2-azido-4-bromo-nitrobenzène. Après filtration sur un tampon de célite (qui n'a pas entraîné l'élimination de tout le précipité), du phénylacétaldéhyde (8 mmol, 961 mg) a été ajouté, suivi du DBU (0,8 mmol, 109  $\mu$ l). Un changement de couleur au brun et une réaction exothermique ont été détectés instantanément. Après 45 minutes d'agitation, 120 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 75 ml de solution aqueuse saturée de NH<sub>4</sub>Cl ont été ajoutés au mélange réactionnel. Les phases ont été séparées et la phase aqueuse a été soumise à une extraction supplémentaire avec 2 x 60 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques communes ont été séchées (MgSO<sub>4</sub>) et concentrées par évaporation rotative. Un solide cristallin a été obtenu. Une analyse par RMN <sup>1</sup>H indiquait qu'elle contenait le produit désiré, le 2-azido-4-bromo-nitrobenzène et le DMSO en excès. Après addition de 15 ml d'éthanol froid, un solide cristallin blanc cassé est obtenu par filtration. Il a été lavé avec du tBuOMe et du pentane. La concentration de la liqueur mère a donné une autre récolte de solides (2.385 g, rendement 86%).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz):  $\delta$  8.24 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.05 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.95 (dd, 1H,  $J_1 = 8.6$  Hz,  $J_2 = 2.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (d, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.59 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.48 (t, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  (DMSO- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  147.2 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 144.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 137.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.7 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 129.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 125.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 122.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ). **MS**: calculé pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_4\text{O}_2^+ [\text{M}+\text{H}]^+$  344.9982, a trouvé: 344.9978. **IR**:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1537, 1505, 1479, 1344, 1038, 991, 824.

- Synthèse du (1-(2-nitrophenyl)-1H-1, 2,3-triazol-4-yl) methanol (**1d**)

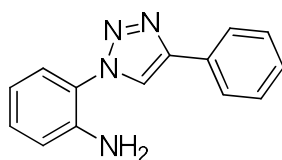


(**1d**)

Le 1-fluoro-2-nitrobenzène (72,1 mmol, 10,17 g) et l'alcool propargylique (108 mmol, 6,07 g) ont été dissous dans 200 ml du DMSO /  $\text{H}_2\text{O}$  (9: 1). La L-proline (14,4 mmol, 1,66 g),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (18,0 mmol, 1,91 g),  $\text{NaN}_3$  (86,6 mmol, 5,63 g), l'acide ascorbique (7,27 mmol, 1,28 g) et du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3,6 mmol, 0,90 g) ont été ajoutée. Après chauffage à  $70^\circ\text{C}$ , le mélange a été versé sur un mélange eau / glace ( $\sim 300$  ml). Une impureté (probablement: azoture-nitro cycloadduct) a été éliminée en extrayant la phase aqueuse avec du tBuOMe. Le produit brut a été obtenu après extraction avec 7 x 250 ml d'AcOEt, séchage sur  $\text{MgSO}_4$  et condensation sous pression réduite. Le produit a été purifié par recristallisation dans AcOEt (6.917 g, rendement 44%).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz):  $\delta$  8.09 (dd, 1H,  $J_1 = 8.3$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.81 (td, 1H,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.72 (td, 1H,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.64 (dd, 1H,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  (MeOD- $\text{d}_4$ ):  $\delta$  149.8 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 135.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 56.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). **MS**: calculé pour  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3^+ [\text{M}+\text{H}]^+$  221.0669, a trouvé: 221.0666. **IR**:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1530, 1350, 1030, 1013, 853.

- Synthèse du 2-(4-phényl-1H-1, 2,3-triazol-1-yl) aniline (**2a**)

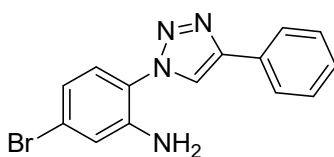


(2a)

A une solution du composé **1a** (2,66 g, 10,00 mmol) dans de l'éthanol (80 mL) est ajouté du Pd/C (à 10%, 0,43 g, 0,40 mmol). Le milieu réactionnel est agité à 55°C sous pression d'hydrogène (4 bars) pendant 22h. Après contrôle par CCM (cyclohexane/acétate d'éthyle, 8/2, v/v), le milieu réactionnel est filtré sur célite puis rincé à l'éthanol. Le filtrat est récupéré puis est concentré par évaporation pour obtenir le produit **2a** (2,11 g, rendement 89 %) comme solide visqueux marron sans autre purification.

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz)  $\delta$  ppm 8.92 (s, 1H), 7.96 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.49 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.38 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.31 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.24 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.95 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.72 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 5.50 (s, 2H).  $\text{IR } \bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1628, 752

- Synthèse du 1-(4-bromo-2-aminophenyl)-4-phenyl-1H-1, 2,3-triazole (**2b**)



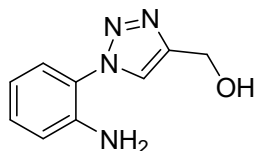
(2b)

Le composé nitro **1b** (7,04 mmol, 2,431 g) a été mis en suspension dans 5 ml de n-butanol. Du Fe (acac)<sub>3</sub> (0,0722 mmol, 25,5 mg) et du N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (13 mmol, 0,61 ml) ont été ajoutés. Le mélange a été chauffé au reflux. La solubilisation du réactif a été observée et un produit a précipité avec le temps. Au bout de 2 heures, l'achèvement de la réaction a été confirmé par CCM (cyclohexane / AcOEt 8: 2). Le mélange a été refroidi à température ambiante et le produit a été dissous dans 150 ml d'AcOEt. Un léger précipité a été observé et éliminé par filtration sur un tampon de célite. Après condensation par évaporation rotative, le produit a été isolé sous forme d'un solide blanc cassé (2,141 g, rendement 96%).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz):  $\delta$  8.05 (s, 1H, H<sub>triazole</sub>), 7.91 (d, 2H,  $J = 7.1$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7.48 (t, 2H,  $J = 7.1$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7.39 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7.15 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7.08 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz, H<sub>ar</sub>), 6.97 (dd, 1H,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 2.2$  Hz, H<sub>ar</sub>), 4.75 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>).  $^{13}\text{C RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  147.7 (C<sub>qtriazole</sub>), 142.1 (C<sub>qar</sub>), 129.8 (C<sub>qar</sub>), 128.9 (CH<sub>ar</sub>), 128.5 (CH<sub>ar</sub>), 125.8 (CH<sub>ar</sub>), 125.3

(CH<sub>ar</sub>), 123.6 (C<sub>qar</sub>), 121.8 (C<sub>qar</sub>), 120.9 (CH<sub>ar</sub>), 120.1 (CH<sub>ar</sub>), 120.0 (CH<sub>ar</sub>). **MS**: calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>BrN<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 315.0240, a trouvé : 315.0232. **IR**:  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3453, 3362, 1614, 1501, 1481, 1236, 1044, 990.

• **Synthèse du (1-(2-aminophényl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)méthanol (2d)**

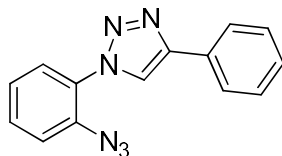


**(2d)**

Le composé nitro **1d** (19,8 mmol, 4,358 g) a été dissous dans 50 ml de méthanol. Des pastilles de charbon activé ont été ajoutées. La solution a été filtrée sur une membrane en nylon de 0,2  $\mu$ m et introduite dans un tube relié à un appareil Thales Nano H-Cube mini plus. Conditions de réduction: Cartouche 10% Pd / C, T = 55 ° C, H<sub>2</sub>: ON, mode recyclage. Après 9 heures (étude IR), la solution a été condensée sous pression réduite (3.505 g, 93%).

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz):  $\delta$  8.26 (s, 1H, H<sub>triazole</sub>), 7.24-7.18 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.93 (d, 1H, J = 7.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 6.69 (t, 1H, J = 7.3 Hz, H<sub>ar</sub>), 5.39 (bs, 2H, NH<sub>2</sub>), 5.25 (t, 1H, J = 5.4 Hz, OH), 4.61 (d, 2H, J = 5.4 Hz, CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C RMN (MeOD-d<sub>4</sub>):  $\delta$  149.2 (C<sub>qtriazole</sub>), 143.6 (C<sub>qar</sub>), 131.6 (CH<sub>ar</sub>), 126.3 (CH<sub>ar</sub>), 125.2 (CH<sub>ar</sub>), 124.2 (C<sub>qar</sub>), 118.7 (CH<sub>ar</sub>), 118.6 (CH<sub>ar</sub>), 56.6 (CH<sub>2</sub>O). **MS**: calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 191.0927, a trouvé : 191.0927. **IR**  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3360, 1622, 1508, 1464, 1319, 1186, 1047.

• **Synthèse du 1-(2-azidophényl)-4-phényl-1H-1,2,3-triazole (3a)**



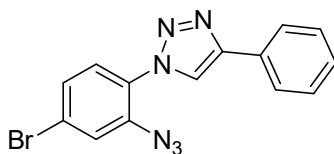
**(3a)**

A une solution de l'amine **2a** (2,00 g, 8,47 mmol) dans un mélange acide acétique/acide sulfurique (5/1, v/v soit 50/10 mL) refroidie à -10°C, est ajouté du nitrite d'isoamyle (1,09 g, 9,32 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite agité 10 minutes à -10°C puis 1h à température ambiante avant d'ajouter de l'eau (60 mL) et l'urée (3,56 g, 59,29 mmol). Après refroidissement du mélange réactionnel à -10°C, est additionnée au goutte à goutte une solution de NaN<sub>3</sub> (1,10 g, 16,94 mmol) dans de l'eau (26 mL). Un dégagement gazeux et la formation de mousse sont observés. Le milieu réactionnel est agité pendant 1h à -10°C. Après

retour à température ambiante, le mélange réactionnel est versé dans une solution aqueuse de carbonate de sodium (61,2 g dans 180 mL d'eau), puis extrait avec de l'acétate d'éthyle (3 x 300 mL). Les phases organiques sont réunies puis lavées avec une solution saturée de bicarbonate de sodium (200 mL) et de l'eau (2 x 200 mL). Après séchage par sulfate de magnésium, filtration, et un suivi CCM (toluène/éther, 9/1, v/v), le solvant est évaporé. Le brut réactionnel (2,12 g) est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant : toluène/éther, 9/1, v/v) pour obtenir le composé **3a** comme solide rouge brique (1,60 g – 6,10 mmol, rendement 72%) pur.

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz)  $\delta$  ppm 9.05 (s, 1H), 7.96 (d,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.74 (dd,  $J = 7.9, 1.3$  Hz, 1H), 7.71 – 7.62 (m, 2H), 7.51 (dd,  $J = 10.5, 4.7$  Hz, 2H), 7.46 – 7.36 (m, 2H).  $\text{IR } \bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2103, 2133, 756.

- Synthèse du 1-(4-bromo-2-azidophenyl)-4-phenyl-1H-1, 2,3-triazole (**3b**)

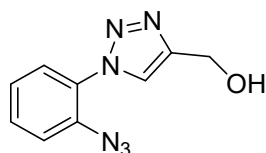


(**3b**)

Le composé amino **2b** (2,98 mmol, 938 mg) a été mis en suspension dans 12 ml de MeCN et refroidi à 0 ° C. Du nitrite de tert-butyle (4,5 mmol, 0,46 mL) a été ajouté goutte à goutte, suivi par du TMSN<sub>3</sub> (3,6 mmol, 0,41 mL). Le mélange a été agité et laissé revenir à température ambiante pendant 3 h. Un dégagement de gaz a été observé et la fin de la réaction a été confirmée par CCM (cyclohexane / AcOEt 8: 2). Le produit a été condensé sous vide et purifié par Chromatographie sur colonne (toluène / acétone 100: 1). Un solide brun clair a été obtenu (671 mg, rendement 66%).

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz) :  $\delta$  8.30 (s, 1H, H<sub>triazole</sub>), 7.92 (d, 2H,  $J = 7.1$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7.72 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz, H<sub>ar</sub>), 7.51-7.46 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.39 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz, H<sub>ar</sub>).  $^{13}\text{C RMN}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  147.6 (C<sub>q</sub><sub>triazole</sub>), 134.0 (C<sub>q</sub><sub>ar</sub>), 130.0 (C<sub>q</sub><sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 128.8 (CH<sub>ar</sub>), 128.3 (CH<sub>ar</sub>), 127.4 (CH<sub>ar</sub>), 127.1 (C<sub>q</sub><sub>ar</sub>), 125.8 (CH<sub>ar</sub>), 123.5 (C<sub>q</sub><sub>ar</sub>), 122.4 (CH<sub>ar</sub>), 121.3 (CH<sub>ar</sub>). **MS**: calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>6</sub><sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 341.0145, a trouvé : 341.0141. **IR**:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2112 (fort), 1499, 1481, 1300, 1229, 1042, 990, 818.

• Synthèse du (1-(2-azidophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanol (**3d**)

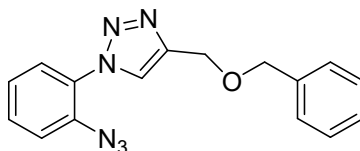


(**3d**)

Le composé amino **2d** (10,5 mmol, 2,00 g) a été dissous dans 20 ml de H<sub>2</sub>O / HCl à 35% à (4:1) et refroidi à 0 ° C. Une solution de NaNO<sub>2</sub> (11,5 mmol, 796 mg) dans 6 ml d'eau a été ajoutée goutte à goutte et le mélange résultant a été agité à 0 ° C pendant 30 min. La dernière solution a été ajoutée goutte à goutte à une solution de NaN<sub>3</sub> (11,5 mmol, 750 mg) et d'AcONa (52,7 mmol, 4,319 g) dans 20 mL d'eau à 0 ° C. Un dégagement gazeux a été observé. Après agitation du mélange pendant 1 heure à température ambiante, la phase aqueuse a été extraite avec 3 x 50 ml d'AcOEt. Les phases articulaires ont été lavées avec 50 ml de NaOH aqueux 1M et 2 x 50 ml d'eau, séchées sur MgSO<sub>4</sub> et condensées sous pression réduite pour donner (1,674 g, rendement 74 %) de produit pur.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz) : δ 8.38 (s, 1H, H<sub>triazole</sub>), 7.65-7.57 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 7.39 (t, 1H, *J*<sub>1</sub> = 7.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz, H<sub>ar</sub>), <sup>13</sup>C RMN (MeOD-d<sub>4</sub>): δ 149.8 (C<sub>qtriazole</sub>), 145.9 (C<sub>qar</sub>), 135.1 (C<sub>qar</sub>), 132.2 (CH<sub>ar</sub>), 131.0 (CH<sub>ar</sub>), 128.7 (CH<sub>ar</sub>), 126.6 (CH<sub>ar</sub>), 125.3 (CH<sub>ar</sub>), 56.3 (CH<sub>2</sub>O) . MS: calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>6</sub>O<sup>+</sup> [M+H]<sup>+</sup> 217.0832, a trouvé : 218.0838. IR :  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2135, 2102, 1506, 1302, 1236, 1072, 1051.

4- Synthèse du 1-(2-azidophenyl)-4-((benzyloxy)methyl)-1H-1,2,3-triazole (**3c**)



(**3c**)

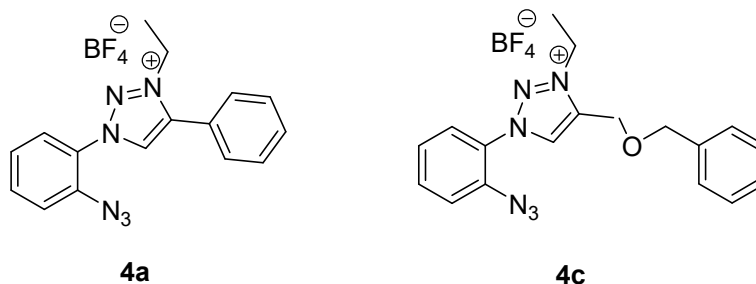
Le composé azido **3d** (2,31 mmol, 500 mg) a été mis en suspension dans 5 ml de toluène. Du chlorure de benzyle (3,5 mmol, 0,4 ml), du NBu<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> (0,299 mmol, 74,0 mg) et de l'alcool tert-amylque (0,4 ml) ont été ajoutés successivement. Du NaOH (49,3 mmol, 1,97 g) a été partiellement dissous dans 2 mL d'eau et ajouté à la suspension précédente. Le mélange résultant a été agité énergiquement à température ambiante pendant 90 minutes. Du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



et de l'eau ont été ajoutés (20 ml chacun). Les phases ont été séparées et la phase aqueuse a été extraite deux fois de plus. Les phases organiques ont été séchées sur  $MgSO_4$  et condensées sous pression réduite. Le produit brut a été purifié par Chromatographie sur colonne (gradient d'éluion:  $CH_2Cl_2 / AcOEt$  100: 1 à 10: 1) (549 mg, rendement 78%).

$^1H$  RMN (400 MHz):  $\delta$  8.58 (s, 1H,  $H_{\text{triazole}}$ ), 7.65 (t, 2H,  $J = 7.8$  Hz,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.60 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz,  $H_{\text{ar}}$ ), 7.42-7.29 (m, 6H,  $H_{\text{ar}}$ ), 4.68 (s, 2H,  $CH_2O$ ), 4.60 (s, 2H,  $CH_2O$ ).  $^{13}C$  RMN (acetone- $d_6$ ):  $\delta$  145.6 ( $C_{\text{qtriazole}}$ ), 139.5 ( $C_{\text{qar}}$ ), 134.6 ( $C_{\text{qar}}$ ), 131.6 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 129.4 ( $C_{\text{qar}}$ ), 129.2 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 128.4 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 127.6 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 126.5 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 121.0 ( $CH_{\text{ar}}$ ), 72.8 ( $CH_2O$ ), 64.1 ( $CH_2O$ ). MS: calculé pour  $C_{16}H_{15}N_6O^+$   $[M+H]^+$  307.1302, a trouvé : 307.1293. IR:  $\bar{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2135, 2104, 1503, 1304, 1071, 1042.

- Synthèse du tétrafluoroborate de 1-(2-azidophényl)-3-éthyl-4-phényl-1H-1, 2,3-triazol-3-ium (4a) et 1-(2-azidophényl)-4-((benzyloxy) methyl)-3-éthyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium tétrafluoroborate (4c):



Le tétrafluoroborate de triéthylxonium a été synthétisé selon une modification de la procédure de Meerwein.  $BF_3 \cdot OEt_2$  (2,6 mmol, 0,32 mL) et de l'éther diéthylique (6 mL) ont été introduits dans un ballon séché au four sous argon. De l'épichlorhydrine (2,1 mmol, 0,16 ml) a été ajoutée goutte à goutte et le mélange réactionnel a été chauffé au reflux pendant 1 heure, puis agité 2,5 heures à la température ambiante pendant laquelle un solide blanc s'est déposé. Le solvant a été éliminé avec une seringue et le solide a été lavé avec de l'éther diéthylique (6 ml), qui a été éliminé de manière similaire. Le solide blanc résultant a été dissous dans 6 ml de  $CH_2Cl_2$  anhydre. Du 1, 2,3-triazole **3a-c** (1,00 mmol) a été dissous dans 6 ml de  $CH_2Cl_2$  anhydre, a été ajouté goutte à goutte à la solution de sel de Meerwein et le mélange a été agité pendant une nuit. La solution résultante a été désactivée avec 3 ml d'éthanol absolu et évaporée. Le produit brut a été trituré avec AcOEt pour obtenir le sel de 1, 2,3-triazolium pur. (Rendement : 68 % (4a) et 80% (4c))

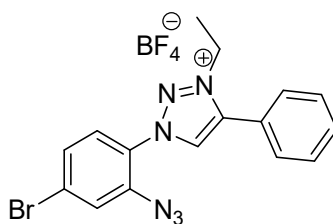
(4a) :  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz)  $\delta$  ppm 9.62 (s, 1H), 7.89 – 7.84 (m, 2H), 7.83 – 7.79 (m, 3H), 7.73 – 7.70 (m, 3H), 7.57 – 7.51 (m, 1H), 4.75 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.54 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H).

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2110, 2141, 1053, 768

(4c):  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz):  $\delta$  8.59 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.77 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.67 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.41-7.33 (m, 7H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.70-4.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{N}$ ), 1.69 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.4 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 133.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 119.5 ( ), 74.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 59.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 48.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ).

IR:  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2137, 1501, 1304, 1055 (très fort).

- Synthèse du 1-(2-azido-4-bromophenyl)-3-ethyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium tetrafluoroborate (4b)



(4b)

Trituré avec  $\text{Et}_2\text{O}$ . Rendement: quant.

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.54 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.88 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.70-7.57 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44 (dd, 1H,  $J_1 = 8.6$  Hz,  $J_2 = 2.0$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.66 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.8 ( $\text{C}_{\text{triazole}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 124.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 122.4 ( ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ). **MS**: calculé pour  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_6^+ [\text{M}]^+$  369.0458, a trouvé: 369.0461. **IR**: ( $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2126, 1709, 1591, 1489, 1452, 1431, 1308, 1190, 1055.

- Synthèse du (5a-5b-5d)

Le triazolium 4 (1,00 mmol) a été dissous dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / MeCN 1: 1 (neutralisé préalablement avec du  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Du  $\text{NEt}_4\text{Cl}$  (90% en poids, 193,3 mg, 1,05 mmol), du  $\text{Ag}_2\text{O}$  (127 mg, 0,548 mmol) et du  $\text{CuCl}$  (10,4 mg, 0,105 mmol) ont été ajoutés. Le mélange réactionnel était trituré à 30 ° C pendant 3 jours dans l'obscurité. Une légère évolution gazeuse

était apparente aux premiers stades de la réaction. Le mélange a été filtré sur célite et condensé sous pression réduite pour donner le composé pur.

**(5a)**  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz)  $\delta$  ppm 8.02 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.89 – 7.85 (m, 3H), 7.60 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.49 (td,  $J = 2$  et 7 Hz, 2H), 4.75 (q,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.72 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H).

**IR:** ( $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1215, 760, 739

**(5b)**  $^1\text{H RMN}$  (400 MHz):  $\delta$  8.08 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.97 (d, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.62 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52 (t, 1H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.81 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  150.6 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 147.0 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.5 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 122.2 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 119.2 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 118.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 112.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2$ ), 15.2 ( $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_4^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  341.0396, found: 341.0401. **IR** (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1543, 1427, 1397, 1223, 905, 762.

**(5d)**  $^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.17 (bs, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.79 (bs, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.50 (d, 1H,  $J = 6.4$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31-7.22 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.71 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.58 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  145.9 (bs,  $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 136.6, 127.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 119.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 117.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 114.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 111.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 72.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 58.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ), (2 Cq signals missing). **MS:** calculé pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  307.1553, a trouvé : 307.1560. **IR:**  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1591, 1445, 1346, 1225, 1065, 909.

## II.4. Résultats et discussion

### II.4.1. Caractérisation structural de composés synthétisés

#### II.4.1.1. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés en mode ATR sur un Shimadzu FTIR-8400S (plaque de cristal ATR: germanium) ou un Perkin-Elmer Spectrum 65 (plaque de cristal ATR: diamant) dans la région de nombre d'ondes de 4000-700  $\text{cm}^{-1}$ . Les principales bandes de vibration des différents composés type triazole sont présentées dans le **Tableau. 2**. Les vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes, ce sont les vibrations des groupements fonctionnels présents au sein des structures.

Selon la littérature, dans la structure à liaison hydrogène, l'élongation O-H résulte en une large bande dans la région 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  [26]. En ce qui concerne le pic à 3215  $\text{cm}^{-1}$ , elle est due à la vibration du groupement hydroxyle (OH) qui est pratiquement présent dans le ligand **5d**. Les bandes observées dans le spectre FT-IR à 1215, 1393 et 1585  $\text{cm}^{-1}$  dans la molécule **5a**, à 1220, 1394 et 1581  $\text{cm}^{-1}$  dans **5b** et à 1220, 1393 et 1540  $\text{cm}^{-1}$  dans **5d** ont été attribuées respectivement aux vibrations d'élongation C-N et C=N. Cette bande est pratiquement observable dans tous les composés de cette classe [27].

Dans le cas présent, les vibrations de déformations hors plan de C-H<sub>(Phénylique)</sub> sont observés à 739  $\text{cm}^{-1}$  pour les molécules **5a** et **5d** et à 759  $\text{cm}^{-1}$  pour **5d**. Ce sont des vibrations fortement couplées et se produisent dans la région 667- 900  $\text{cm}^{-1}$  [28].

Tableau. 2 : Principales bandes IR.

Infrarouge ( $\text{cm}^{-1}$ )	5a	5b	5d
$\nu$ C-N et C=N	1215, 1393, 1585	1220, 1394, 1581	1220, 1393, 1540
$\delta$ C-H Cycle de phényle	739	759	739
$\nu$ O-H	-	-	3215
$\nu$ (Groupement alkyle)	3000-3100	3000-3100	3000-3100

$\nu$ : élongation,  $\delta$  Déformation hors du plan.

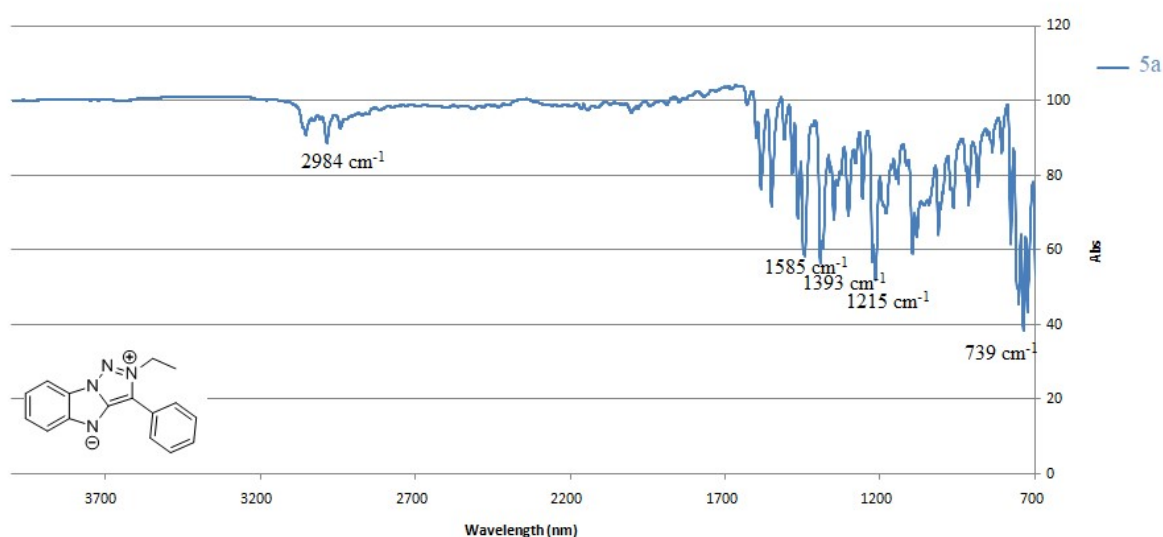


Figure. 1 : Spectre IR du composé **5a**.

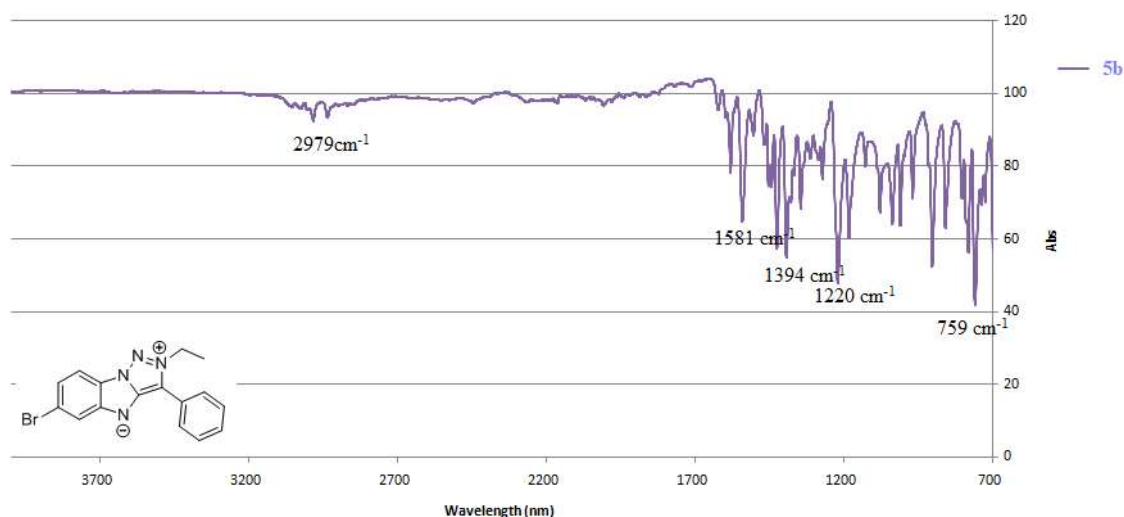


Figure. 2 : Spectre IR du composé **5b**.

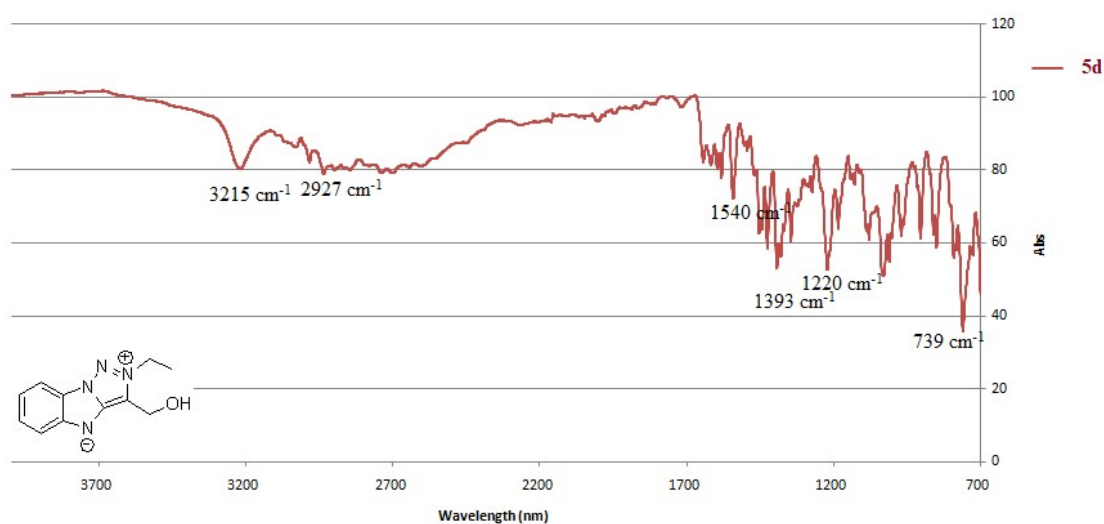


Figure. 3 : Spectre IR du composé **5d**.

#### II.4.1.2. Spectroscopie UV-Vis

Les **Figure. 4, 5, 6 et 7** ont été tracés dans l'intervalle de 200 à 500 nm. Les spectres UV-vis du ligand **5a** et **5b** sont caractérisés par la présence de trois bandes d'absorption, une bande d'absorption forte a été observée à 240 et 251 nm pour **5a** et **5b** respectivement. Les valeurs de longueur d'onde d'absorption observées à 285 et 359 nm pour la molécule **5a** et 292 et 360 nm pour **5b** peuvent être assignés aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  dans le cycle triazole, respectivement.

Contrairement à **5a** et **5b**, le spectre expérimental de **5d** s'est révélé dépendant de la concentration **Figure. 7**. Les données UV-vis sont pratiquement identiques aux spectres correspondants enregistrés pour **5a** et **5b**. Pour la solution diluée de **5d**, quelques bandes d'absorption importantes observées expérimentalement sont 355, 261 et 240 nm.

Tableau. 3 : Résultats des analyses par UV-Vis.

$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	5a	5b	5d	Assignment de bande
<b>Band I</b>	359	360	324/ 355 <sup>a</sup>	$n-\pi^*$
<b>Band II</b>	285	292	268/ 261 <sup>a</sup>	$\pi-\pi^*$
<b>Band III</b>	240	251	226/ 240 <sup>a</sup>	$\pi-\pi^*$

<sup>a</sup> solution diluée  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

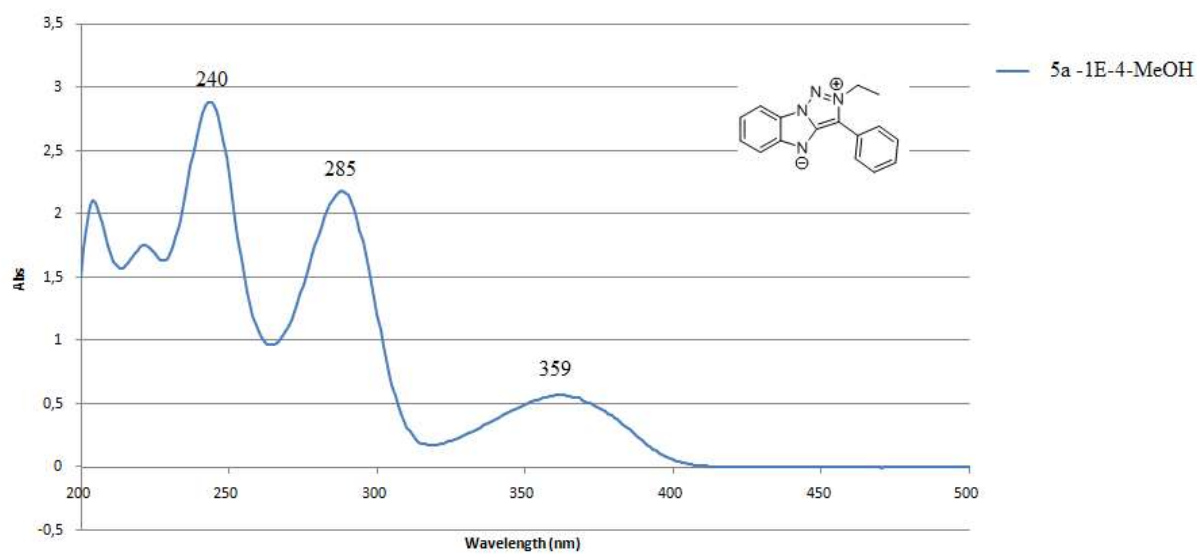


Figure. 4 : Spectre UV-Vis du composé 5a.

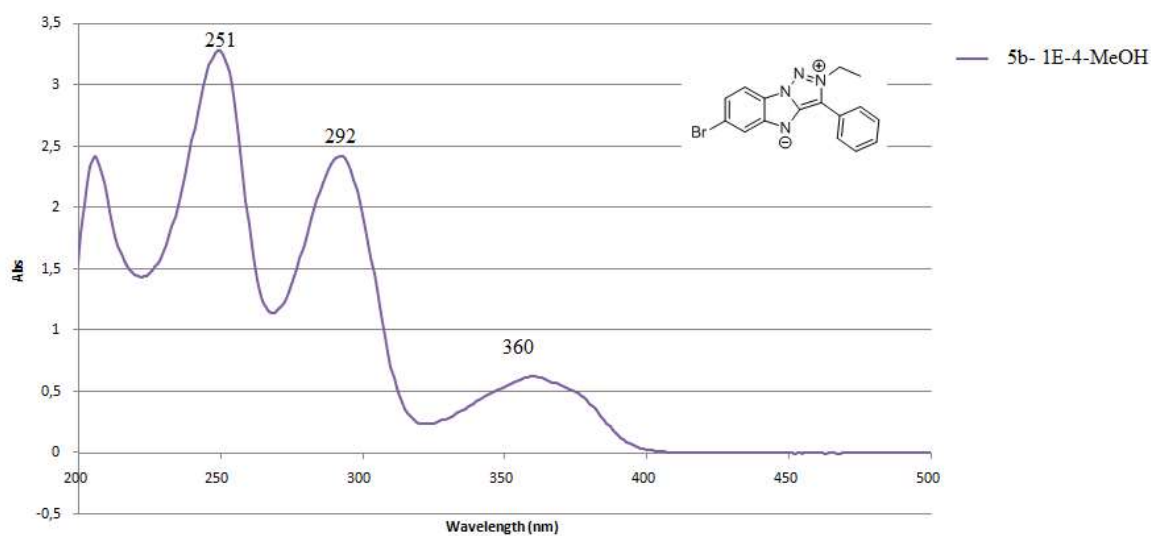


Figure. 5 : Spectre UV-Vis du composé 5b.

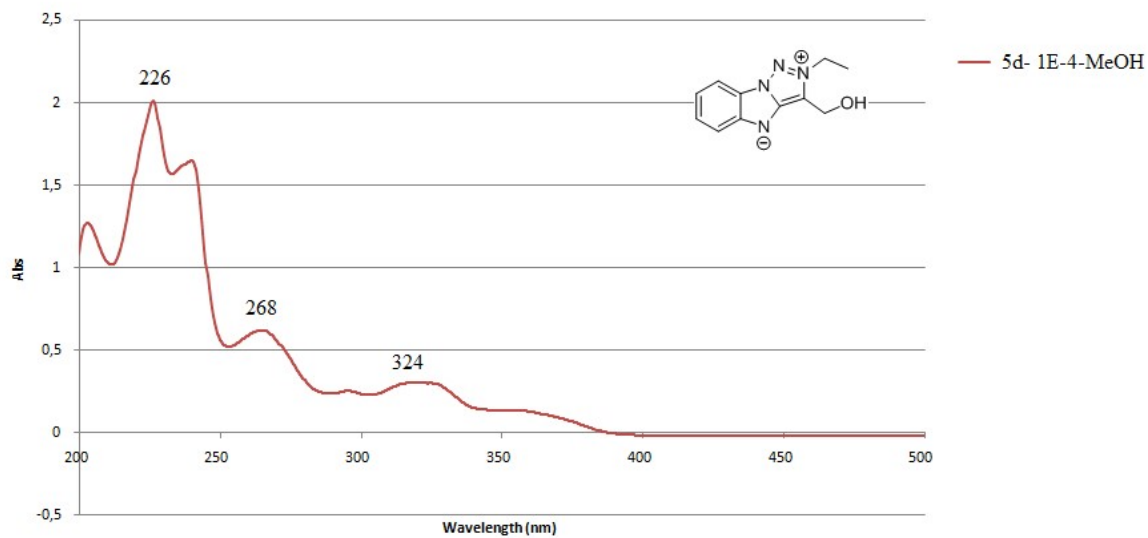


Figure. 6 : Spectre UV-Vis du composé **5d**.

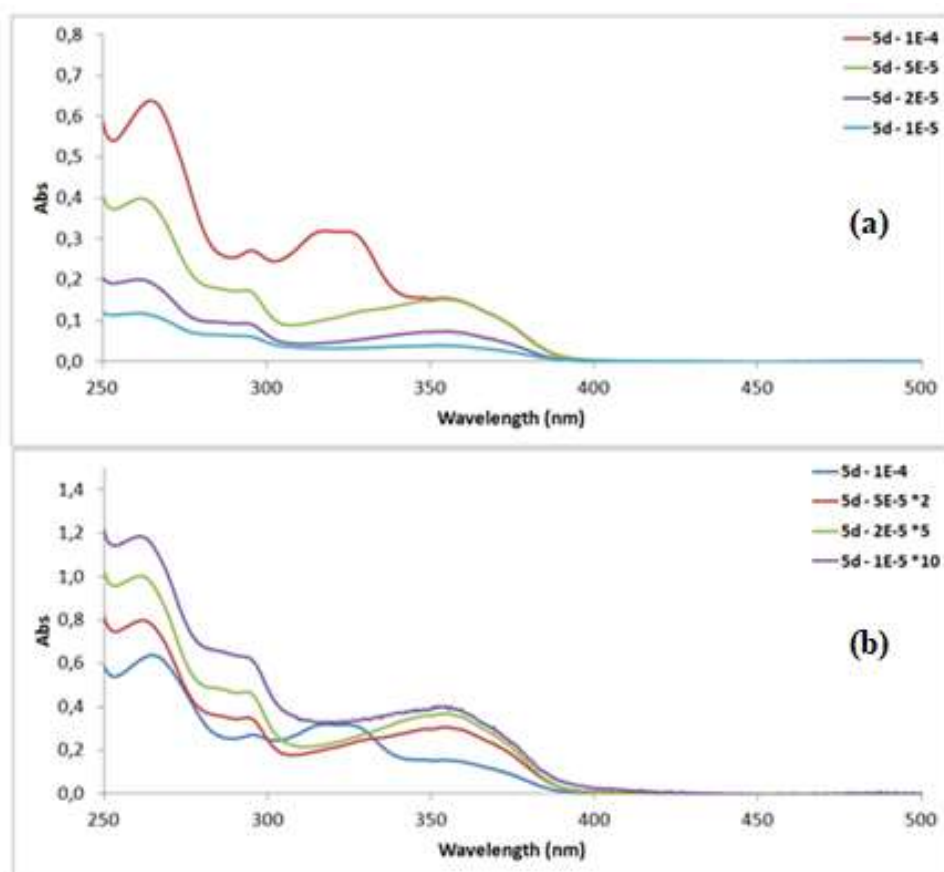


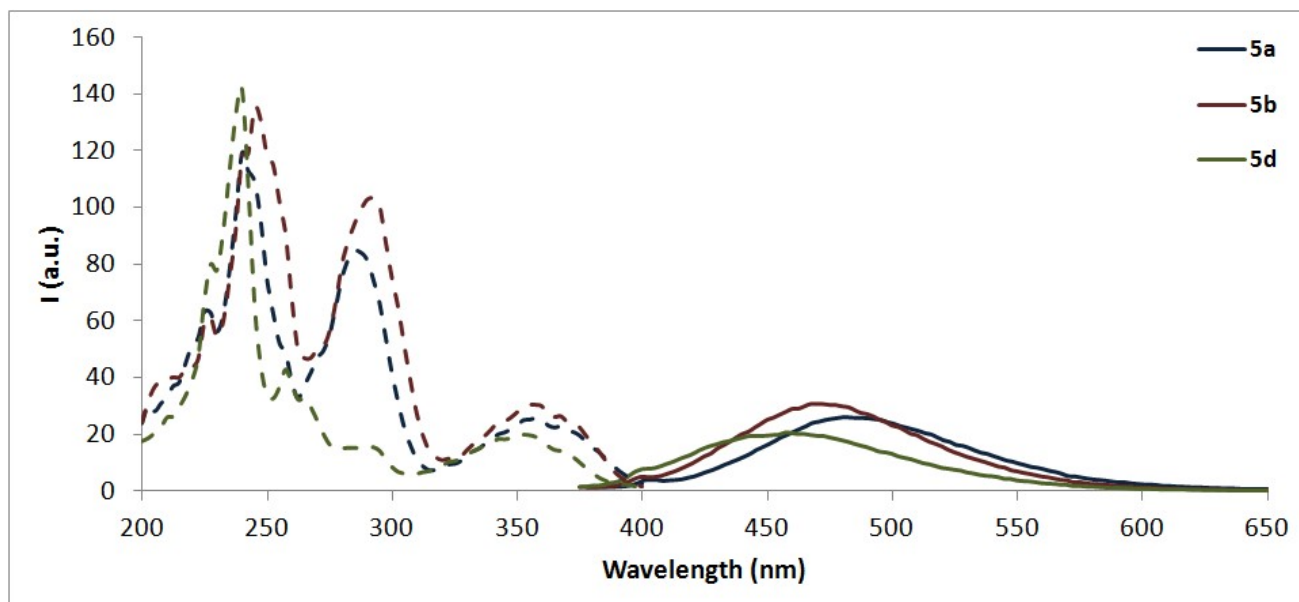
Figure. 7. (a) : Spectres superposés lors de la dilution d'une solution de **5d** dans le méthanol. (b) : Données multipliées par le facteur de dilution.

### II.3.2.3. Spectroscopie de Fluorescence

Les spectres de fluorescence des composés étudiés **5a**, **5b** et **5d** sont effectués avec des solutions diluées de concentration  $5 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  dans le MeOH illustrés sur la **Figure.8**. (Les spectres d'émission et d'excitation par fluorescence de chaque composé sont représentés dans les **Figures. 19, 20 et 21 Annexe II**, ces composés qui possèdent une bande d'émission large avec un maximum à 483 nm pour **5a**, 470 nm pour **5b** et pour **5d** à 448 nm, émet une lumière dans le bleu intense, d'après le **Tableau. 4** les déplacements de Stokes se situaient entre 93 et 125 nm. Les rendements quantiques ont été déterminés en comparant les surfaces des spectres de fluorescence obtenus en éclairant successivement, avec une radiation ultraviolette de longueur d'onde donnée, les composés **5a** et **5b** présentent des rendements quantiques similaires est de 25%, pour le composé **5d**, le rendement quantique n'a pas pu être déterminé avec la même précision.

**Tableau. 4** : Données expérimentales de fluorescence pour **5a**, **5b** et **5d** dans le MeOH.

Composés	$\lambda_{\text{exc}}(\text{nm})$	$\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	Stokes shift (nm)	$\Phi$ (%)
<b>5a</b>	358	483	125	25
<b>5b</b>	355	470	115	26
<b>5d</b>	355	448	93	$\cong 20$



**Figure. 8** : Spectres de fluorescence expérimentaux des composés **5a**, **5b** et **5d** dans une solution de MeOH. Spectres d'excitation (en pointillés) enregistrés pour les longueurs d'onde d'émission maximales. Spectres d'émission (simples) enregistrés pour les longueurs d'onde d'excitation maximales  
Concentration:  $5 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ .



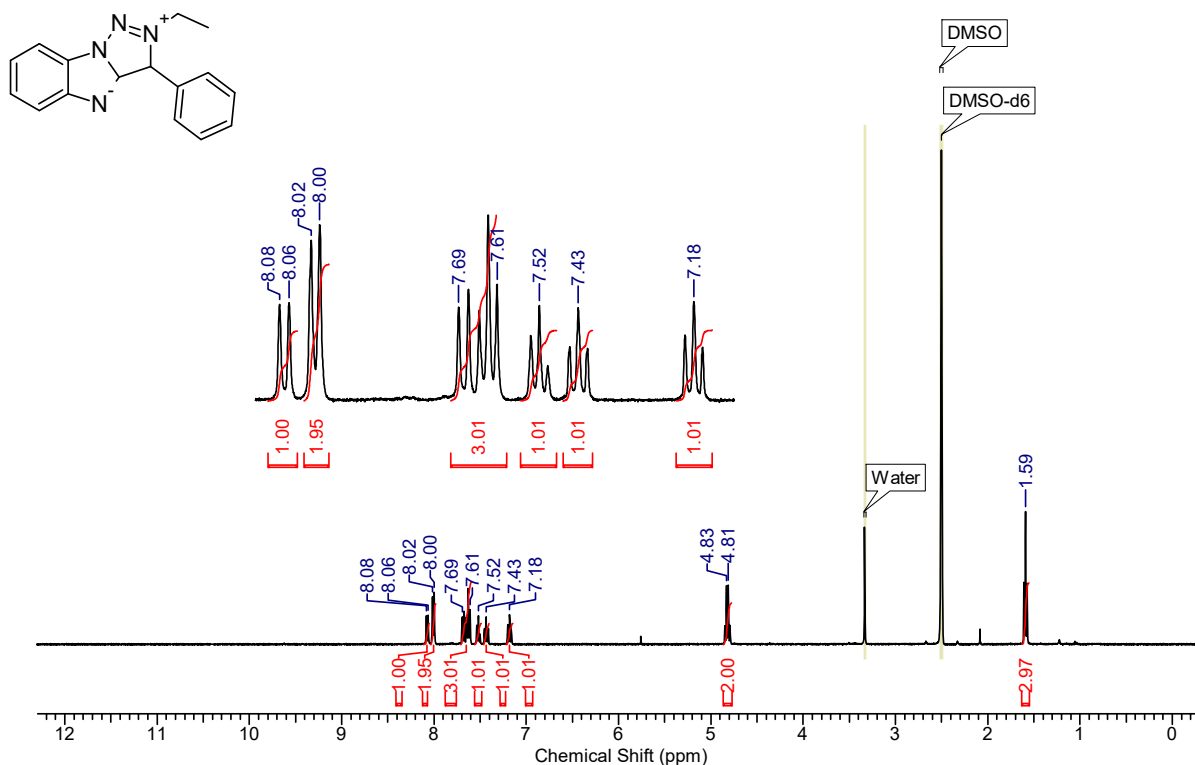
### II.3.2.4. Spectroscopie de Résonance magnétique nucléaire (RMN)

- Spectroscopie RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ )

Les résultats de la spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour les molécules **5a**, **5b** et **5d** sont cités ci-après et les spectres expérimentaux sont représentés sur les **Figures. 9, 10 et 11** respectivement.

- Composé **5a**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  représenté par la **Figure. 9** montre un triplet à aux 1,59 ppm d'intensité 2,97 ce qui correspond à un  $\text{CH}_3$  lié a un  $\text{CH}_2$  et un quadruplet à un déplacement chimique entre 4,83 et 4,81 ppm qui indique le  $\text{CH}_2$  lié au  $\text{CH}_3$ , les différents signaux qui apparaissent entre 7,18 et 8,08.



**Figure. 9 :** Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé **5a**.

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) :** 8.08-8.06 (d, 1.01H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 8.02-8.00 (d, 1.95H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.69 (d, 1.00H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.61 (t, 2.01H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.52 (t, 1.01H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.43 (t, 1.01H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 7.18 (t, 1.01H,  $\text{H}_{\text{Ar}}$ ), 4.83-4.81 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (t, 2.97H,  $\text{CH}_3$ ).

- Composé **5b**

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  représenté par la **Figure. 10** montres un triplet à un déplacement chimique de 1,59 ppm d'intensité 3,04 ce qui nous indique la présence du  $\text{CH}_3$  lié a un  $\text{CH}_2$  et un quadruplet à un déplacement chimique entre 4,82 et 4,80 ppm qui confirme le  $\text{CH}_2$  lié au

CH<sub>3</sub>, les signaux qui apparaissent dans la zone entre 7,30 et 8,09 ppm sous forme de triplet et de doublet.

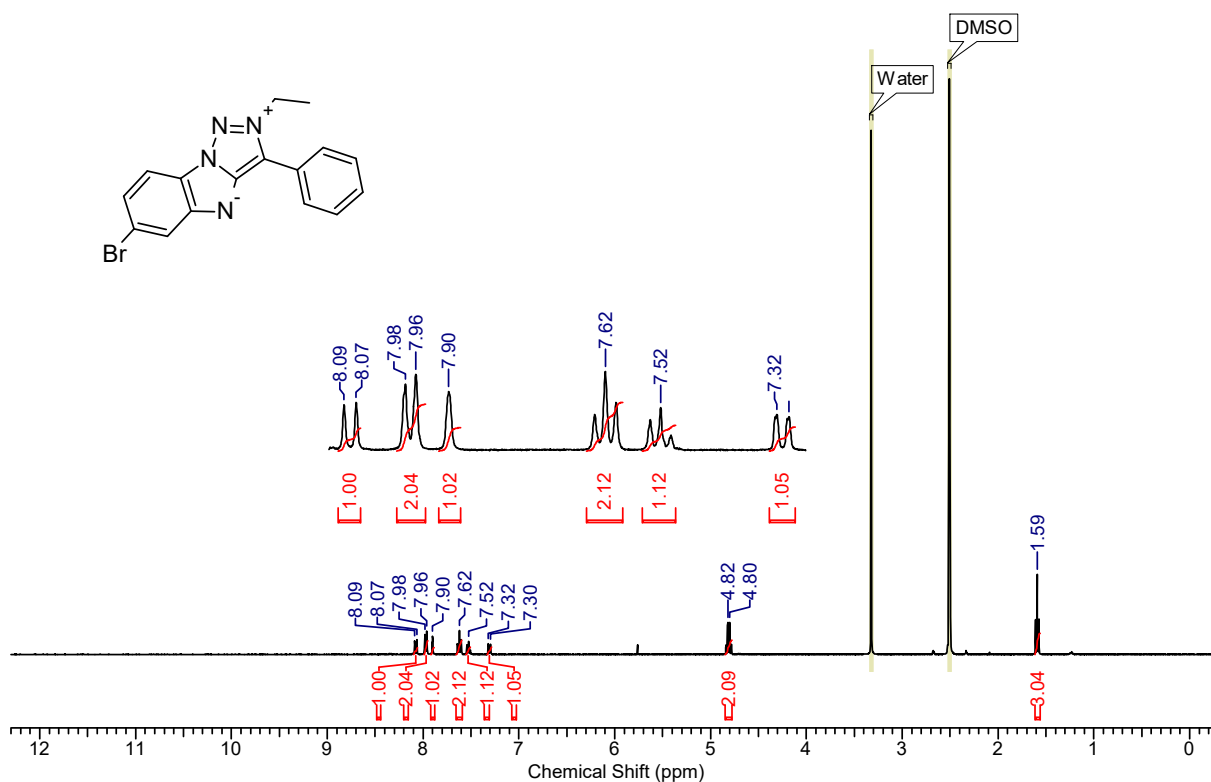


Figure. 10 : Spectre <sup>1</sup>H RMN du composé **5b**.

**RMN <sup>1</sup>H (400 MHz) :** 8.09-8.07 (d, 1.00H,  $J = 8.6$  Hz, H<sub>ar</sub>) , 7.98-7.96 ppm (d, 2.04H, CH, Benzene), 7.90 (d, 1.02H, H<sub>ar</sub>), 7.62 (t, 2.12H, H<sub>ar</sub>), 7.52 (t, 1.12H, H<sub>ar</sub>) , 7.32 (d, 1.05H, H<sub>ar</sub>) ,7.30 (t, 1.05H, H<sub>ar</sub>), 4.82-4.80 (q, 2.09H, CH<sub>2</sub>), 1.59 (t, 3.04, CH<sub>3</sub>).

#### • Composé **5d**

Le spectre RMN <sup>1</sup>H **5d** représenté par la **Figure. 11** donne un signale sous forme de triplet avec un déplacement chimique de 1,61 ppm d'intensité 3,24 qui correspond à un CH<sub>3</sub> lié a un CH<sub>2</sub> et un quadruplet à un déplacement chimique entre 4,75 et 4,73 ppm du CH<sub>2</sub> lié au CH<sub>3</sub>,le signale à 4,97 ppm d'intensité 2,11 est dû au CH<sub>2</sub> lié a la fonction OH, les signaux qui apparaissent dans la zone entre 7,40 et 8,21ppm sous forme de triplet et de doublet.

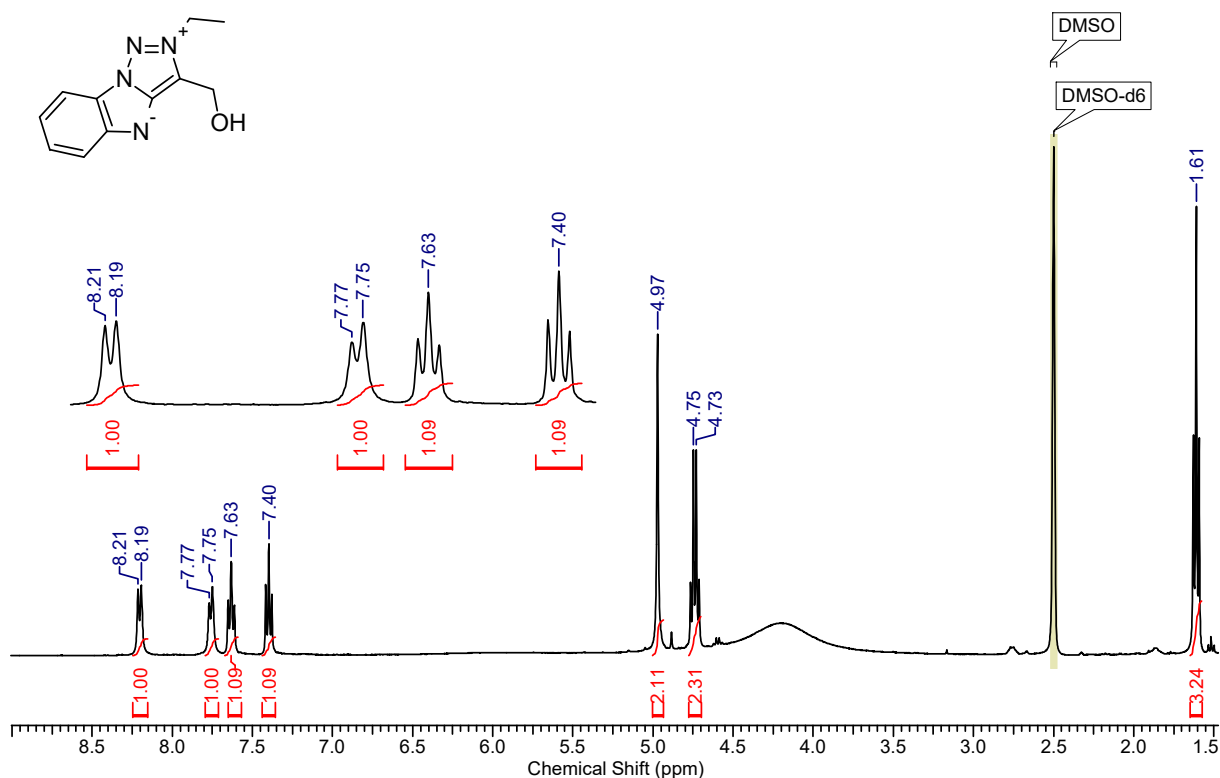


Figure. 11 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé **5d**.

**RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) :** 8.21-8.19 (d, 1.00H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.77-7.75 (d, 1.95H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.63 (t, 1.09H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.40 (t, 1.09H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 4.97 (s, 2.11H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.75-4.73 (q, 2.31H,  $\text{CH}_2$ ), 1.61 (t, 3.24H,  $\text{CH}_3$ ).

- **Spectroscopie RMN du carbone (RMN  $^{13}\text{C}$ )**

Les résultats de la spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  obtenus pour les molécules **5a**, **5b** et **5d** étudiées sont cités ci-dessous et les spectres expérimentaux sont illustrés sur les **Figures. 12,13 et 14** respectivement.

- **Composé 5a**

Le spectre expérimental RMN  $^{13}\text{C}$  **Figure. 12** montre la présence d'un pic à 14,7 ppm et un autre à 47,3 ppm qui correspondent à  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  respectivement de la molécule, l'apparition des pics entre 111,8 et 149,4 ppm est dû au C quaternaire et CH des deux cycles aromatique.

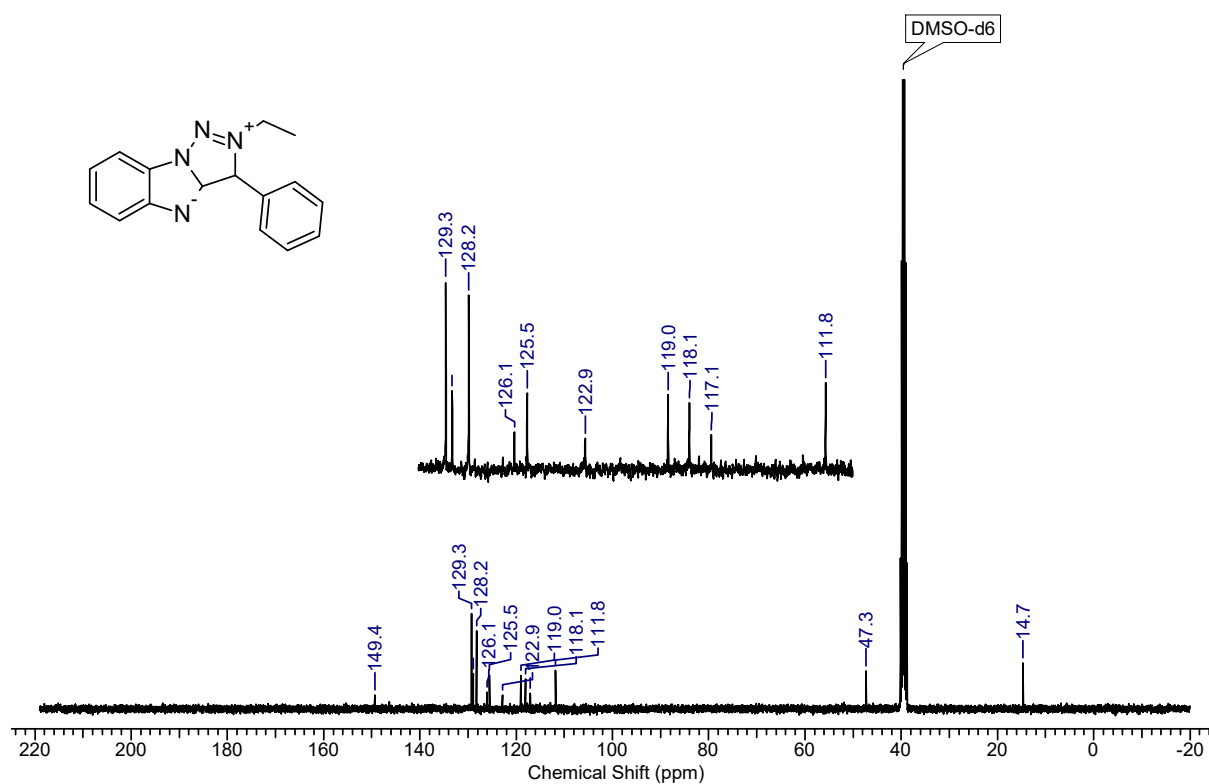


Figure. 12 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé 5a.

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) : 149.4 (C), 118.1 (C), 111.8 (C), 129.3 (CH<sub>ar</sub>), 128.2 (CH<sub>ar</sub>), 126.1 (CH<sub>ar</sub>), 125.5(CH<sub>ar</sub>), 122.9 (CH<sub>ar</sub>), 119.0 (CH<sub>ar</sub>), 47.3 (CH<sub>2</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>).

- **Composé 5b**

Le spectre expérimental RMN  $^{13}\text{C}$  Figure. 13 de la molécule étudiée 5b montre la présence d'un pic à 15,2 ppm qui est le pic du CH<sub>3</sub>, un pic à 47,3 ppm qui correspond au CH<sub>2</sub> de la molécule, tout les autres pics entre 112,8 et 150,6 ppm sont les CH et les C quaternaire des deux cycles aromatiques.

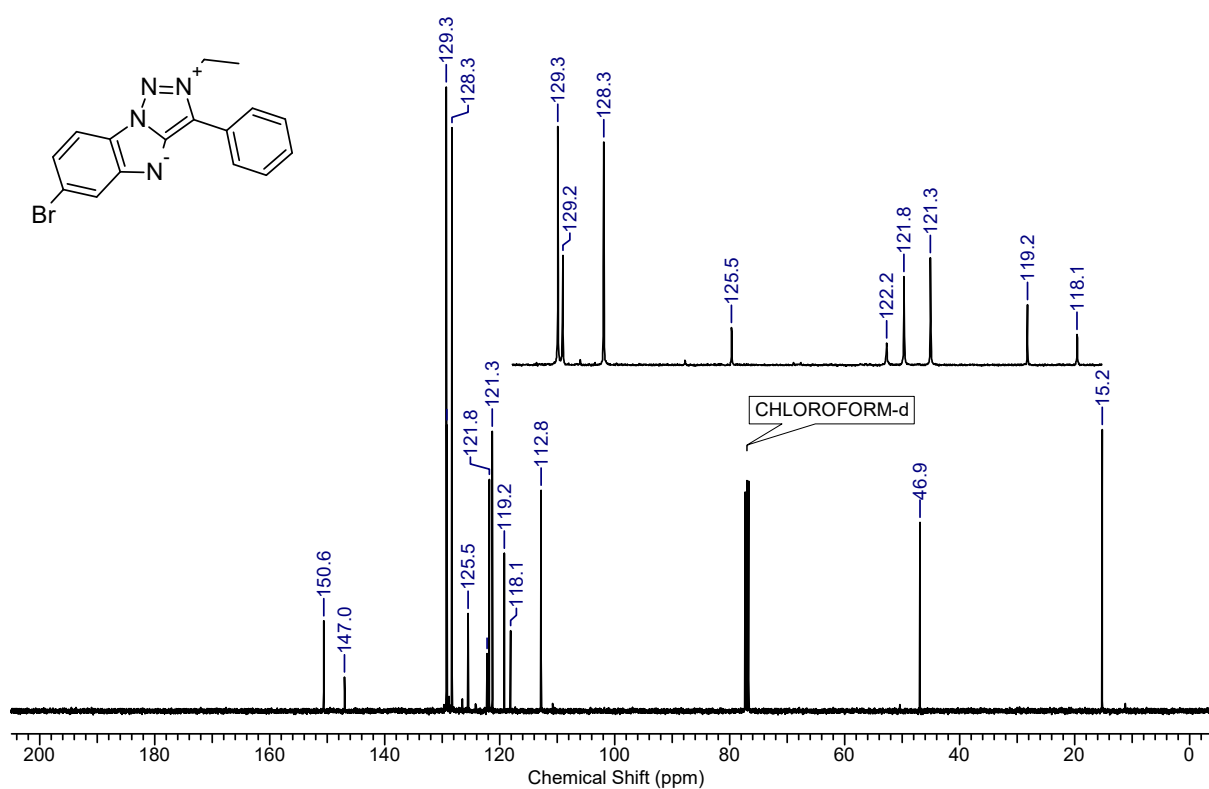


Figure. 13 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé **5b**.

RMN  $^{13}\text{C}$  (100 MHz) : 150.6 (C) , 147.1(C), 129.3 (C), 129.3( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2$ ) , 15.2 ( $\text{CH}_3$ ) .

- **Composé 5d**

Le spectre expérimental RMN  $^{13}\text{C}$  **Figure. 14** de la molécule **5d** indique la présence d'un pic à 15,2 ppm attribué à  $\text{CH}_3$ , un pic à 47,3 ppm qui correspond au  $\text{CH}_2$ , un pic à 51,6 ppm d'un  $\text{CH}_2$  plus déblindé car il est lié au groupement OH de la molécule, tout les autres pics entre 112,8 et 150,6 ppm sont les CH et les C quaternaire des deux cycles aromatiques.

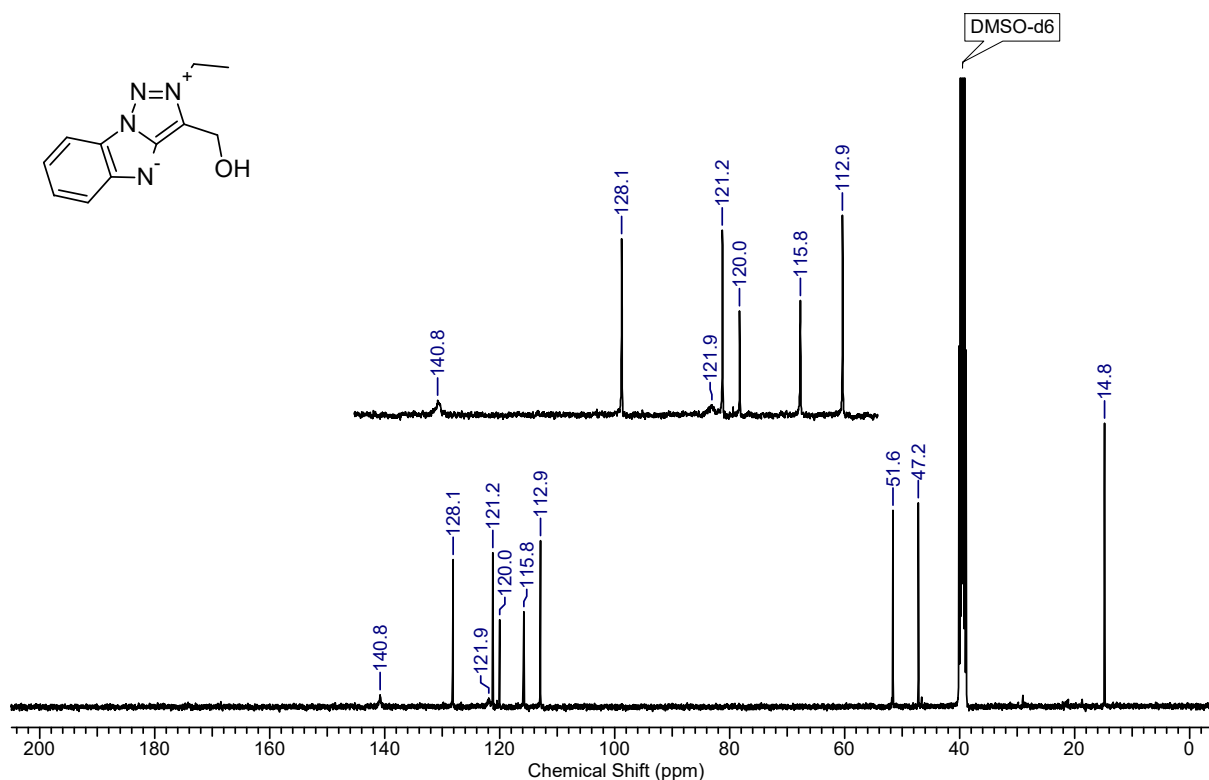


Figure. 14 : Spectre <sup>13</sup>C RMN du composé 5d.

RMN <sup>13</sup>C (100 MHz) : 140.8 (C), 128.1 (C), 129.3(CHar), 128.3(CHar), 51.6 (CH<sub>2</sub>) , 47.2 (CH<sub>2</sub>).

## II.4.2. Etude cristallographique du benzo[d]imidazo-3-ure-[1,2-c]-2-éthylé-4-phenylé-1,2,3-triazol-2-ium (5a) par la diffraction des rayons X

### II.4.2.1. Enregistrement des intensités et affinement de la structure

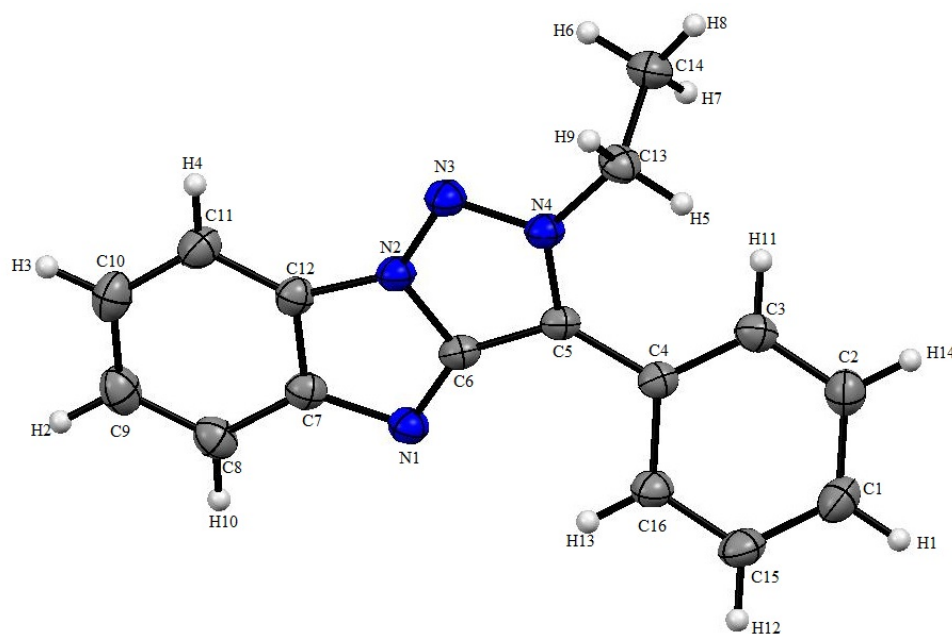
Les intensités diffractées ont été collectées à 293 K sur un diffractomètre Bruker SAINT en utilisant un algorithme à trame étroite. L'intégration des données en utilisant un système cristallin monoclinique a donné un total de 116902 réflexions à un angle  $\theta$  maximal de 34,53° (résolution 0,63 Å). Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le **Tableau. 5**

**Tableau. 5 :** Données cristallographique du composé **5a**.

Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>
Masse molaire	262,31 g / mol
Température	293 (2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å
Taille de cristal	0,057 x 0,168 x 0,251 mm
Système cristallin	monoclinique
Groupe de l'espace	C 2/c
Dimensions de la cellule unitaire	a = 16.3021 (12) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 8,0165 (6) Å $\beta = 103,284^\circ$ (4) c = 20,5586 (14) Å $\gamma = 90^\circ$
Le volume de la maille	2614,8 (3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Densité (calculée)	1,333 g / cm <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	0,083 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1104
Thêta pour la collecte de données	3.63 à 34.53 °
Plages d'index	-25 <= h <= 25, -12 <= k <= 12, -31 <= l <= 31
Réflexions recueillies	116902
Réflexions indépendantes	5211 [R (int) = 0.0874]
Couverture des réflexions indépendantes	93,7%
Correction d'absorption	Mu numérique de formule
Max. et min. transmission	0,9950 et 0,9790
Méthode de raffinement	Moindres carrés à matrice complète sur F <sup>2</sup>
Programme de raffinement	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
Fonction minimisée	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Données / restrictions / paramètres	5211/ 0 /182
La qualité de l'ajustement sur F <sup>2</sup>	1.002
Indices Final R	2938 données; I> 2 $\sigma$ (I) R1 = 0,0501, wR2 = 0,1030 toutes les données R1 = 0,1235, wR2 = 0,1290
Schéma de pondération	w=1/[ $\sigma^2(F_o^2)+(0.0519P)^2+1.1356P$ ] où P= (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Plus grand diff. pic et trou	0,249 et -0,239 eÅ <sup>-3</sup>

#### II.4.2.2. Description et discussion de la structure

La résolution de la structure de **5a** a été réalisée à l'aide de la chaîne de programmes SHELXL. La structure finale de la molécule **5a** obtenue par diffraction des rayons X est représentée dans la **Figure. 15**.



**Figure. 15** : Conformation moléculaire de la molécule du **5a**.

Par rapport à la géométrie standard d'un 1,4-disubstitué 1, 2,3-triazole, [29] la liaison C6-C5 est significativement plus longue, indiquant qu'elle a perdu le caractère de double liaison et que la liaison N-N est de longueur égale de 1.337 Å. En effet, la valeur de la longueur de liaison C6-C5 dans le composé **5a** est de 1,4076 (16) Å.

Dans un rapport décrivant la cyclisation carbène – nitrène avec les carbènes N-hétérocycliques imidazol-2-ylidène, une forme neutre pouvait être écrite avec une double liaison exocyclique [30]  $d_{N=C} = 1,32$  Å. la valeur de la longueur de liaison de la double liaison N1-C6 dans le composé **5a** est de 1.3386 (15) elle est en accord avec la longueur de la double liaison exocyclique [30].

Dans le cas de la molécule **5a**, la structure pourrait être décrite par une combinaison de formes de résonance zwitterionique mettant en évidence la délocalisation des charges négatives et positives entre (N1 et C6) et (N2 et N3) respectivement et montrant un caractère de double liaison partielle pour la liaison N1 –C6.

Les différentes grandeurs géométriques telles que les distances, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule sont rassemblés dans les **Tableaux. 1, 2 et 3** respectivement dans l'**annexe. III**.



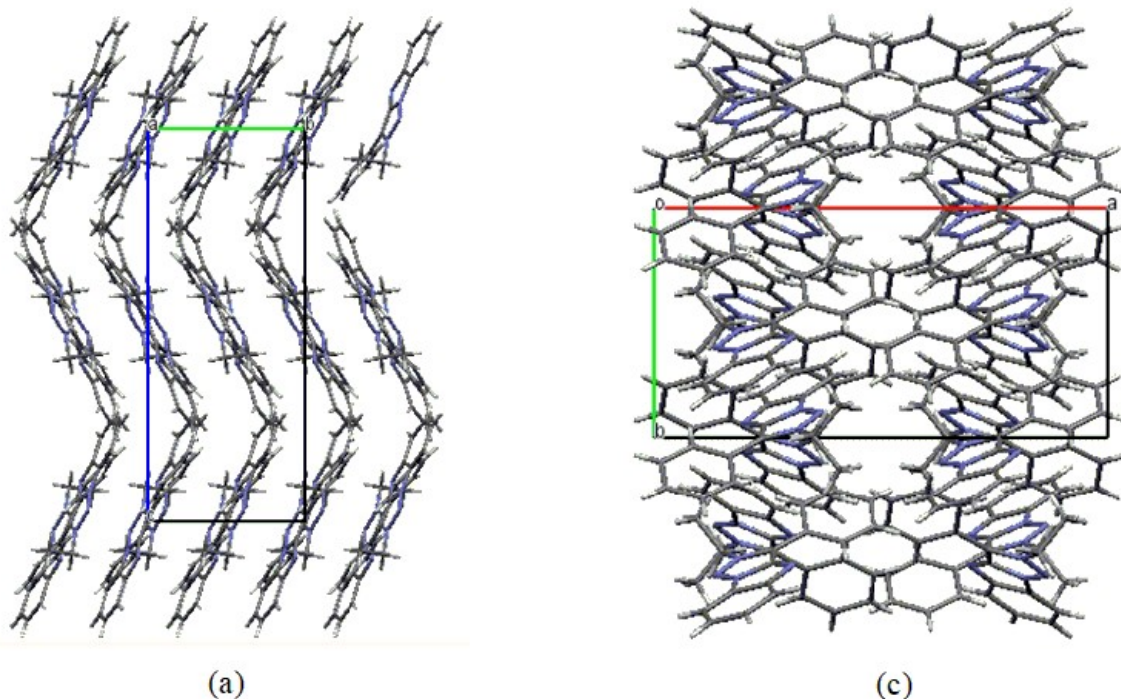
Les longueurs de liaison C-C des deux cycles aromatiques varient entre 1,3799 (18) Å et 1,4125 (16) Å et elles sont en accord avec la littérature (C-C = 1,39 Å) [29].

Toutes les longueurs et angles de liaison sont correspondent à ceux observés dans les structures similaires [27,31].

La structure moléculaire de la molécule **5a** comprend un noyau 1, 2,3-triazolyle central, strictement plan (angle de torsion N4-N3-N2-C6 est de -0.10 (13)). Le cycle triazole forme un angle dièdre de 30.37° avec le cycle phényle. La partie plane formée par les 3 cycles indique un angle dièdre de 30.66 avec le cycle phényle.

#### II.4.2.3. empilement moléculaire

La **Figure. 16** présente des vues de l'empilement moléculaire de **5a** selon les directions a et c, l'analyse cristallographique révèle que l'empilement cristallin repose sur des courtes interactions  $\pi$ - $\pi$  entre des molécules équivalentes de **5a**. En particulier, il existe une séparation assez courte (3.377 Å) entre les centroïdes du cycle 1, 2,3-triazole d'une molécule et le cycle imidazole d'une autre molécule. Les molécules sont alignées de bas en haut le long de l'axe c et formant des colonnes parallèles à l'axe 010.



**Figure. 16** : Vue de l'enchaînement moléculaire suivant les directions a et c.

## II.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes étapes utilisées pour la préparation des trois composés (**5a**, **5b** et **5d**)

Nous avons également déterminé leurs caractères analytiques par différents méthodes d'analyse. Le spectre infrarouge de **5a** est en accord avec la détermination structurale (les bandes dans la région  $1215\text{ cm}^{-1}$  et  $1585\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la vibration  $\nu(\text{C-N})$  et  $\nu(\text{C=N})$ , la bande à  $3215\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(\text{O-H})$  pour le composé **5d**). Les résultats des spectres RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  sont en accord avec la détermination structurale pour le composé **5a**.

La description structurale de 2-éthyl-3-phénylbenzo [4,5]imidazo[1,2-c][1,2,3]-triazol-2-ium-4-ide (**5a**) dont la structure a été déterminée par les rayons X ont montré que : le composé  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4$  cristallise dans le système monoclinique dans le groupe d'espace C2/c avec huit molécules par maille ( $Z = 8$ ).

## Références

1. M. D. Heagy, in *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*, eds. B. Wang and E. V. Anslyn., (2011), pp. 253–273.
2. T. Ueno and T. Nagano, *Nature methods* 8.8 (2011): 642
3. H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke and Y. Urano, *Chemicalreviews* 110.5 (2009): 2620-2640.
4. P. Wu, , A. K .Feldman., A. K .Nugent., C. J .Hawker., Scheel, A., Voit, B., Pyun, J., Fréchet, J. M. J., Sharpless, K. B. &Fokin, V. V, *AngewandteChemie International Edition*43.30 (2004): 3928-3932.
5. A. Kumar. & P. S .Pandey, *Organicletters* 10.2 (2008): 165-168.
6. V. Haridas., K. Lal., Y. K. Sharma, &S.Upreti, *Organicletters* 10.8 (2008): 1645-1647.
7. R. A. Turner., A. G. Oliver. & R. S .Lokey, *Organicletters* 9.24 (2007): 5011-5014.
8. Y. Angell, & K. Burgess, *Chemical Society Reviews* 36.10 (2007): 1674-1689.
9. K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti& A. Gautier, *Chemical Communications* 53.15 (2017): 2402-2405.
10. A. Mera, M. Ito, A. Nakayama and K. Namba, *ChemistryLetters* 46.4 (2017): 539-542.
11. T. Hayashi, A. Osawa, T. Watanabe, Y. Murata, A. Nakayama and K. Namba, *TetrahedronLetters* 58.20 (2017): 1961-1964.
12. B. Verbelen and W. Dehaen, *Organicletters* 18.24 (2016): 6412-6415.
13. X. Su, M. D. Liptak and I. Aprahamian, *Chemical Communications* 49.39 (2013): 4160-4162.
14. D. B. Ramachary, A. B. Shashank& S. Karthik, *AngewandteChemie International Edition* 53.39 (2014): 10420-10424.
15. K. A. Dururgkar, R. G. Gonnade& C. V. Ramana, *Tetrahedron* 65.20 (2009): 3974-3979.
16. K. A. Dururgkar, R. G. Gonnade and C. V. Ramana, *Tetrahedron* 65.20 (2009): 3974-3979.
17. P. B. Ghosh, B. Ternai and M. W. Whitehouse, *Journal of medicinal chemistry* 15.3 (1972): 255-260
18. D. Cantillo, M. Baghbanzadeh and C. O. Kappe, *AngewandteChemie International Edition* 51.40 (2012): 10190-10193.
19. K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti& A. Gautier, *Chemical Communications* 53.15 (2017): 2402-2405.

20. H. Jian & J. M., *The Journal of organic chemistry* 68.13 (2003): 5091-5103.
21. K. Barral, A. D. Moorhouse and J. E. Moses, *Organic letters* 9.9 (2007): 1809-1811.
22. H. Meerwein." *Org. Synth* 46 (1966): 113.
23. W. Szeja, I. Fokt and G. Gryniewicz, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 108.6 (1989): 224-226
24. K. F. Donnelly, A. Petronilho and M. Albrecht, *Chemical Communications* 49.12 (2013): 1145-1159.
25. E. M. Higgins, J. A. Sherwood, A. G. Lindsay, J. Armstrong, R. S. Massey, R. W. Alder and A. C. O'Donoghue, *Chemical Communications* 47.5 (2011): 1559-1561.
26. B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley India Ed., (2010).
27. F. Guédira, M. Castella-Ventura, S. Zaydoun, A. Elhajji, A. Lautie, M. Saidi Idrissi, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 73.4 (2009): 738-746.
28. V. Krishnakumar, R. John Xavier, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 41 (2003) 597-601.
29. J. Zukerman-Schpector, S. Dallasta Pedroso, L. Sousa Madureira, M. Weber Paixão, A. Ali and E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* 73.11 (2017): 1716-1720
30. K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti and A. Gautier, *Chemical Communications* 53.15 (2017): 2402-2405.
31. A. Ali, A. G. Correa, D. Alves, J. Zukerman-Schpector, B. Westermann, M.A.B. Ferreira and M.W. Paixao, *Chemical Communications* 50.80 (2014): 11926-11929.

***Chapitre III***  
***Études Théoriques de la***  
***Structure Électronique et les***  
***Propriétés Optiques des***  
***Nouveaux Dérivés Triazoles***

### III.1. Introduction

Les dérivés triazole sont des molécules très intéressantes au point de vue leurs propriétés de la fluorescence car certaines sont actifs et principalement utilisées comme des échafaudages fluorescents [1-3], les travaux présentés dans ce chapitre sont basés sur une étude des propriétés structurales et électroniques et étude des données vibrationnelles et des propriétés d'absorption et d'émission dans la série des composés **5a**, **5b** et **5d** en raison de leur importance biologique et médicale.

### III.2. Résultats et discussion

#### III.2.1. Optimisation de la géométrie

Pour une optimisation de la géométrie des molécules **5a**, **5b** et **5d**, nous avons effectué les calculs par le code Gaussian 09 [4] avec la fonctionnelle B3LYP [5 ,6] et la base 6-31+G (d, p) [7] en utilisant l'interface graphique Gaussview. Les structures optimisées sont illustrés sur la **Figure. 1**, l'erreur relative moyenne des longueurs de liaison et des angles ont été calculée par la formule suivante:

$$\sum_{i=1}^n \left( \frac{|X_{Cal} - X_{Expt}|}{X_{Expt}} \right) / n$$

Les résultats obtenus par les calculs théoriques sont regroupés dans le **Tableau.1**. L'optimisation de la géométrie de composé **5a** est en bon accord avec celles de l'expérience.

L'analyse du **Tableau. 1** montre que l'erreur relative moyenne des longueurs des liaisons et des angles sont 0.003 et 0.005 respectivement, les géométries optimisées de composés **5b** et **5d** sont en bon accord avec les données expérimentales de la molécule **5a** **Tableau.1**.

Les déviations notées sur les angles de valence de trois composés présentent un écart moyen compris entre 0.01 à 2.88°.

L'angle dièdre calculé de C13-C12-C14-C25 entre les cycles triazole et phényle est de (-27.36 °) de composé **5a** similaire à celle mesuré expérimentalement (-28.03 °).

La liaison C-N la plus courte est la C13-N4 nouvellement formée par la cyclisation carbène-nitrène [8], les longueurs de liaison C13-N4 calculés pour les trois molécules sont légèrement inférieure à celles observés expérimentalement pour la molécule **5a** avec une variation compris entre 0.004 et 0.006 Å.

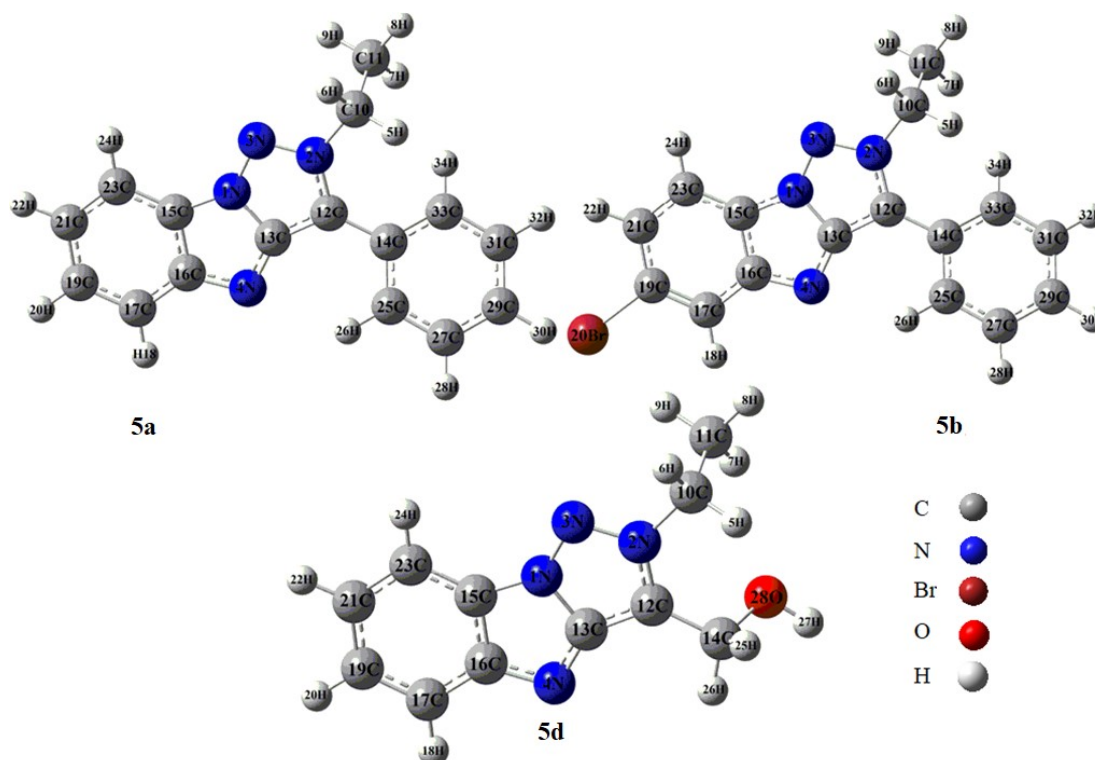


Figure. 1 : Structures Optimisées de **5a**, **5b** et **5d**.

**Tableau. 1** : Longueurs de liaison calculées (Å), angles (°) et angles dièdre (°) au niveau de la fonctionnelle B3LYP pour **5a**, **5b** et **5d**. Données expérimentales pour **5a** obtenues par les rayons X.

	<b>5a</b>		<b>5b</b>	<b>5d</b>
	Exp.	Cal.	Cal.	Cal.
Longueurs de liaison (Å)				
N1-N3	1.337	1.338	1.338	1.340
N1-C15	1.386	1.382	1.382	1.383
N3-N2	1.342	1.342	1.343	1.338
N2-C10	1.471	1.470	1.470	1.469
N4-C13	1.337	1.332	1.333	1.331
N4-C16	1.384	1.380	1.380	1.380
C12-C14	1.459	1.463	1.463	1.487
C12-C13	1.408	1.415	1.414	1.405
C19-Br20	-	-	1.914	-
C14-O28	-	-	-	1.437
Angles (°)				
N1-N3-N2	101.82	102.30	102.27	102.17
C13-N4-C16	102.96	103.14	103.08	103.09
C12-N2-C10	130.08	129.34	129.34	127.58

N2-C10-C11	111.70	112.75	112.74	112.44
N2-C12-C14	127.70	128.23	128.25	125.37
C12-C14-O28	-	-	-	109.66
Angles dièdre ( °)				
C13-C12-C14-C25	-28.03	-27.36	-27.61	-
C13-C12-C14-C33	150.34	150.17	149.99	-
N2-C12-C14-C33	-32.96	-31.57	-31.87	-
N2-C12-C14-C25	148.68	150.90	150.52	-

### III.2.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs)

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée appelée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) jouent un rôle important dans la description des propriétés électroniques et photovoltaïques des composés [9], ce sont les orbitales qui déterminent la manière dont la molécule interagit avec d'autres espèces.

Les orbitales HOMO et LUMO calculées à partir des géométries optimisées sont représentés sur la **Figure. 2**. L'analyse des résultats montrent que l'orbitales le plus haute occupée (HOMO) de composé **5a** est de (-5.258 eV) proche à celles du composé **5b** et **5d** qui sont de (-5.499 eV) et (-5.301 eV) respectivement. L'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de composé **5b** (-1.971 eV) est inférieure à celles du composé **5d** (-1.563 eV) et du composé **5a** (-1.800 eV), cette différence est due aux géométries et à la répartition de la densité électronique de l'orbitale HOMO est principalement localisée sur le cycle du triazole et le cycle du benzimidazole pour les trois molécules tandis que LUMO dans la molécule **5a** est localisée sur le cycle du triazole et le phényle par contre dans le composé **5b** est largement localisé sur le cycle du triazole et dans le composé **5d** est principalement localisée sur le cycle du triazole. La transition électronique est dû à HOMO → LUMO dans les trois molécules est plus susceptible de conduire un transfert de charge intramoléculaire de type  $\pi$ - $\pi^*$ . Après avoir déterminé les niveaux énergétiques de nos composés, nous nous intéressons plus particulièrement aux valeurs de leurs HOMO et leurs LUMO afin d'évaluer l'adéquation des niveaux énergétiques pour une application photovoltaïque, d'après la **Figure. 3** la LUMO des composés **5a**, **5b** et **5d** est au-dessus de la bande de conduction de ZnS, ZnO, TiO<sub>2</sub> et WO<sub>3</sub>, cependant leurs HOMO se situe au-dessous de potentiel de réduction de l'électrolyte (I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>) ce qui traduit leur sensibilité particulière en tant que sensibilisateur (dye sensitizers) et donc nos composés peuvent jouer le rôle de transporteurs de charge dans les cellules photovoltaïque.



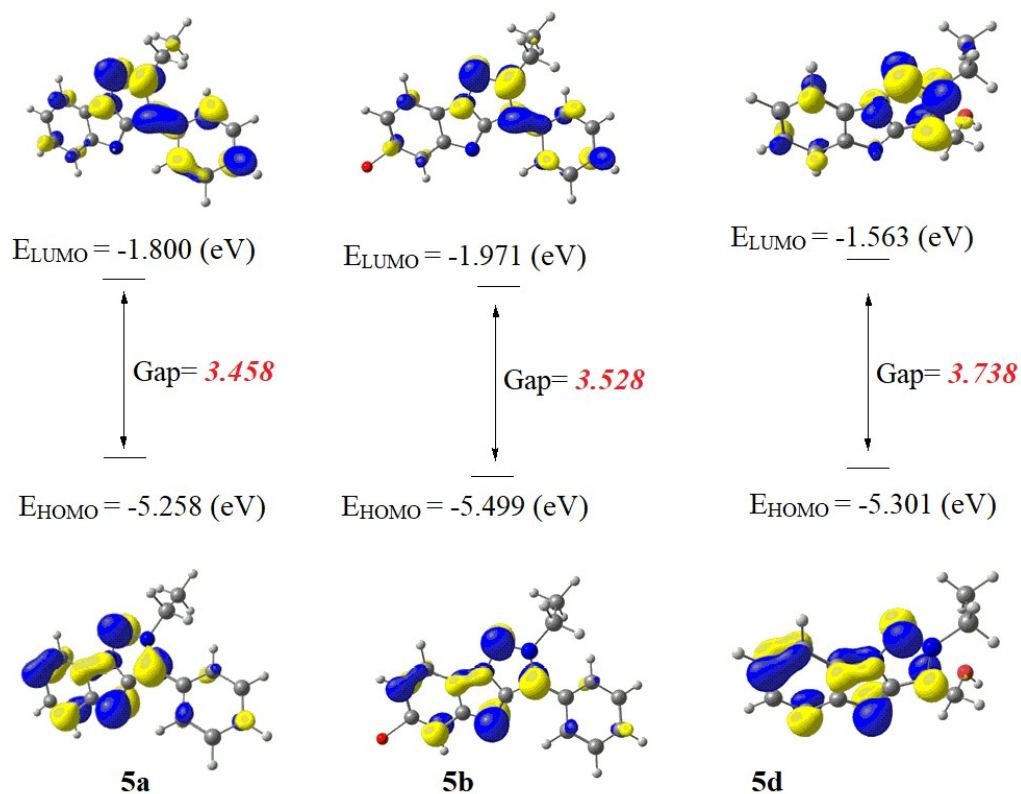


Figure. 2 : Diagramme d'OMF des composés 5a, 5b et 5d.

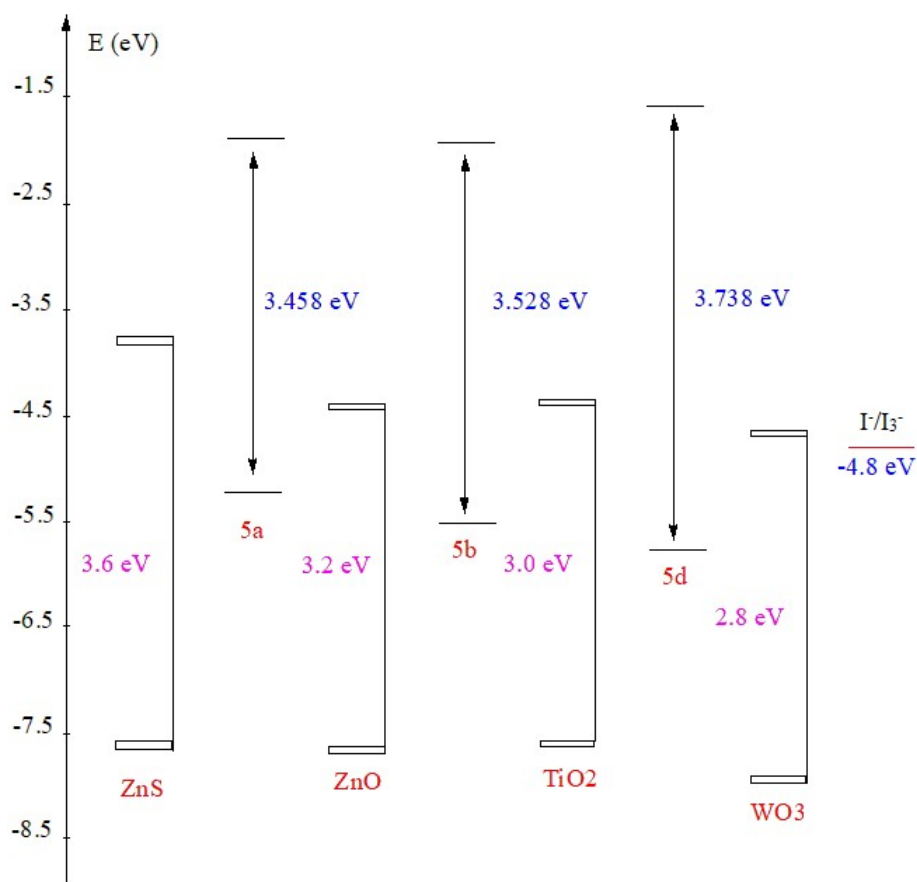


Figure. 3 : Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs et les valeurs d'HOMO, LUMO des composés 5a, 5b et 5d.

- **Les indices de réactivité**

L'écart énergétique entre HOMO et LUMO permet de caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de molécule, plus la valeur de l'écart énergétique  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  est faible plus la molécule est polaire, réactif chimiquement et moins stable [10].

Les valeurs calculées des  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  et des indices de réactivité chimique pour les trois composés **5a**, **5b** et **5d** sont résumées dans le **Tableau. 2**. L'analyse des résultats montrent que le composé **5d** possède le plus grand gap (3.738 eV) par conséquent il sera le moins réactif. La plus petite valeur de la mollesse ( $S$ ) (0.535), de potentiel chimique ( $\mu$ ) (-3.432) et la plus grand valeur de la dureté globale ( $\eta$ ) (1.869) sont associées au composé **5d** indique qu'il est le moins réactive, moins polaire et le plus stable.

**Tableau. 2** : Les énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO,  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ , l'électronégativité ( $\chi$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), la Mollesse chimique ( $S$ ) des composés **5a**, **5b** et **5d**.

	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$	$\chi$	H	$S$	$\mu$
<b>5a</b>	-5.258	-1.800	3.458	3.529	1.729	0.578	-3.529
<b>5b</b>	-5.499	-1.971	3.528	3.735	1.764	0.567	-3.735
<b>5d</b>	-5.301	-1.563	3.738	3.432	1.869	0.535	-3.432

### III.2.3. Charges de Mulliken

Les calculs des charges de Mulliken jouent un rôle important dans la chimie quantique aux systèmes moléculaires en raison d'effet de charges sur le moment dipolaire, la polarisabilité, la structure électronique et d'autres propriétés de systèmes moléculaires [11,12].

Les structures des composés **5a**, **5b** et **5d** avec les valeurs de charges de Mulliken sont illustrés sur la **Figure. 4**. L'analyse des charges atomiques de molécules étudiées montre que la charge positive la plus élevée située sur l'atome C15 qui est lié à l'atome d'azote N1 dans la molécule **5a** et pour **5b** et **5d** sur les atomes C16 et C14 respectivement, le carbone C17 possède une charge négative pour les trois molécules. L'hydrogène est directement attaché à l'un des éléments les plus électronégatifs, ce qui amène l'hydrogène à acquérir une quantité significative de charge positive.

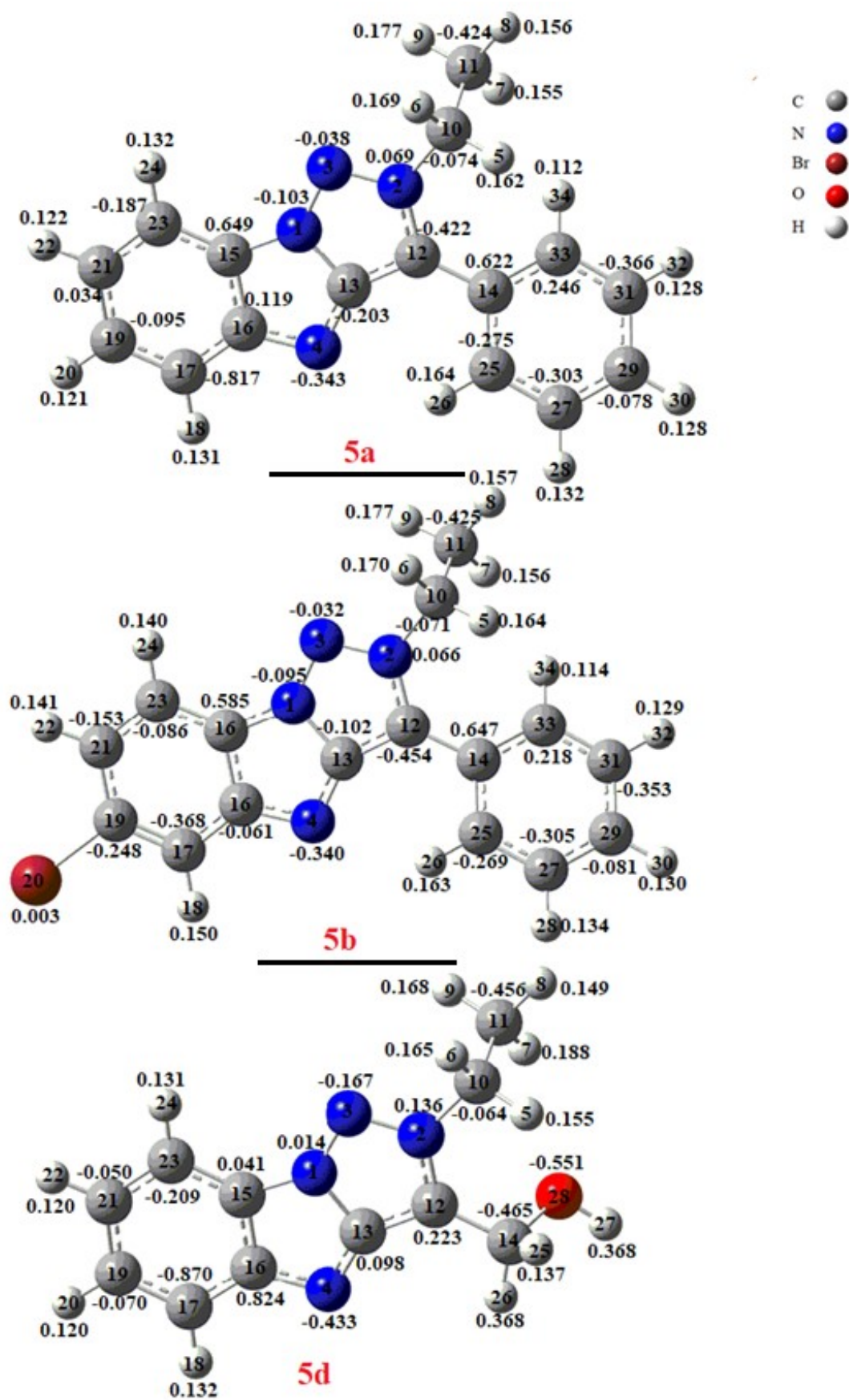


Figure. 4 : La distribution des charges de Mulliken des composés 5a, 5b et 5d.

### III.2.4. Moment dipolaire

Le moment dipolaire dans une molécule est une propriété importante qui est résulte d'une distribution non uniforme des charges sur les différents atomes d'une molécule. Il est principalement utilisée pour étudier les interactions intermoléculaires impliquant les interactions dipôle-dipôle de type non lié dans le cadre de l'analyse de l'environnement, car plus le moment dipolaire est élevé, plus les interactions intermoléculaires seront fortes. Le moment dipolaire et la polarisabilité calculés pour les trois molécules étudiés sont regroupés dans le **Tableau. 3**.

La valeur calculée du moment dipolaire dans le composé **5b** est de 7.2310 D est supérieure à celle du **5a** 4.8507 D et **5d** 5.1281 D, cette différence entre les trois valeurs montre que les interactions intermoléculaires sont fortes dans le composé **5b**, le moment dipolaire faible est associé au composé **5a** qui indique qu'il est le plus polaire.

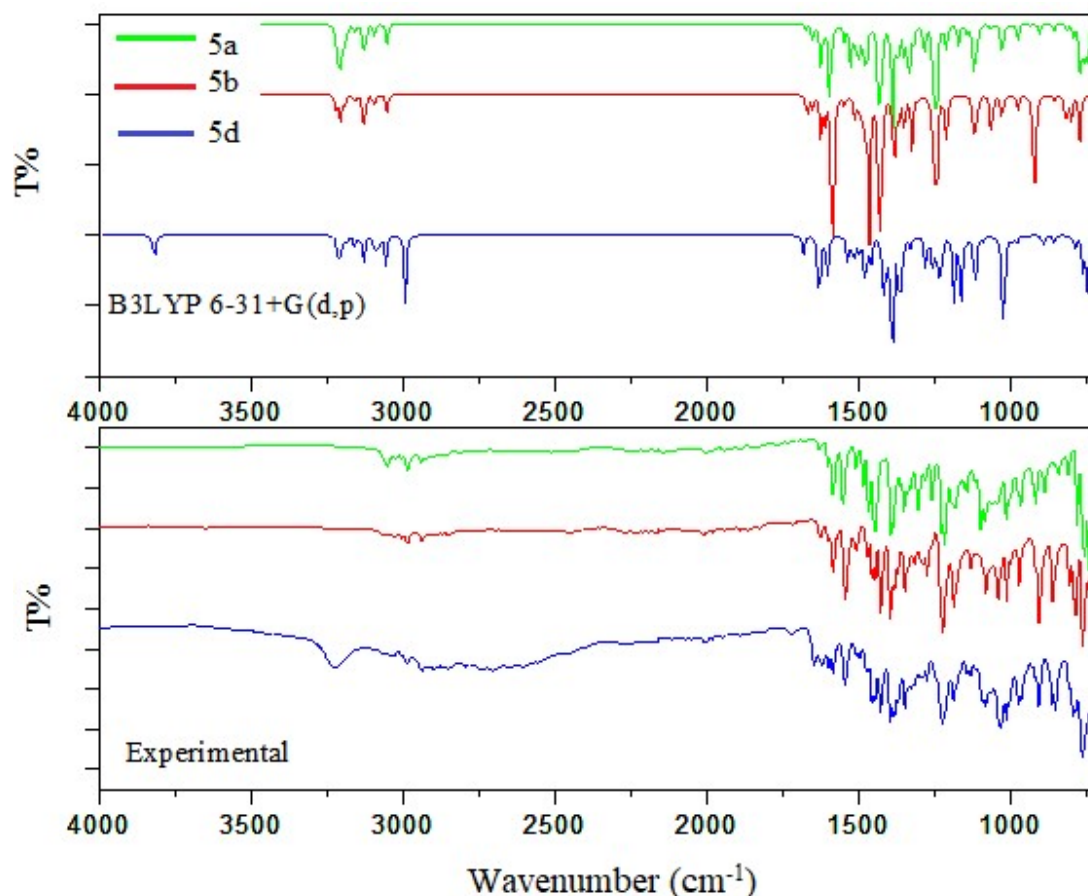
La détermination de la polarisabilité électrique est d'une importance fondamentale pour étudier le phénomène induit par les interactions intermoléculaires, les études de simulation et les effets optiques non linéaires, en l'absence des données expérimentales, les valeurs de polarisabilité calculée pour les trois composés étudiées peuvent fournir une comparaison satisfaisante de ces valeurs, la polarisabilité moyenne de la molécule **5d** est inférieure à celle du **5a** et **5b** donc les composés **5a** et **5b** sont plus polaire que **5d**.

**Tableau. 3** : Moment dipolaire et les données de polarisabilité des composés **5a**, **5b** et **5d**.

Composés	5a	5b	5d
<b>Moment Dipolaire (Debye)</b>	4.8507	7.2310	5.1281
<b>Polarisabilité (<math>\alpha</math>)</b>			
$\alpha_{xx}$	362.042	411.999	262.019
$\alpha_{yy}$	238.928	259.014	166.019
$\alpha_{zz}$	120.605	132.134	97.011
$\langle\alpha\rangle$	$3.5646 \times 10^{-23}$	$3.9676 \times 10^{-23}$	$2.5937 \times 10^{-23}$

### III.2.5. Etude des propriétés vibrationnelles

Les FT-IR des trois composés ont été enregistrés dans la région 700-4000 $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres IR expérimentaux et calculés de **5a**, **5b** et **5d** sont illustrés sur la **Figure. 5**, l'analyse des modes de vibration avec le niveau B3LYP est mentionnée dans le **Tableau. 4**, aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui est confirme que les géométries optimisées des trois molécules sont situées dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle.



**Figure. 5** : Spectres FT-IR expérimentaux et calculés avec B3LYP/6-31+G(d,p) dans la gamme 700-4000  $\text{cm}^{-1}$  des composés **5a**, **5b** et **5d**.

**Tableau.4** : Fréquences expérimentales et calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) des composés **5a**, **5b** et **5d**.

	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )		Assignements
	Expérimental	B3LYP/ 6-31G+ (d, p)	
<b>5a</b>	739	744	$\delta\text{C-H}_{\text{Ph}}$ (wag)
	1215	1242	$\nu_{\text{as}}\text{C-N}$ , $\beta\text{C-H}_{\text{Ph}}$
	1393	1386	$\nu_{\text{s}}\text{C-N}$ , $\beta\text{C-H}_{\text{Ph}}$ , $\beta\text{NNC}$ (scis)
	1442	1472	$\nu_{\text{s}}\text{C-C}$ , $\nu_{\text{s}}\text{C=C}$
	1585	1593	$\nu_{\text{as}}\text{Ring}_{\text{Ph}}$ , $\nu_{\text{as}}\text{C=N}$ , $\beta\text{C-H}_{\text{Ph}}$
	2984	3052	$\nu_{\text{s}}\text{C-H}_{\text{alk}}$

	-	3126	$\nu_s$ C-H <sub>alk</sub>
	-	3205	$\nu_{as}$ C-H <sub>Ph</sub>
<b>5b</b>	759	769	$\delta$ C-H <sub>Ph</sub> (wag)
	1220	1241	$\nu_{as}$ C-N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub>
	1394	1381	$\nu_s$ C-N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub>
	1425	1430	$\nu_s$ C-C, $\nu_s$ C=C, $\nu_s$ C-N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub> ,
	1581	1584	$\nu_{as}$ Ring <sub>Ph</sub> , $\nu_{as}$ C=N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub>
	2979	3053	$\nu_s$ C-H <sub>alk</sub>
	-	3126	$\nu_s$ C-H <sub>alk</sub>
	-	3206	$\nu_{as}$ C-H <sub>Ph</sub>
<b>5d</b>	739	744	$\delta$ C-H <sub>Ph</sub> (wag)
	1220	1234	$\nu_{as}$ C-N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub>
	1393	1385	$\nu_s$ C-N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub> , $\beta$ NNC (scis)
	1425	1476	$\nu_s$ C-C, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub>
	1540	1533	$\nu_{as}$ Ring <sub>Ph</sub> , $\nu_{as}$ C=N, $\beta$ C-H <sub>Ph</sub>
	2927	2991	$\nu_s$ O-H
	-	3055	$\nu_s$ C-H <sub>alk</sub>
	-	3128	$\nu_{as}$ C-H <sub>alk</sub>
	3215	3209	$\nu_{as}$ C-H <sub>Ph</sub>

v: élongation,  $\beta$ : Déformation dans le plan,  $\delta$  Déformation hors du plan, s: symétrique, as: antisymétrique, Ph : phényle, Alk: alkyne, pr-alc: primary alcohol, wag : wagging (Balancement), scis : scissoring (Cisaillement)

- **Vibrations C-N et C=N**

Les vibrations d'élongation calculées C-N et C=N sont similaires à celles observées expérimentalement et se situent dans les intervalles (1242-1593)  $\text{cm}^{-1}$  et (1241-1584)  $\text{cm}^{-1}$  pour les composés **5a** et **5b** respectivement, alors que pour le composé **5d** elles se situent entre 1234 et 1533  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Vibrations des cycles phényles**

- **C=C et C-C vibrations**

Dans le spectre de composé **5a**, les vibrations d'élongation symétrique à 1442  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à  $\nu_s$  (C-C) et  $\nu_s$  (C=C) ont été calculées théoriquement à 1472  $\text{cm}^{-1}$ . Pour le composé **5b**, la vibration d'élongation  $\nu_s$  (C-C) calculée est de 1430  $\text{cm}^{-1}$ , celle mesurée est de 1425  $\text{cm}^{-1}$ , la bande observée à 1425  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre FT-IR est attribuée à la vibration d'élongation  $\nu_s$  (C-C), cette vibration apparaît à 1476  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre calculé.

➤ **Vibrations C-H**

Dans les molécules étudiées, les valeurs calculées à 3205, 3206 et 3209  $\text{cm}^{-1}$  pour **5a**, **5b** et **5d** respectivement sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétrique C-H, les pics attribués aux vibrations de déformation dans le plan C-H de **5a** à 1215 et 1393  $\text{cm}^{-1}$ , de **5b** à 1220 et 1394  $\text{cm}^{-1}$  et du composé **5d** à 1120 et 1393  $\text{cm}^{-1}$  sont en accord avec les valeurs expérimentales. Les bandes observées dans le spectre FT-IR à 739  $\text{cm}^{-1}$  pour les composés **5a** et **5d** et à 759  $\text{cm}^{-1}$  pour **5b** correspond à la vibration de déformations hors du plan C-H ont été calculé à 744  $\text{cm}^{-1}$  pour **5a** et **5d** et à 769  $\text{cm}^{-1}$  pour **5d**.

• **Vibrations O-H**

Dans le spectre FT-IR de composé **5d**, l'apparition d'une bande large à 2927  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'élongation O-H qui a été calculée théoriquement à 2991  $\text{cm}^{-1}$ .

- Les vibrations d'élongation C-H dans la chaîne alkyle des trois composés apparaissent comme un pic large et intense dans la gamme de 3052-3128  $\text{cm}^{-1}$ .

### **III.3.6. Etude des propriétés optiques (UV-vis)**

Les calculs en méthode TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP dans le MeOH des trois composés **5a**, **5b** et **5d** sont effectués dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques. La comparaison des spectres calculés avec les spectres expérimentaux sont représentés sur la **Figure. 7** et les transitions électroniques sont regroupées dans le **Tableau. 5**.

La comparaison entre les spectres d'absorption expérimentaux et les spectres calculés pour le composé **5a** nous indique que sont en bon accord. A partir de spectre d'absorption de composé **5a**, nous avons observé trois bandes dans la région ultraviolette, la plus intense est située à  $\lambda_{\text{Cal}} = 298$  nm (absorbance 0.515) qui est principalement associé à une transition HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO, les deux autres bandes de la longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cal}} = 255$  nm et 357 nm sont moins intenses et sont caractérisées par des transitions principales de HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO et de HOMO  $\rightarrow$  LUMO respectivement de type  $\pi$ -  $\pi^*$  **Figure. 6**.

Le spectre d'absorption de composé **5b** montre trois bandes qui sont situées à  $\lambda_{\text{Cal}} = 369$  nm ( $f=0.131$ ), 297 nm ( $f=0.622$ ) et 264 nm ( $f=0.202$ ) et celles observés expérimentalement sont situées à 360 nm, 292 nm et 251 nm avec un transfert de charge dans les trois transitions de HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO et HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO, respectivement, ces transitions sont de type  $\pi$ -  $\pi^*$ .

Le spectre d'absorption UV-vis expérimental de composé **5d** (voir la **Figure. 7**) dépend principalement de la concentration de la solution, les résultats calculés par B3LYP/6-31+G (d, p) reproduit bien les résultats expérimentaux dont la solution plus diluée de **5d dil**, a partir du spectre d'absorption de **5d** calculé on observe trois bandes qui sont situées à  $\lambda_{\text{Cal}} = 356$  ( $f = 0.082$ ), 265 ( $f = 0.350$ ) et 240 ( $f = 0.447$ ), elles sont caractérisées par des transitions principales de HOMO  $\rightarrow$  LUMO, HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1 et HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 4, respectivement et correspondent à des transitions de type  $\pi\text{-}\pi^*$ .

**Tableau. 5** : Longueur d'onde  $\lambda$  (nm) expérimentales et calculée avec B3LYP/6-31+G(d,p), énergie d'excitation  $E$  (eV), force de l'oscillateur  $f$ , attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour **5a**, **5b** et **5d**.

	$\lambda(\text{nm})$ <i>cal/exp</i>	$f/A_{\text{exp}}(\lambda_{\text{max}})$	$E$ (eV)	<i>Contribution Major</i>	<i>Contribution</i> (Coeff %)
<b>5a</b>					
Band I	375/359	0.1362/0.570	3.2996	HOMO $\rightarrow$ LUMO	97.68
Band II	289/285	0.5153/2.184	4.2833	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	82.74
Band III	255/240	0.0179/2.881	4.8552	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	61.39
<b>5b</b>					
Band I	369/360	0.1311/0.625	3.3549	HOMO $\rightarrow$ LUMO	97.55
Band II	297/292	0.6223/2.422	4.1721	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	74.43
Band III	264/251	0.2029/3.282	4.6910	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	91.80
<b>5d</b>					
Band I	356/324 <sup>a</sup> ; 355 <sup>b</sup>	0.0824/0.301 <sup>a</sup> 0.152 <sup>b</sup>	3.4736	HOMO $\rightarrow$ LUMO	97.68
Band II	265/268 <sup>a</sup> ; 261 <sup>b</sup>	0.3505/0.622 <sup>a</sup> 0.400 <sup>b</sup>	4.6661	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	72.32
Band III	237/226 <sup>a</sup> ; 240 <sup>b</sup>	0.4477/2.009 <sup>a</sup> 1.333 <sup>b</sup>	5.2196	HOMO $\rightarrow$ LUMO+4	33.54

<sup>a</sup> solution concentrée  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> solution diluée  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



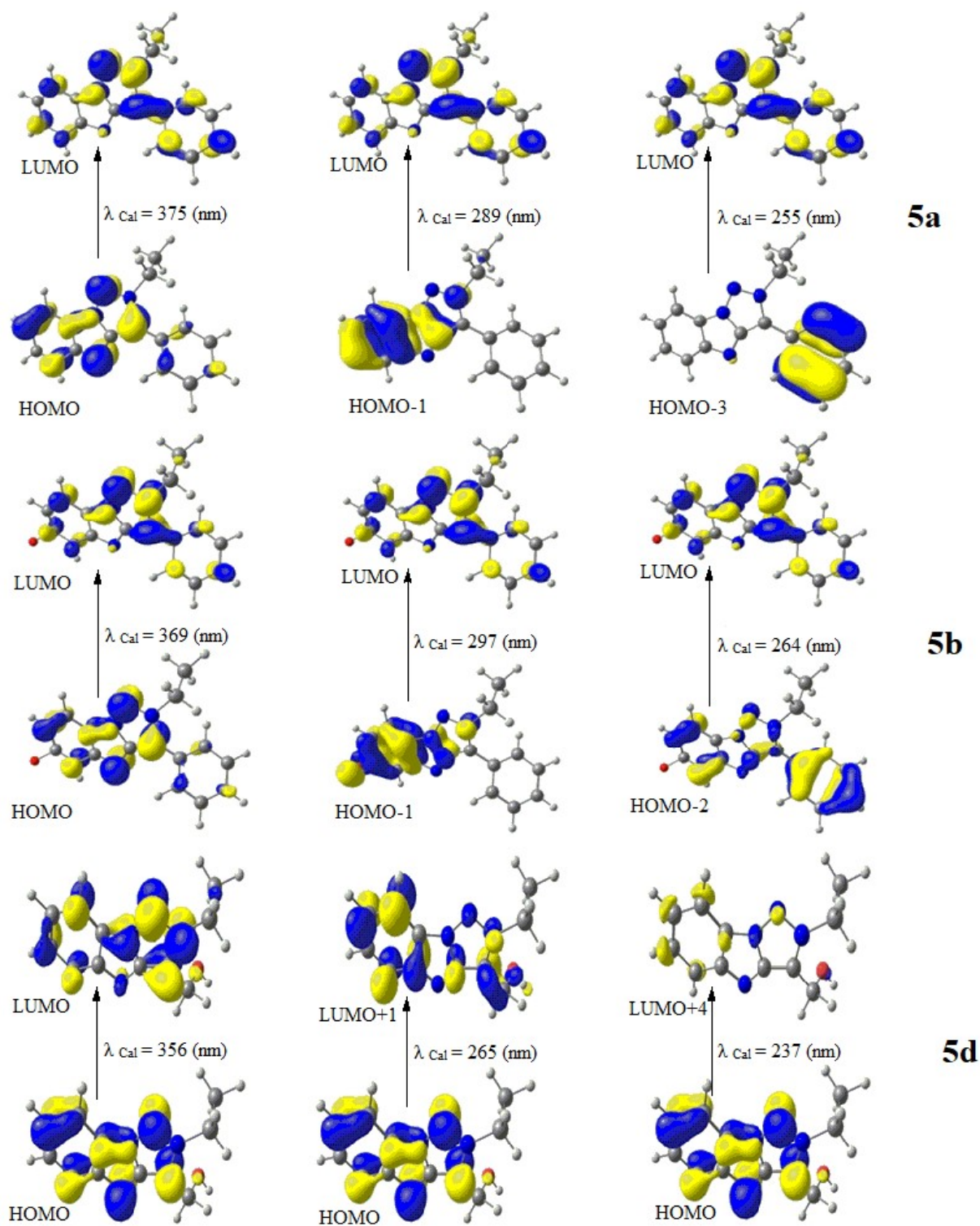
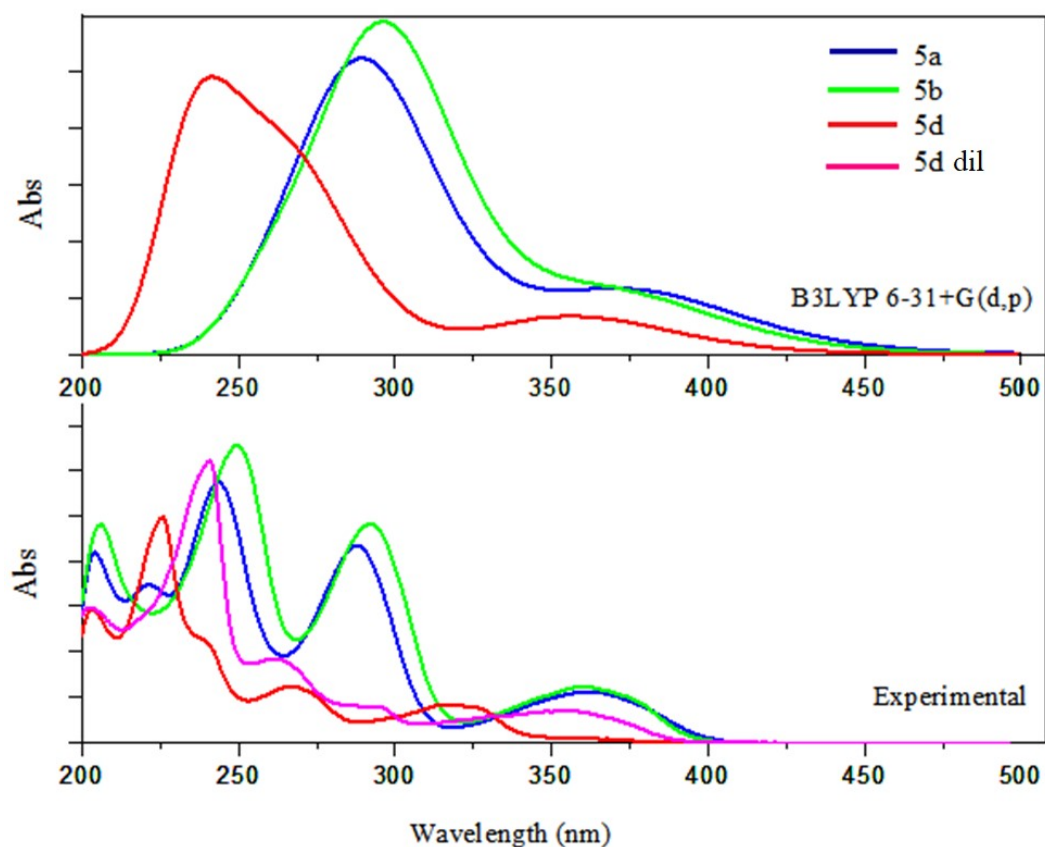


Figure. 6 : représentation des surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires de **5a**, **5b** et **5d**.



**Figure. 7** : Spectres d'absorptions électroniques calculés et expérimentaux de **5a**, **5b**, **5d** à  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  et **5d dil** dilué à  $5 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ .

### III.3.7. Etude des propriétés d'émission de fluorescence

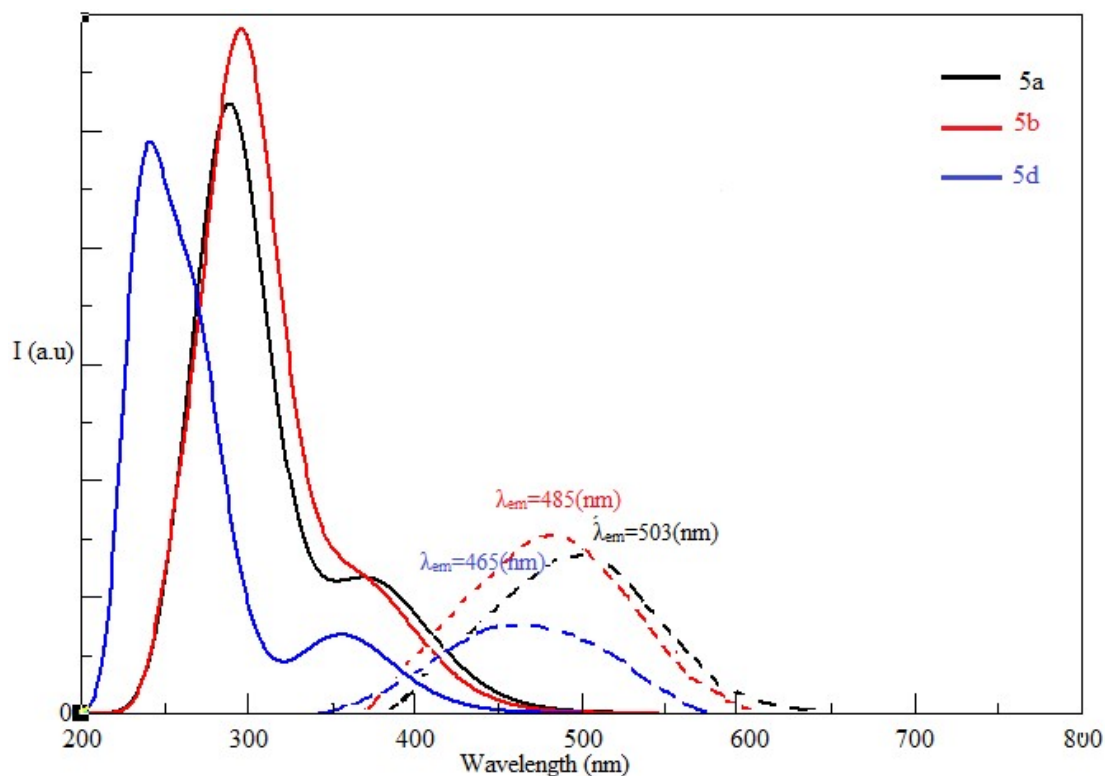
La fluorescence est l'émission de photons qui se produit lors de la transition de la molécule de l'état électronique excité singulet  $S_1$  vers l'état fondamentale  $S_0$ . Les spectres d'émissions expérimentales ont été enregistrés dans le MeOH comme illustrées dans la **Figure. 8**. Le déplacement de stocks est une caractéristique importante de déterminer la séparation des longueurs d'onde d'excitation et d'émission donc plus le déplacement de stock est faible, plus les spectres se superposent et il y a plus de risque de réabsorption des longueurs d'onde émis par fluorescence, dans notre étude ce déplacement est compris entre 93 et 125 nm comme montré dans le **Tableau. 6**, les spectres calculés des trois composés étudiés montrent une bande large avec  $\lambda_{max}$  situées à 503 nm pour **5a**, 485 nm **5b** et à 465 nm pour **5d** **Figure. 8**, ces composées donc émettent une lumière dans le bleu intense.

Les calculs théoriques de la spectroscopie de fluorescence par la méthode de la TD-DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP montrent que l'optimisation des états excités de géométries optimisées permettent d'accéder aux transitions électroniques de fluorescence, les trois bandes d'émission de  $S_1 \rightarrow S_0$  associées aux trois molécules étudiés correspondent à la

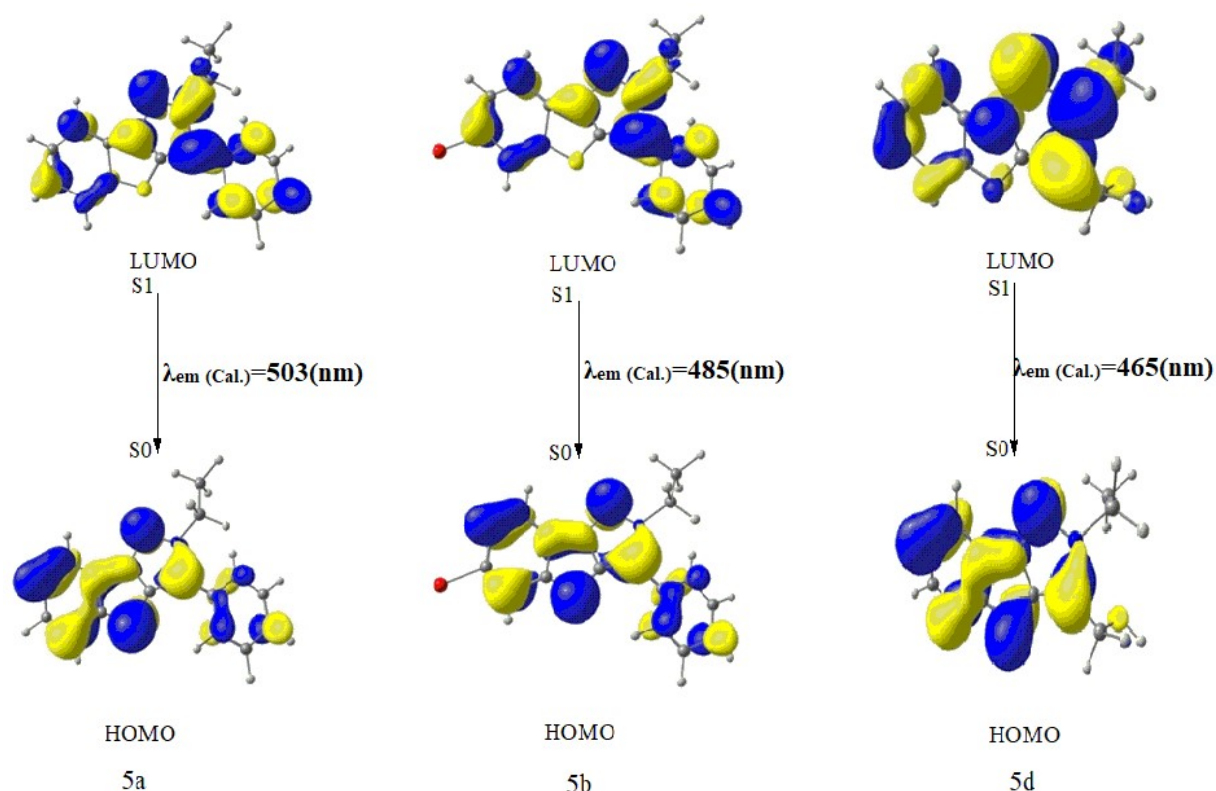
transition électronique LUMO  $\rightarrow$  HOMO de type  $\pi$ - $\pi^*$  **Figure. 9** elles sont estimées à  $\lambda_{em-Cal} = 503$  nm, 485nm et 465 nm pour **5a**, **5b** et **5d** respectivement, ces résultats en bon accord avec l'expérience.

**Tableau. 6 :** Données expérimentales et calculs de fluorescence pour **5a**, **5b** et **5d** dans le MeOH.

Composés	$\lambda_{exc}(nm)$ exp.	$\lambda_{em}(nm)$ exp.	Stokes shift (nm)	$\lambda_{exc}(nm)$ cal.	$\lambda_{em}(nm)$ cal.	force de l'oscillateur ( <i>f</i> )
<b>5a</b>	358	483	125	255	446	0.1995
				289	435	0.3068
				375	<b>503</b>	0.1870
<b>5b</b>	355	470	115	264	424	0.3120
				297	424	0.3119
				369	<b>485</b>	0.2287
<b>5d</b>	355	448	93	237	380	0.1343
				265	392	0.1240
				356	<b>465</b>	0.0945



**Figure. 8 :** Spectres de fluorescence calculés des composés **5a**, **5b** et **5d** dans une solution de MeOH.  
Spectres d'excitation (simple) Spectres d'émission (en pointillés).



**Figure. 9** : représentation des surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires pour l'émission des composés **5a**, **5b** et **5d** par la méthode TD-DFT.

### III.4. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons procédé une série des calculs théorique pour déterminer les propriétés structurales et spectroscopiques des composés **5a**, **5b** et **5d**. Ils étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnel B3LYP avec la base de calcul 6-31+G (d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09.

Nous avons réalisé une comparaison entre les paramètres géométriques théoriques et obtenus par diffraction des rayons X. Il apparaît de façon significative que les calculs obtenus sont en parfait accord avec les données expérimentales.

Les résultats obtenus nous a permis de déterminer les orbitales moléculaire frontières, la HOMO est principalement localisé sur le cycle du triazole et le cycle du benzimidazole pour les trois molécules tandis que la LUMO dans la molécule **5a** est localisé sur le cycle du triazole et le phényle par contre dans le composé **5b** est largement localisé sur le cycle du triazole et dans le composé **5d** est principalement localisée sur le cycle du triazole, la transition électronique est du à HOMO  $\rightarrow$  LUMO dans les trois molécules est plus susceptible de conduire un transfert de charge intramoléculaire de type  $\pi$ - $\pi^*$ , l'énergie des orbitales

frontières de nos composés est proche de celle de semi-conducteur utilisé comme support dans la cellule photovoltaïque. Les indices de réactivité, le moment dipolaire et la polarisabilité montrent que les composés **5a** et **5b** sont les plus polaire et chimiquement réactive par rapport au composé **5d**. Les calculs théoriques de spectroscopie IR ont permis de trouver et d'identifier les différents modes de vibration relatifs aux mouvements des composés **5a**, **5b** et **5d**, il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et les résultats calculés. Les différentes transitions électroniques dans les composés étudiés ont été déterminées par la méthode TD-DFT, les longueurs d'onde théoriques obtenues sont estimées à 255, 289 et 375 nm pour le composé **5a**, 264, 297 et 369 nm **5b** et pour le composé **5d** à 237, 265 et 356 nm et les transitions sont de type  $\pi$ - $\pi^*$ , ces résultats sont en accord avec les transitions électroniques observées dans les spectres UV-vis expérimentales, les propriétés d'émission de fluorescence sont également calculées et comparées avec les données expérimentales, les spectres calculés des trois composés étudiés montre une bande large avec  $\lambda_{\text{max}}$  situées à 503 nm pour **5a**, 485 nm **5b** et à 465 nm pour **5d**, ces composées donc émettent une lumière dans le bleu intense, les trois bandes d'émission de  $S_1 \rightarrow S_0$  associées aux trois molécules étudiés correspondent à la transition électronique LUMO  $\rightarrow$  HOMO de type  $\pi$ - $\pi^*$ .

## Références

1. A. Mera, M. Ito, A. Nakayama and K. Namba, *ChemistryLetters* 46.4 (2017): 539-542.
2. K. Namba, A. Mera, A. Osawa, E. Sakuda, N. Kitamura and K. Tanino, *Organic letters* 14.21 (2012): 5554-5557
3. T. Hayashi, A. Osawa, T. Watanabe, Y. Murata, A. Nakayama and K. Namba, *TetrahedronLetters* 58.20 (2017): 1961-1964
4. M. Frisch et al. "Gaussian 09, Revision E. 01, Gaussian 2009." There is no corresponding record for this reference.
5. A. D. Becke, *The Journal of chemical physics* 98.7 (1993): 5648-5652.
6. P. J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* 98.45 (1994): 11623-11627.
7. P. C. Hariharan, J.A. Pople, *Theoreticachimica acta* 28.3 (1973): 213-222
8. K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti and A. Gautier, *Chemical Communications* 53.15 (2017): 2402-2405.
9. M, Belletete, J. F, Morin, M, Leclerc, *The Journal of Physical Chemistry A* 109.31 (2005): 6953-6959.
10. I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions* (John Wiley and Sons, New York (1976).
11. R. S. Mulliken, *The Journal of Chemical Physics* 23.10 (1955): 1833-1840.
12. A. E. Reed, B. Robert Weinstock, and F. Weinhold, *The Journal of Chemical Physics* 83.2 (1985): 735-746

***Chapitre IV***  
***Synthèse, Caractérisation***  
***Structurale et Etude Théorique***  
***par La Méthode DFT et TD-***  
***DFT de (E)-1, 2-diphényl-2-(p-***  
***tolylimino)éthanone (DTE)***

## IV.1. Introduction

Les composés bases de Schiff sont des molécules polyvalentes qui ont une grande importance dans différents domaines [1-3]. Ces composés ont été utilisés comme des colorants, pigments, inhibiteurs de corrosion, matériaux thermostables et catalyseurs [3,4] et dans des applications médicales comme des antifongiques, anticancéreux et antibactériens [5-10]. La présence de l'atome d'azote insaturé ( $>C=N$ ) et de sa paire unique d'électrons fait de la base de Schiff un ligand e-donneur attractif [9-12]. Cette capacité de don joue un rôle dans la complexation avec plusieurs centres d'ions métalliques [8-14].

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps le mode de synthèse de **(E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone (DTE)**. Le composé synthétisé a été identifié au moyen des méthodes spectroscopiques classiques à savoir : la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie ultraviolette visible (UV-Vis). L'obtention de **DTE** sous forme des monocristaux nous a permis de déterminer sa structure moléculaire par DRX.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante et dépendant du temps (DFT et TD-DFT) pour identifier la structure électronique et les propriétés optiques du composé étudié.

## IV.2. Résultats et discussion

### IV.2.1. Synthèse de (E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone

A une solution de 0,01 mol de benzile, 0,01 mol de p-toluidine dans 10 ml d'éthylèneglycol, chauffé au reflux pendant **2h**, puis 20 ml d'éthanol ont été ajoutés et le mélange a été refroidi à température ambiante. Un solide jaune a été obtenu, filtré et lavé avec de l'eau froide et de l'éthanol. Le produit brut est purifié par recristallisation dans l'éthanol, pour obtenir le composé **DTE** sous forme de monocristaux jaunes.

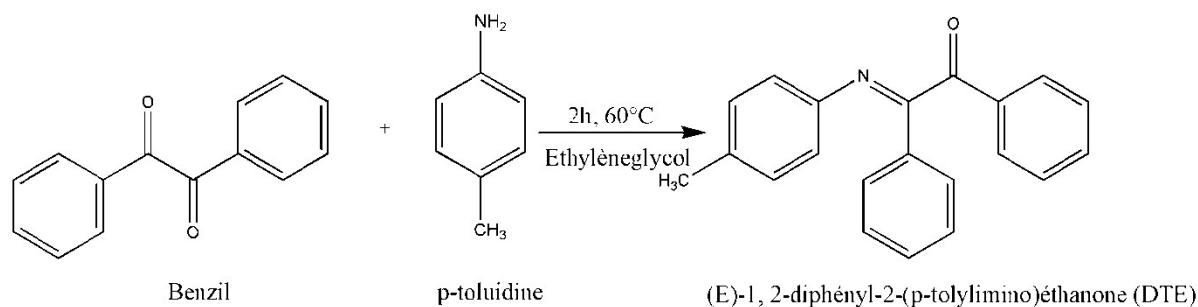


Schéma.1 : Schéma réactionnel de la synthèse de (DTE).



## **IV.2.2. Caractérisation structurale**

### **IV.2.2.1. Spectroscopie infrarouge (IR)**

L'analyse infrarouge a été menée sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Spectrum 65 (plaque de cristal ATR: diamant) dans la région 650-4000-cm<sup>-1</sup>. Les principales bandes de vibration du composé **DTE** sont présentées dans le **Tableau.1**. Les vibrations choisies dans ce tableau sont les plus importantes. Le spectre IR du composé illustré dans la **Figure.1** a montré que les deux bandes fortes qui apparaissent en 1674 et 1715 cm<sup>-1</sup> sont affectés à la vibration d'élongation de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  [15], d'autres bandes importantes ont été observées à 1527 et 1323 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à  $\nu(\text{C}=\text{N})$  [16,17] et  $\nu(\text{C}-\text{N})$  [18] respectivement, la bande qui est située à 2924 cm<sup>-1</sup>, assignable au mode de vibration d'élongation  $\nu(\text{CH}_3)$  [19,20], les valeurs observées à 1616 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibration d'élongation aromatique  $\nu(\text{C}=\text{C})$  [21] et  $\nu(\text{C}-\text{C})$  [22,23].

**Tableau. 1** : Principales bandes IR du composé **DTE**.

<b>Infrarouge (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>DTE</b>
C=O	1674 ,1715
C=N	1527
C-N	1323
CH3	2924
C=C	1616
C-C	1450

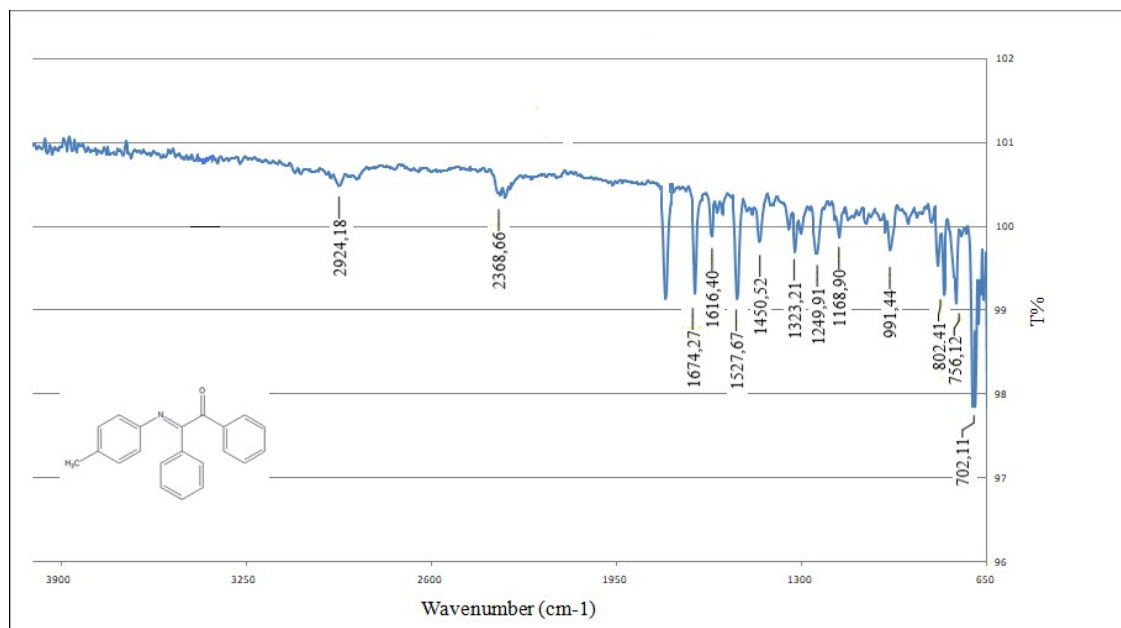


Figure. 1 : Spectre IR du composé DTE.

#### IV.2.2.1. Spectroscopie UV-Vis

L'étude par absorption UV-Vis de DTE a été réalisée sur un spectrophotomètre UV Cary 100 Scan. Le spectre électronique du composé Figure. 2 a été enregistré à partir d'une solution de concentration  $5 \times 10^{-5}$  dans le MeOH dans la région 200-600. Les valeurs de la longueur d'onde d'absorptions et ses assignations de bandes sont indiquées dans le Tableau. 2. Le spectre UV-Vis du composé DTE est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption, une forte bande d'absorption a été observée à 242 nm, peut être attribuée à la transition à  $\pi - \pi^*$  du cycle benzénique [24] et de la fonction cétone, la deuxième bande a été observé à 341 nm est assignée à la transition de type  $n - \pi^*$ .

Tableau. 2 : Résultats des analyses par UV-Vis du composé DTE.

$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	DTE	Assignment de bande
Band I	341	$n \rightarrow \pi^*$
Band II	242	$\pi \rightarrow \pi^*$

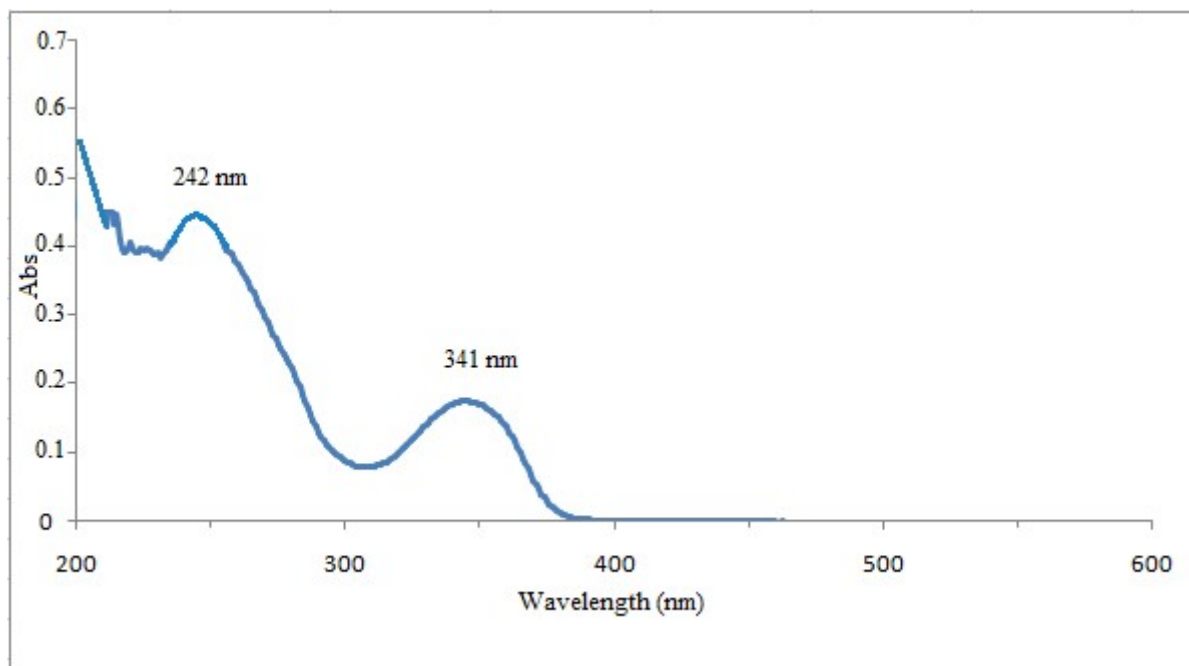


Figure. 2 : Spectre UV-Vis du composé DTE.

### IV.2.3. Etude cristallographique du (E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone

#### IV.2.3.1. Enregistrement des intensités et affinement de la structure

Les intensités des réflexions ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique X Calibur du laboratoire de cristallographie de l'Université Constantine1, en utilisant un détecteur bidimensionnel CCD, muni d'une anticathode en molybdène ( $\lambda K\alpha = 0.71073\text{\AA}$ ) et d'un monochromateur à lame de graphite selon le mode de balayage  $\omega/2\theta$ . L'intégration des données en utilisant une cellule unitaire monoclinique a donné un total de 2887 réflexions à un angle  $\theta$  maximal de  $21.8^\circ$ . Les données cristallographiques de la molécule DTE et les conditions d'enregistrements sont regroupées dans le **Tableau. 3**.

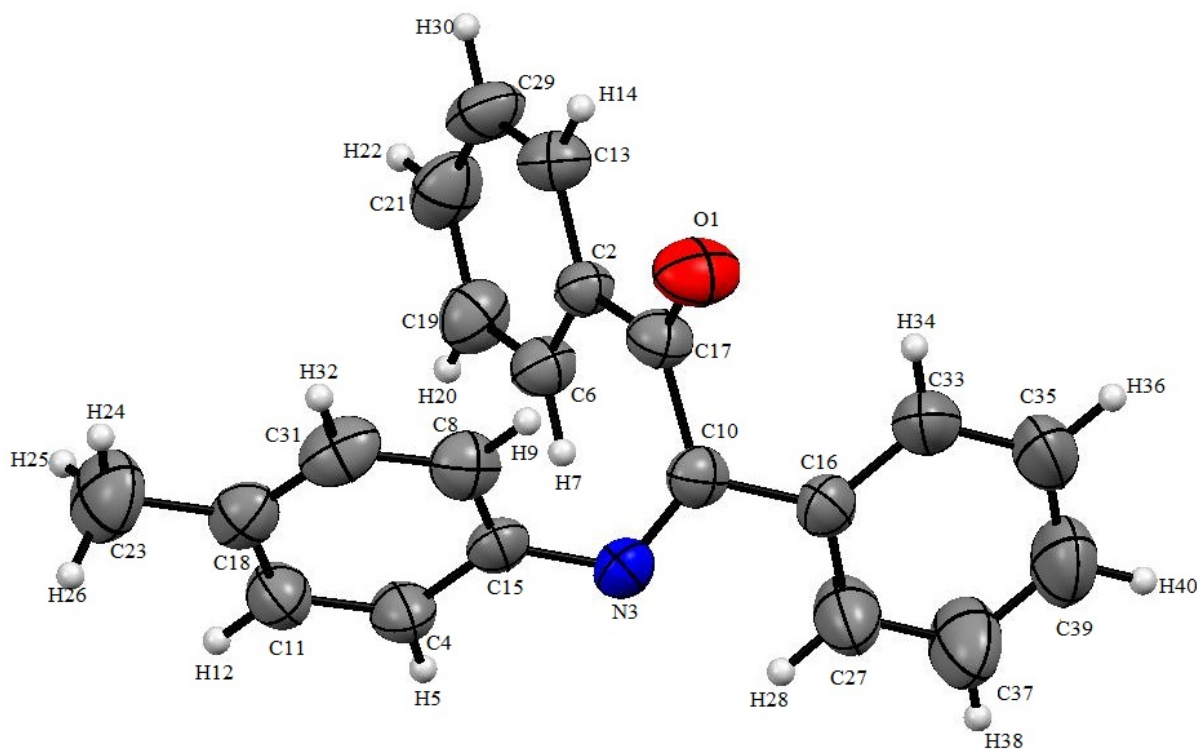
**Tableau. 3 :** Données cristallographique du composé (DTE).

Formule chimique	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> NO
Masse molaire	299.36 g / mol
Température	293 (2) K
Longueur d'onde	0.71073 Å
Taille de cristal	0,049 x 0,170 x 0,27 mm
Système cristallin	monoclinique
Groupe de l'espace	P 21/c
Dimensions de la cellule unitaire	a = 10.0607(11) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 8.2856(9) Å $\beta = 96.183(11)^\circ$ c = 19.881(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Le volume	1647.7 (3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densité (calculée)	1.207 g / cm <sup>3</sup>
Coefficient d'absorption	0,083 mm <sup>-1</sup>
F (000)	632
Thêta pour la collecte de données	3.193 à 21.785°
Plages d'index	-9<=h<=10, -7<=k<=7, -17<=l<=19
Réflexions recueillies	2887
Réflexions indépendantes	1445 [R(int) = 0.0139]
Correction d'absorption	Mu numérique de formule
Méthode de raffinement	Moindres carrés à matrice complète sur F <sup>2</sup>
Programme de raffinement	SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)
$\theta_{\max}$ (°)	21.8
Fonction minimisée	$\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
La qualité de l'ajustement sur F <sup>2</sup>	1.039
Indices Final R : R[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], wR(F <sup>2</sup> )	0,0354, 0,0995
Schéma de pondération	w=1/[σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )+( 0,0602P) <sup>2</sup> +1,1356P] où P= (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> +2F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Plus grand diff. pic et trou	0,15 et -0,14 eÅ <sup>-3</sup>
R.M.S. écart par rapport à la moyenne	0,025 eÅ <sup>-3</sup>

#### IV.2.3.2. Description et discussion de la structure

La résolution de la structure du composé **DTE** a été réalisée à l'aide de la chaîne de programme SHELXL. La structure finale **DTE** obtenue par diffraction des rayons X est illustré sur la **Figure.3**. Les différentes grandeurs géométriques telles que les distances, les angles de liaisons et les angles dièdres sont rassemblés dans les **Tableaux. 6, 7 et 8** respectivement dans **l'annexe III**.

Dans le composé **DTE**, L'oxygène O1 et l'atome d'imine N3 sont en position trans par rapport à la liaison C10-C17. Le cycle phényle de l'aniline forme des angles dièdres de 69,3914 (6) et 21,18 (5), respectivement avec les cycles phényle en C2-C6 et C16-C27. L'angle dièdre entre les deux cycles phényle de benzil est de 71,64 (6). La longueur de la liaison C-N<sub>imin</sub> est comparable à celle observée dans (E)-4-Bromo-4-N'-[(5-méthyl-furan-2-yl)-méthyl-ène]benzohydrazide **1.283** (4) Å [25], légèrement inférieure à la liaison C=N **1.324** (2) Å [26] mais bien inférieure à celle de la liaison simple azote carbone, N3-C15 de 1.420 (3). De plus, les interactions C-H... $\pi$  impliquant les cycles C2-C13 et C21-C29 aident à stabiliser la structure cristalline.



**Figure. 3 :** Conformation moléculaire de la molécule **DTE**.

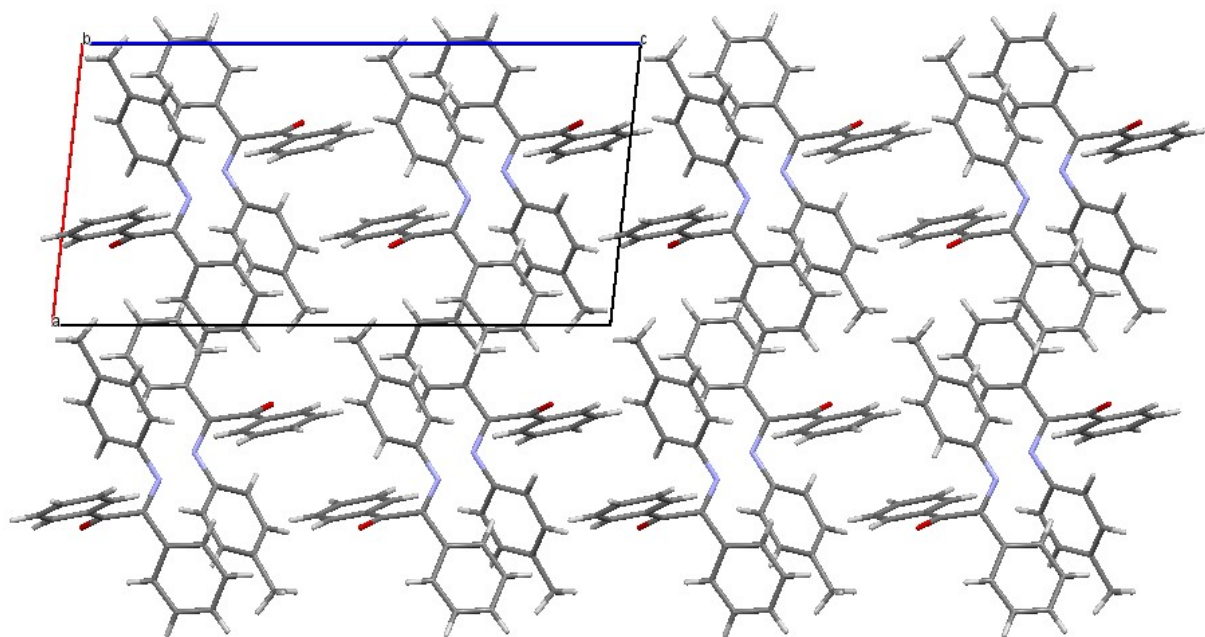


Figure. 4 : Représentation du motif de la maille de DTE.

#### IV.2.4. Etude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques

##### IV.2.4.1. Optimisation de la géométrie

L'analyse du **Tableau. 4** montre que le calcul de la longueur de liaison O1-C17 et N3-C10 sont de 1.225 et 1.284 Å respectivement sont en bon accord avec les valeurs expérimentales de 1.223 et 1.280 Å respectivement. En comparant avec les résultats expérimentaux les valeurs des angles dièdres calculés, nous trouvons dans l'ensemble que les valeurs calculées obtenus pour le composé DTE sont proches à celles des données expérimentales.

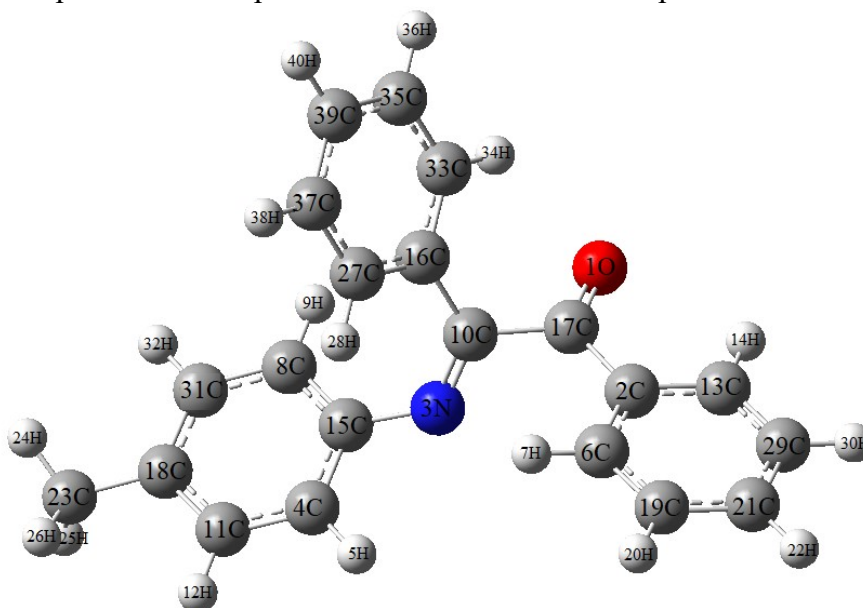


Figure. 5 : Structures Optimisées de DTE.

**Tableau. 4 :** Longueurs de liaison calculées (Å), angles (°) et angles dièdre (°) au niveau de la fonctionnel B3LYP pour le composé **DTE** et les données expérimentales obtenues par les rayons X.

	<b>(DTE)</b>	
	Cal.	Exp.
Longueurs de liaison (Å)		
O1-C17	1.225	1.223
N3-C10	1.284	1.280
N3-C15	1.407	1.420
C10-C16	1.487	1.482
C17-C2	1.490	1.473
C17-C10	1.526	1.517
C18-C23	1.511	1.503
Angles (°)		
O1-C17-C10	117.90	118.93
C17-C10-N3	123.40	123.95
C10-N3-C15	124.30	121.18
N3-C10-C16	119.64	119.29
C17-C10-C16	117.77	116.65
Angles dièdre (°)		
O1-C17-C10-N3	102.31	103.47
O1-C17-C10-C16	-78.44	-80.38
O1-C17-C2-C6	177.15	-179.40
C10-N3-C15-C4	127.14	129.22

#### IV.2.4.2. Analyse des orbitales moléculaires frontières (OMFs)

L'analyse de la **Figure.6** présente le diagramme d'OMF du composé **DTE**, la comparaison entre l'écart énergétique  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  du composé **DTE** avec les valeurs des écarts énergétiques de quelques composés base de Sciff [27,28] montre que  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  est très important de **3.64 eV**, ce qu'est traduit par une stabilité de cette molécule.

L'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO est localisée principalement sur le cycle de l'aniline et le groupe méthyle avec une énergie de -5.92 eV, l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO est localisée sur le cycle de phényle et l'atome d'oxygène avec une énergie de -2.27 eV, ce qui montre un transfert de charge intermoléculaire.

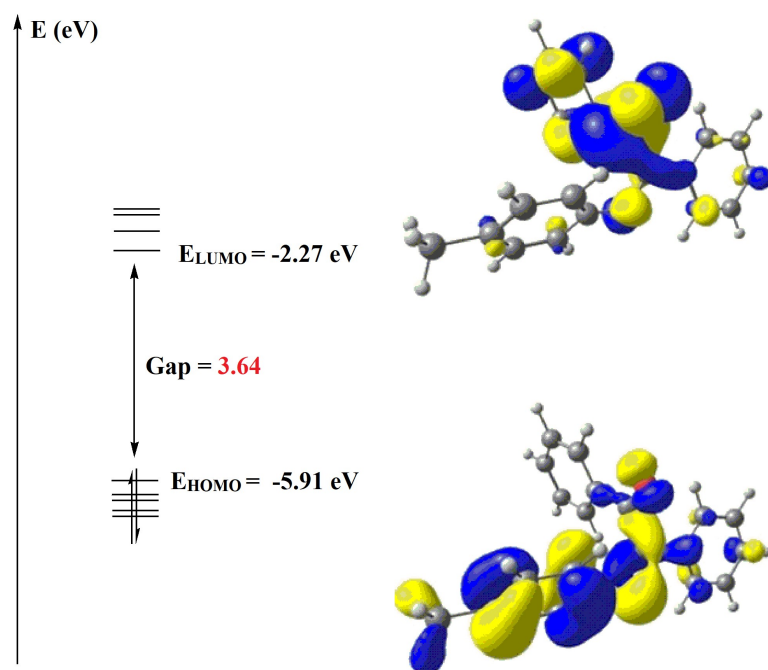


Figure.6 : Diagramme d'OMF du composé DTE.

- **Les indices de réactivité**

Les valeurs calculées des indices de réactivité chimique de la molécule **DTE** sont présentés dans le **Tableau. 5**, le composé étudié ayant un faible potentiel chimique ( $\mu$ ) de **-4.10 eV** et la valeur de la dureté globale ( $\eta$ ) est de **1.83 eV** donc il est chimiquement réactif et il se comporte comme un accepteur d'électrons, l'électronégativité élevée est de **4.10 eV** indique que le **DTE** est capable d'attirer les électrons à partir d'autres composés. Enfin, nous observons que le **DTE** est un composé plus électrophile avec un indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) de **4.605 eV**.

**Tableau. 5** : Les indicateurs de réactivité globale du composé **DTE**.

Paramètres moléculaires	B3LYP/6-31G+(d,p)
$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	-5.921
$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	-2.272
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	3.649
Potentiel d'ionisation (PI) (eV)	5.921
Affinité électronique (AE) (eV)	2.272
Electronégativité ( $\chi$ ) (eV)	4.100
Potentiel chimique ( $\mu$ ) (eV)	-4.100
Dureté globale ( $\eta$ ) (eV)	1.825
Mollesse chimique ( $S$ ) (eV)	0.274
Indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) (eV)	4.605

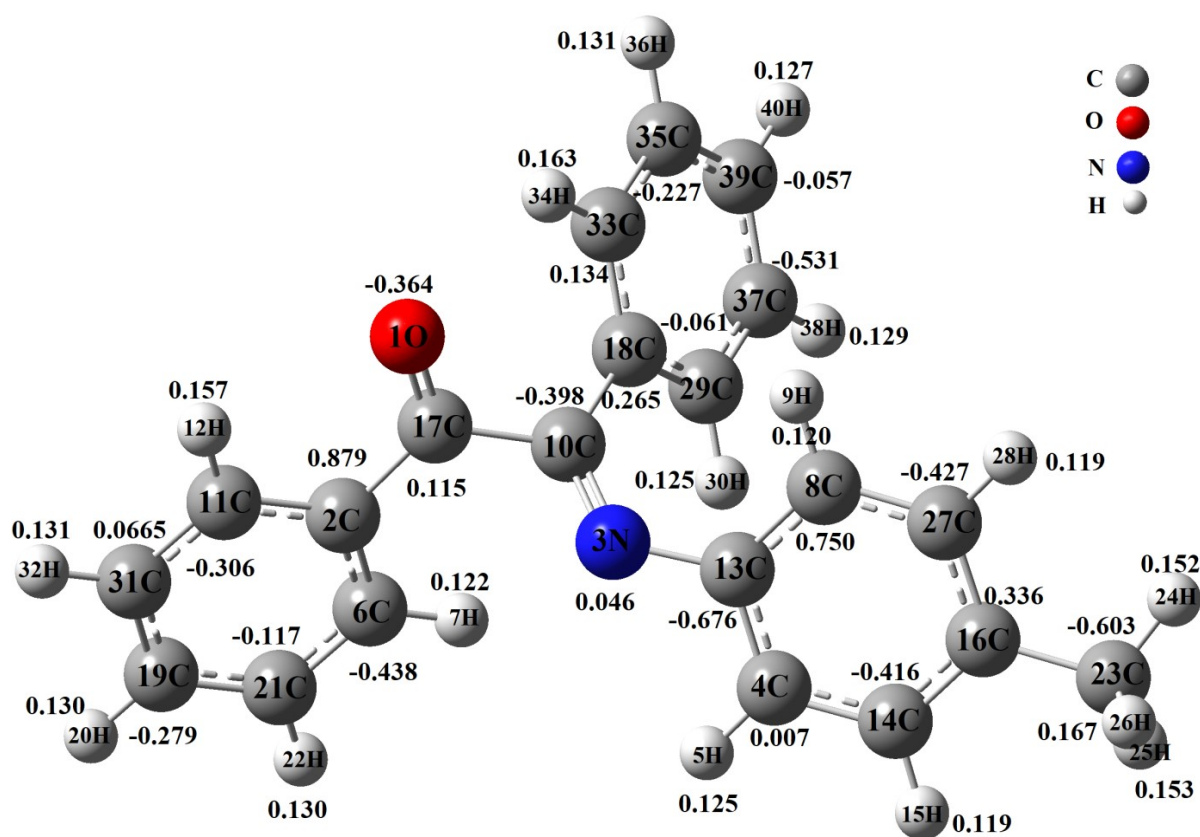


#### IV.2.4.3. Charges de Mulliken

L'analyse du **Tableau. 6** montre que le calcul des charge de Mulliken de l'atome de **C13** porte la plus faible charge de **-0,676** et les deux autres atomes de carbone portent des charges de **-0,603** pour **C23** de groupe méthyle et de **-0,398** pour le carbone **C10**, l'atome d'oxygène **O1** à une charge de **-0.364**, cela indique que l'oxygène est un accepteur d'électrons et l'atome de **C2** porte la charge la plus positive que les autres atomes.

**Tableau. 6** : Valeurs calculées des charges de Mulliken du composé **DTE**.

	N3	O1	C2	C8	C17	C13	C23	C10
<b>DTE</b>	0.046	-0.364	0.879	0.780	0.115	-0.676	-0.603	-0.398



**Figure. 7** : La distribution des charges de Mulliken du composé **DTE**.

#### IV.2.4.4. Moment dipolaire

Les calculs de moments dipolaires peuvent être utilisés pour étudier les interactions intermoléculaires impliquant les interactions dipôle-dipôle de type non lié. La polarisabilité nous permet de mieux comprendre les interactions entre les atomes et les molécules non polaires et d'autres espèces chargées électriquement, le **Tableau.7** rassemble les valeurs obtenues du moment dipolaire et la polarisabilité de la molécule **DTE**, d'après les résultats obtenus dans le cadre DFT, il apparaît clairement que la valeur de moment dipolaire la plus élevée est de **5.5572 Debye** et le calcul de la polarisabilité donne une valeur de **3.9616 x 10<sup>-23</sup> e.s.u.**, qui est traduit par une faible stabilité, une activité très élevées et une meilleur répartition des charges dans la molécule **DTE**.

**Tableau. 7** : Moment dipolaire et les données de polarisabilité du composé **DTE**.

Composés	DTE
Moment Dipolaire (Debye)	5.5572
Polarisabilité ( $\alpha$ ) (e.s.u)	
$\alpha_{xx}$	329.629
$\alpha_{yy}$	270.139
$\alpha_{zz}$	202.181
$\langle\alpha\rangle$	3.9616 x 10 <sup>-23</sup>

#### IV.2.4.5. Comparaison des potentiels avec quelques semi-conducteurs

Parmi les différents types de cellules photovoltaïques, un intérêt particulier a été accordé aux cellules photovoltaïques organiques, la comparaison du potentiel de la molécule **DTE** avec les bandes de conduction de certains semi-conducteurs pour déterminer éventuellement leur caractère de « dye sensitizer » est représenté dans la **Figure. 8**.

D'après les résultats obtenues, LUMO du **DTE** est au-dessus de la bande de conduction de la série des semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>, ZnO, ZnS,WO<sub>3</sub>), cependant leur HOMO se situe au-dessous de potentiel de réduction de l'électrolyte, donc on peut constater que le composé **DTE** présentent des niveaux énergétiques favorables à la qualité de « dye sensitizer » et remplissent le critère principal de photosensitizer.

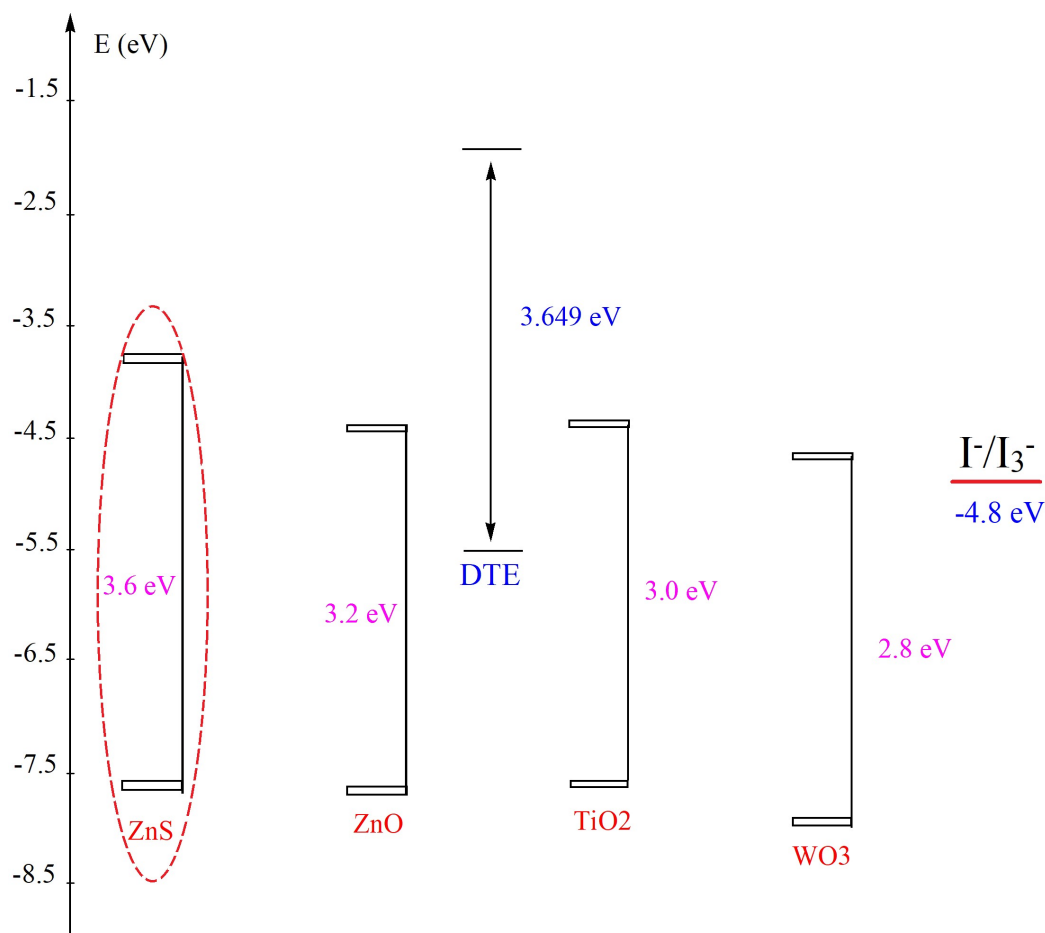


Figure. 8 : Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs et de composé DTE.

#### IV.2.2.6. Etude des propriétés vibrationnelles

La molécule étudiée est constituée de 40 atomes, elle possède donc 114 modes de vibrations, les fréquences de vibrations calculées avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G+ (d, p) et les fréquences expérimentales sont regroupées dans le **Tableau. 8**, les spectres IR expérimentale et théoriques sont illustrés sur la **Figure.9**.

Le spectre expérimental montre les vibrations d'élongation de la liaison C-N situées à 1249 et 1323  $\text{cm}^{-1}$ , théoriquement sont trouvés à 1246 et 1326  $\text{cm}^{-1}$ , celles de la liaison C=N sont calculés à 1525  $\text{cm}^{-1}$  et sont proches aux données expérimentales qui sont situés à 1527  $\text{cm}^{-1}$ , la vibration d'élongation de la liaison de carbonyle C=O sont trouvées expérimentalement dans la région 1650-1715  $\text{cm}^{-1}$  [29], les vibrations d'élongation de la liaison C=O sont calculées à 1651 et 1725  $\text{cm}^{-1}$  et celles observées expérimentales sont situées à 1674 et 1715  $\text{cm}^{-1}$ , le mode d'élongation antisymétrique C-H du groupe CH<sub>3</sub> sont observés à 2980  $\text{cm}^{-1}$  et l'élongation symétrique situé à 2870  $\text{cm}^{-1}$  [29,32], les vibrations de déformation antisymétriques et symétriques du groupe méthyle apparaissent dans la région

1440-1465- $\text{cm}^{-1}$  et 1370-1390  $\text{cm}^{-1}$  [33], les modes de vibrations qui sont calculés théoriquement apparaissent à 3088  $\text{cm}^{-1}$  et 3030  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation du groupe  $\text{CH}_3$  et la déformation antisymétrique de ce groupe trouvé expérimentalement à 1443  $\text{cm}^{-1}$ . Les vibrations de déformation dans le plan de la liaison C-H du composé **DTE** sont situés dans la région 1232-1364  $\text{cm}^{-1}$  et celles observées expérimentalement apparaissent à 1323, 1249 et 1168  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribués aux déformations dans le plan et reproduit bien les données calculées [34].

**Tableau. 8 :** Fréquences de vibrations expérimentales et calculées ( $\text{cm}^{-1}$ ) du composé **DTE**.

	Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )		Assignements
	Expérimental	B3LYP/ 6-31G+ (d, p)	
<b>DTE</b>	702	707	$\delta\text{C-H}_{\text{Ph}}$ (wag)
	756	767	$\delta\text{C-H}_{\text{Ph}}$ (wag)
	991	994	$\delta\text{C-H}_{\text{Ph}}$ (wag)
	1249	1246	$\nu_s\text{C-N}$ , $\beta\text{C-H}_{\text{Ph}}$
	1323	1326	$\nu_s\text{C-N}$ , $\beta\text{C-H}_{\text{Ph}}$
	1527	1525	$\nu_s\text{C=N}$ , $\beta\text{C-H}_{\text{Ph}}$
	1616	1619	$\nu_{\text{as}}\text{Ring}_{\text{Ph}}$
	1674	1651	$\nu_{\text{as}}\text{Ring}_{\text{Ph}}$ , $\nu_s\text{C=O}$
	1715	1725	$\nu_s\text{C=O}$
	2924	3030	$\nu_s\text{CH}_3$
-	3088	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	

v: élongation,  $\beta$ : Déformation dans le plan,  $\delta$  Déformation hors du plan, s: symétrique, as: antisymétrique, Ph : phényle, wag : wagging (Balancement)

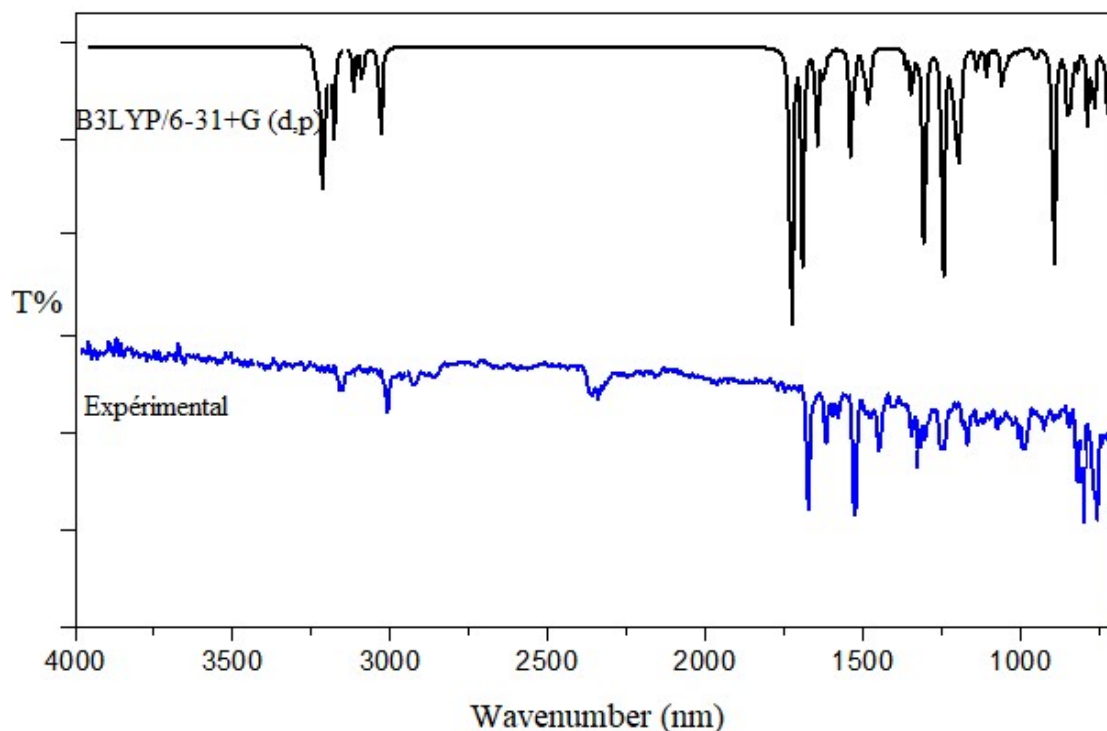


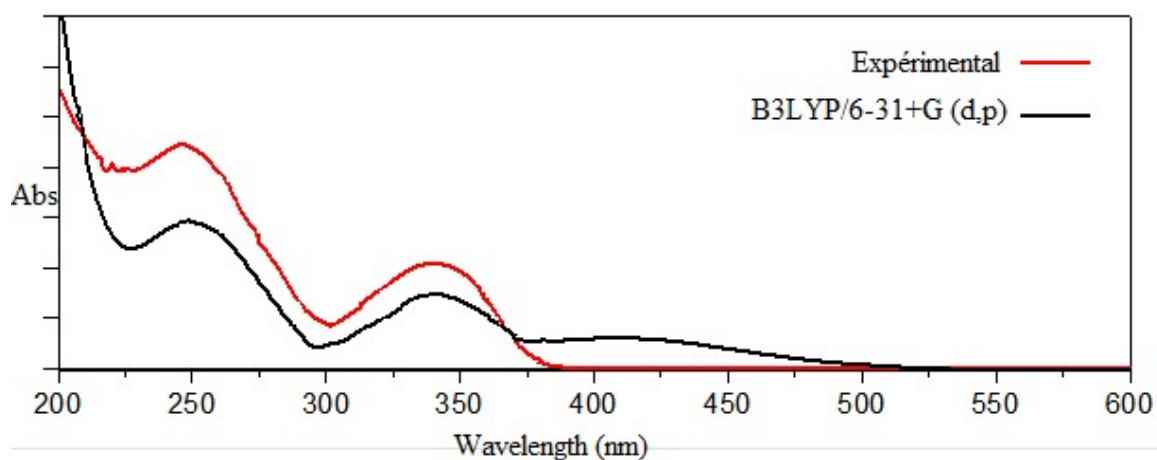
Figure. 9 : Les spectres infrarouges : expérimental (FT-IR) et calculés de composé DTE.

#### IV.2.2.7. Etude des propriétés optiques (UV-vis)

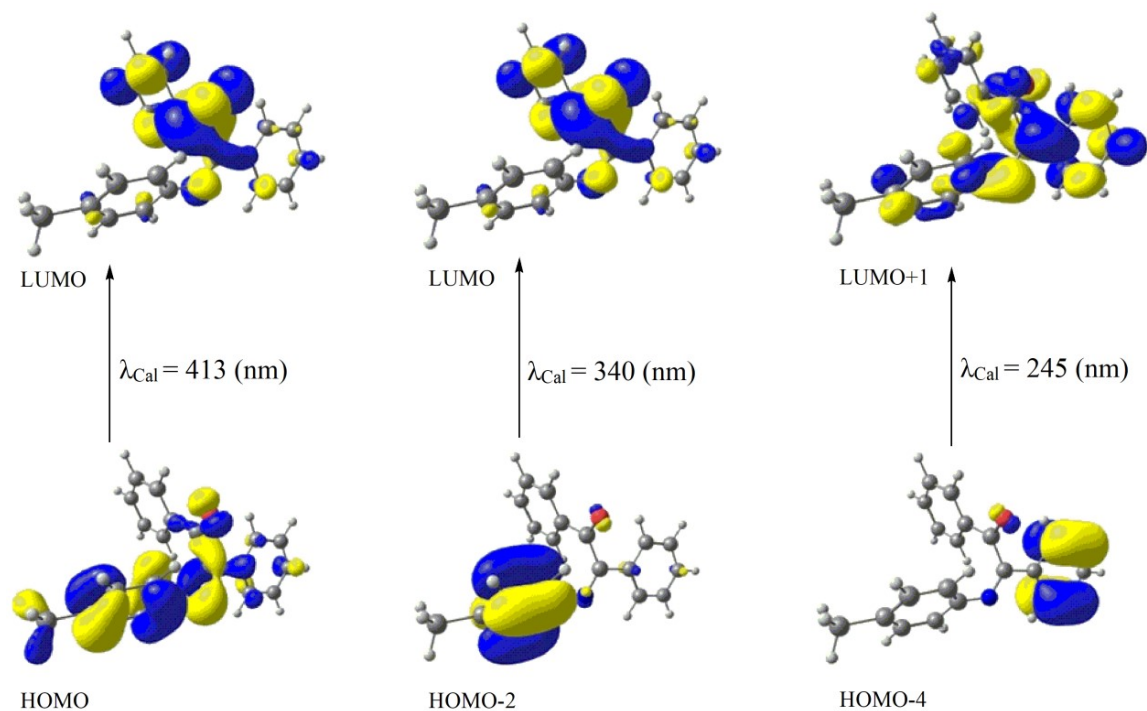
Les transitions électroniques résultant de l'absorption de la lumière ou UV-vis, ont été effectués par la méthode TD-DFT comme montré sur le **Tableau.9**, les spectres expérimentaux et calculés entre 200-600 nm sont représentés sur la **Figure. 10**, le spectre UV-vis de composé DTE fait apparaître trois bandes d'absorption principales qui présentent un bon accord avec les résultats expérimentaux, la première bande d'absorption est située à 242 nm qui correspond à la transition de type  $\pi-\pi^*$  **Figure.11** et attribué à la transition électronique HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO+1 avec un force d'oscillateur ( $f=0.1385$ ), la deuxième bande calculée est située à 340 nm, expérimentalement trouvé à 341 nm qui correspond à la transition de type  $n-\pi^*$  qui est attribuée à la transition HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO avec un force d'oscillateur ( $f=0.061$ ) et la troisième bande d'absorption se situé à 413 nm, qui est principalement associée à la transition HOMO $\rightarrow$ LUMO ( $f=0.138$ ), cette bande n'apparaît pas au spectre expérimental.

**Tableau. 9 :** Longueur d'onde  $\lambda$  (nm) expérimentales et calculée avec B3LYP/6-31+G(d,p), énergie d'excitation  $E$  (eV), force de l'oscillateur  $f$ , attribution des états de transition principaux avec leurs contributions pour DTE.

	$\lambda$ (nm) <i>Exp.</i>	$\lambda$ (nm) <i>Cal.</i>	$f$	$E$ (eV)	<i>Contribution Major</i>	<i>Contribution (Coeff %)</i>
<b>DTE</b>						
Band I	-	413	0.1094	2.9954	HOMO→LUMO	91.65
Band II	341	340	0.0610	3.6463	HOMO-2→LUMO	26.46
Band III	242	245	0.1385	5.0480	HOMO-4→LUMO+1	27.91



**Figure. 10 :** Spectres d'absorption électronique calculé et expérimental de composé DTE.



**Figure. 11 :** Représentation des surfaces d'isodensité électronique des orbitales moléculaires du DTE.

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

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse d'un nouveau composé à base de Schiff et également déterminé leurs caractères analytiques par différentes techniques spectrales tels que l'infrarouge, l'UV-Vis et la diffraction RX.

La conformation moléculaire moyenne de composé **DTE** est obtenue à partir de la diffraction des rayons X à température ambiante, les résultats obtenus montrent que le **DTE** cristallise dans le groupe d'espace P 21/c avec quatre molécules par maille, dans le spectre IR de ce composé, les bandes caractéristiques sont C=N et C-N vers 1527 et 1323  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, le spectre UV-Vis du composé **DTE** est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption, qui sont observées à 242 nm et 341 nm.

L'étude théorique par la méthode DFT et TD-DFT détermine les propriétés structurales et spectroscopiques du composé **DTE**, la comparaison entre les différents paramètres géométriques notamment les distances et les angles, nous donne un très bon accord entre les résultats calculés et les données expérimentales par RX. D'après les résultats d'indices de réactivité, les charges de Mulliken et le moment dipolaire le composé **DTE** est chimiquement réactif. L'exploitation du spectre UV-vis calculé du DTE montre deux bandes essentielles situées à 245 et 340 nm attribuées aux transitions de type  $\pi-\pi^*$  et  $\pi^*-n$  respectivement. Enfin, nous constatons que le composé **DTE** présente des niveaux énergétiques favorables à la qualité de (dye sentitezer) et remplissent le critère principal de photosentizer.

## Références

1. A. A. Alshaheri, M. I. M. Tahir, M. B. A. Rahman, T. Begum, T. A. Saleh, *Journal of Molecular Liquids* 240 (2017): 486-496.
2. B. Çiçek, Ü. Çalışır, M. Tavaslı, R. Tülek and A. Teke, *Journal of Molecular Structure* 1153 (2018): 42-47.
3. J. M. Locke, R. Griffith, T. D. Baile, R. L. Crumbie, *Tetrahedron* 65.51 (2009): 10685-10692.
4. M. B. Halli, R. B. Sumathi, *Journal of Molecular Structure* 1022 (2012): 130-138
5. Z. Asadi, N. Nasrollahi, *Journal of Molecular Structure* 1147 (2017): 582-593.
6. S. Resayes, I. Warad, M. Choudhary, A. Wahab, S. Rasheed, *U.S. Patent Application* (2014) No. 13/757,956.7.
7. S. K. Tadavi, A. A. Yadav, R. S. Bendre, *Journal of Molecular Structure* 1152 (2018): 232-236.
8. A. Rivera, I. Miranda-Carvajal, J. Ríos-Motta, M. Bolte, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* 72.12 (2016): 1731-1733.
9. A. Rivera, I. Miranda-Carvajal, J. Ríos-Motta, M. Bolte, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* 73.4 (2017): 627-629.
10. M. Azam, I. Warad, S. Al-Resayes, Z. Alzaqri, M. Khan, R. Pallepogu, S. Dwivedi, J. Musarrat, M. Shakir, *Journal of Molecular Structure* 1047 (2013): 48-54.
11. I. Warad, M. Al-Noaimi, S. Haddad, Y. Al-Demeri, B. Hammouti, T. Ben Hadda, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 69.9 (2013): o1442-o1442.
12. M. Abdoh, I. Warad, S. Naveen, N. Lokanath, R. Salghi, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* 71.6 (2015): o431-o431
13. I. Warad, A. Khan, M. Azam, S. Al-Resayes, M. Khan, P. Ahmad, M. Al-Nuri.; S. Jodeh, A. Husein, *Inorganic Chemistry Communications* 43 (2014): 155-161.
14. I. Warad, S. Musameh, I. Badran, N. N. Nassar, P. Brandao, C. J. Tavares, A. Barakat, *Journal of Molecular Structure* 1148 (2017): 328-338.
15. M. M. Ismail, G. M. Morsy, H. M. Mohamed, M. A. M. El-Mansy, M. M. A. Abd-Alrazk, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 113 (2013): 191-195.
16. J. R. Durig, S. X. Zhou, C. X. Zhou, N. E. Durig, *Journal of Molecular Structure* 967.1-3 (2010): 1-14.



17. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Freq*, third ed., Wiley, New York (2001).
18. N. Sundaraganesan, C. Meganathan, M. Kurt, *Journal of Molecular Structure* 891.1-3 (2008): 284-291.
19. N. P. G. Roeges, *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*, John Wiley and Sons Inc, New York (1994).
20. N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, second ed., Academic Press, New York (1975).
21. M. Ibrahim, M. M. El-Nahass, M. A. Kamel, A. A. El-Barbary, B. D. Wagner, M. A. M. El-Mansy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 113 (2013): 332-336.
22. D. N. Sathyanarayana, *Vibrational Spectroscopy Theory and Applications*, New Age International Publishers, New Delhi, (2004).
23. C. Andraud, T. Brotin, C. Garcia, F. Pelle, P. Goldner, B. Bigot, A. Collet, *Journal of the American Chemical Society* 116.5 (1994): 2094-2102
24. T. A. Youssef, *Journal of Coordination Chemistry* 61.5 (2008): 816-822.
25. Z. C. Bai, and Z. L. Jing, *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 63.9 (2007): o3822-o3822.
26. A. Djedouani, S. Boufas, F. Cleymand, M. François, S. Fleutot, *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications* 71.8 (2015): o564-o565.
27. E. E. Elemike, H. U. Nwankwo, D. C. Onwudiwe and E. C. Hosten, *Journal of Molecular Structure* 1147 (2017): 252-265
28. M. Hagar, S. M. Soliman and R. A. Massoud, *Asian Journal of Chemistry* 27.10 (2015).
29. S. Aruna, G. Shanmugam, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 41.4 (1985): 531-536
30. M. Adant, J. Dupuis, J. L. Bredas, *International Journal of Quantum Chemistry* 56.S29 (1995): 497-507.
31. M. Silverstein, G. Clayton Bessler, C. Morill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley, New York, (1981).
32. M. Karabacak, D. Karagoz, M. Kurt, *Journal of Molecular Structure* 892.1-3 (2008): 25-31.

33. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds, third ed.*, John Wiley & Sons, New York, NY, (1974). 239.
34. J. Mohan, *Organic Spectroscopy-Principles Applications*, Narosa Publishing House, New Delhi, (2001).

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour double aspects la synthèse et les calculs de la chimie computationnelle, l'objectif est de rationaliser les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces composés avec leurs caractéristiques photochimiques (grande stabilité), photophysique (absorption et émission de luminescence dans le visible, états excités de longues durées de vie) ou électrochimiques. Ces caractéristiques en font de bons candidats pour de nombreuses autres applications pratiques comme la collection et conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique ou électrique (effet photovoltaïque).

Pour la première famille de composés hétérocycliques ou trois nouveaux dérivés 1,2,3-triazoles fluorescents, nous avons décrit la méthode de synthèse fondée sur l'utilisation de la chimie click, en raison de sa simplicité et de son efficacité, l'étude structurale de composé **benzo[d]imidazo-3-ure-[1,2-c]-2-éthylé-4-phenylé-1,2,3-triazol-2-ium (5a)** a été faite, nous avons caractérisé les principaux pics du spectre IR en faisant correspondre les pics à 1215 et 1585  $\text{cm}^{-1}$  à la liaison C-N et C=N, le pic situé à 3215  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration  $\nu$  (O-H) pour le composé **5d**, les bandes UV-vis à 285 et 359 nm pour **5a** et 293, 360 nm pour **5b** sont attribuées aux cycles triazole et le spectre de composé **5d** dépend de la concentration, les principales bandes sont situées à 355, 261 et 240 nm.

L'étude des propriétés de fluorescence nous a permis de donner une émission de la lumière dans le bleu, les rendements quantiques ont été déterminés en comparant les surfaces des spectres de fluorescence en fonction des radiations ultraviolettes, pour les composés **5a** également **5b** sont similaires est de 25%, pour le composé **5d** il a été estimé assez similaire aux deux autres composés à cause de son enregistrement dans des concentrations faibles.

Dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité dépendante et indépendante du temps DFT et TD-DFT, est faite sur les trois composés **5a**, **5b** et **5d**, après avoir optimiser les géométries en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G+(d,p), il apparaît clairement que les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales pour le composé **5a**, nous avons déterminé également par le calcul de fréquences le minimum local pour chaque molécule.

Les calculs TD-DFT ont permis d'établir les spectres électroniques théoriques des trois composés qui sont en bon accord avec celles observées expérimentalement, les calculs théoriques confirment que le spectre UV-vis de composé **5d** dépend de la concentration et les transitions sont de type  $\pi$ - $\pi^*$ . La TD-DFT donne aussi un accès aux transitions électroniques entre les différents niveaux des états excités et l'état fondamental donc il est nécessaire à la

comprehension de comportement de la fluorescence ou les spectres d'émissions des composés étudiés, les trois bandes d'émission entre  $S_1 \rightarrow S_0$  associées aux composés **5a**, **5b** et **5d** correspondent à la transition électronique entre HOMO et LUMO et sont attribuées aux transitions de type  $\pi-\pi^*$ , ces composés émettent de la lumière dans le bleu et un déplacement de stocks entre 93 et 125nm.

La deuxième partie réservée à la synthèse de nouveau composé base de Schiff **(E)-1, 2-diphényl-2-(p-tolylimino)éthanone (DTE)** nous avons déterminé sa structure cristalline dans un système monoclinique. Sur le spectre IR de ce composé, on retrouve les bandes bien caractéristiques de C=N et C-N vers 1527 et 1323  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, le spectre UV-vis qui présente l'évaluation de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde montre deux bandes caractéristiques situées à 341 et 242 nm qui sont attribuées aux transitions électroniques  $n-\pi^*$  et  $\pi-\pi^*$  respectivement. L'ensemble des calculs a été réalisé à l'aide de code Gaussian 09 avec la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G+(d,p) qui est bien adapté pour donner des résultats proches avec ceux obtenus expérimentalement. Nous avons montré grâce aux propriétés optiques un transfert de charge intramoléculaire de cycle de l'aniline et groupe méthyl vers le cycle phényle, l'énergie des orbitales frontières de notre composé est proche de celles des semi-conducteurs utilisés (ZnS, ZnO,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_3$ ) comme des supports dans les cellules photovoltaïques qui présente un niveau énergétique favorable au transfert des charges et à la qualité de « dye-sensitizer » et remplissent le critère principal de photosensitizer.

En perspectives, on compte synthétiser de nouveaux complexes fluorescents à partir des ligands bases de Schiff.

# *Annexes*

## **Annexe I : Généralités expérimentales**

### **Diffraction des rayons X**

Au cours de ce travail, la résolution de la structure de 5a a été réalisée à l'aide de la chaîne de programme SHELXL 2014/5. Les trames ont été intégrées au logiciel Bruker SAINT en utilisant un algorithme à trame étroite. Les données ont été corrigées pour les effets d'absorption en utilisant la méthode numérique de la formule Mu (SADABS).

### **Spectroscopie infrarouge**

Les spectres IR ont été enregistrés en mode ATR sur un Shimadzu FTIR-8400S, (plaque de cristal ATR : germanium) ou un Perkin-Elmer Spectrum 65 (plaque de cristal ATR : diamant).

### **Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire**

Les spectres RMN ont été enregistrés en mode Transformée de Fourier avec un Bruker AVANCE 400 (1H à 400 MHz, 13C à 100 MHz), à 298K. Les données sont exprimées en ppm sous forme de décalages chimiques ( $\delta$ ). Des signaux résiduels de solvants ont été utilisés comme références internes (1H, 13C). Les affectations de RMN ont été appuyées par des expériences multidimensionnelles au besoin.

### **Spectroscopie UV-Visible**

Les spectres d'absorption UV ont été enregistrés avec un spectrophotomètre UV à balayage Cary 100.

### **Spectroscopie de fluorescence**

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Cary Eclipse avec des fentes d'émission et d'excitation de 5 nm.

### **Spectroscopie de masse**

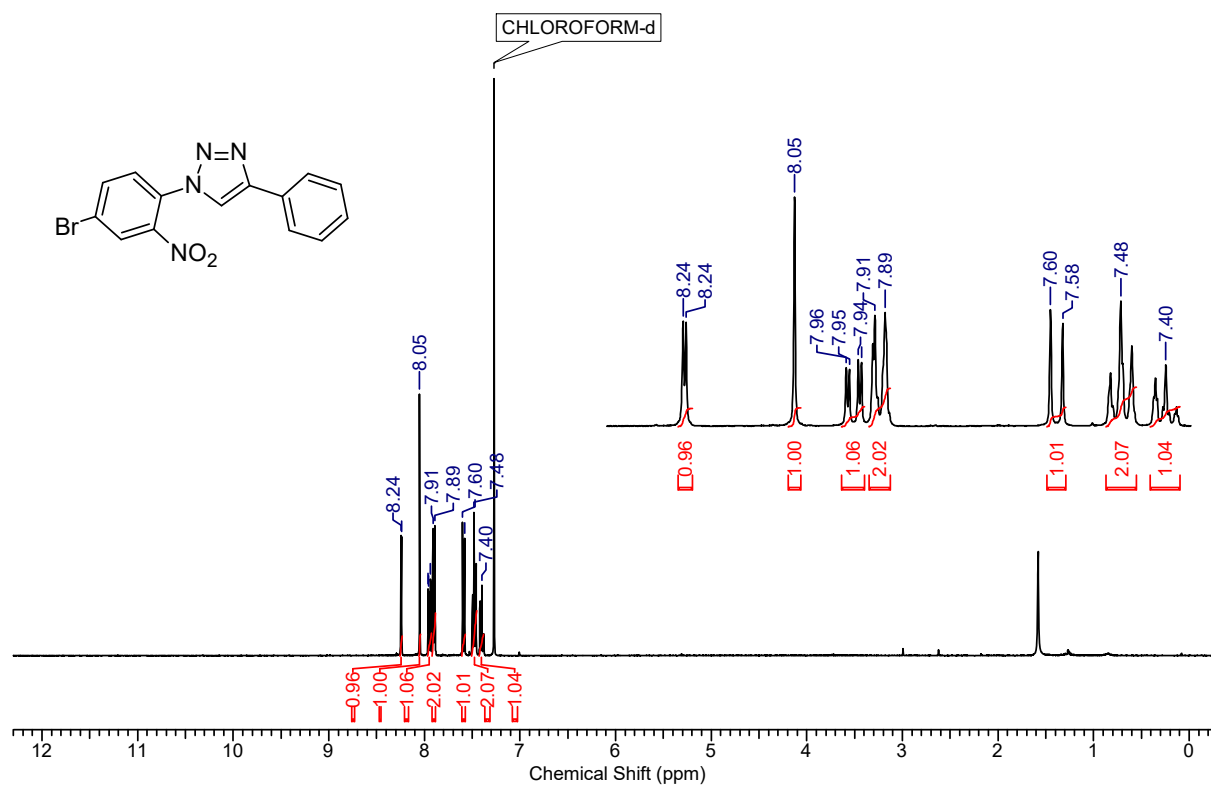
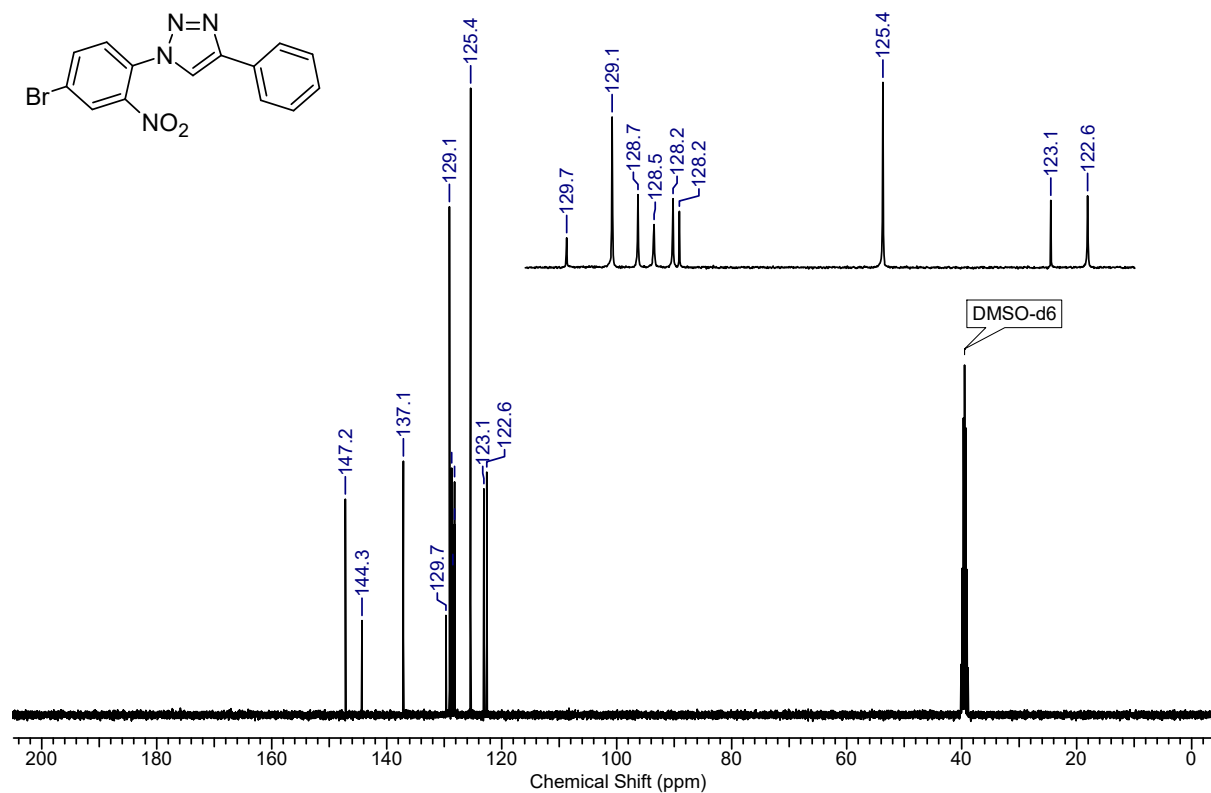
Des spectres de masse à haute résolution par électrospray (mode positif) ont été enregistrés sur un spectromètre Q-exactif Thermo Scientific (technologie Orbitrap).

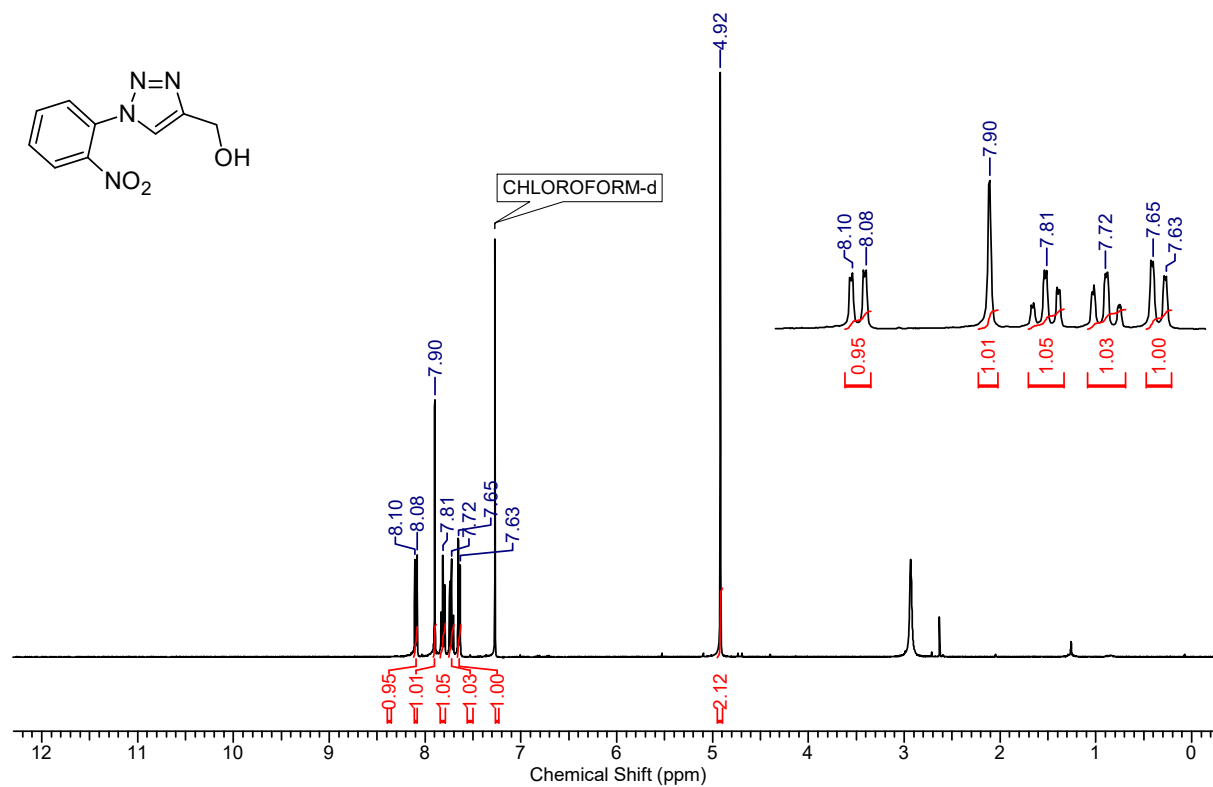
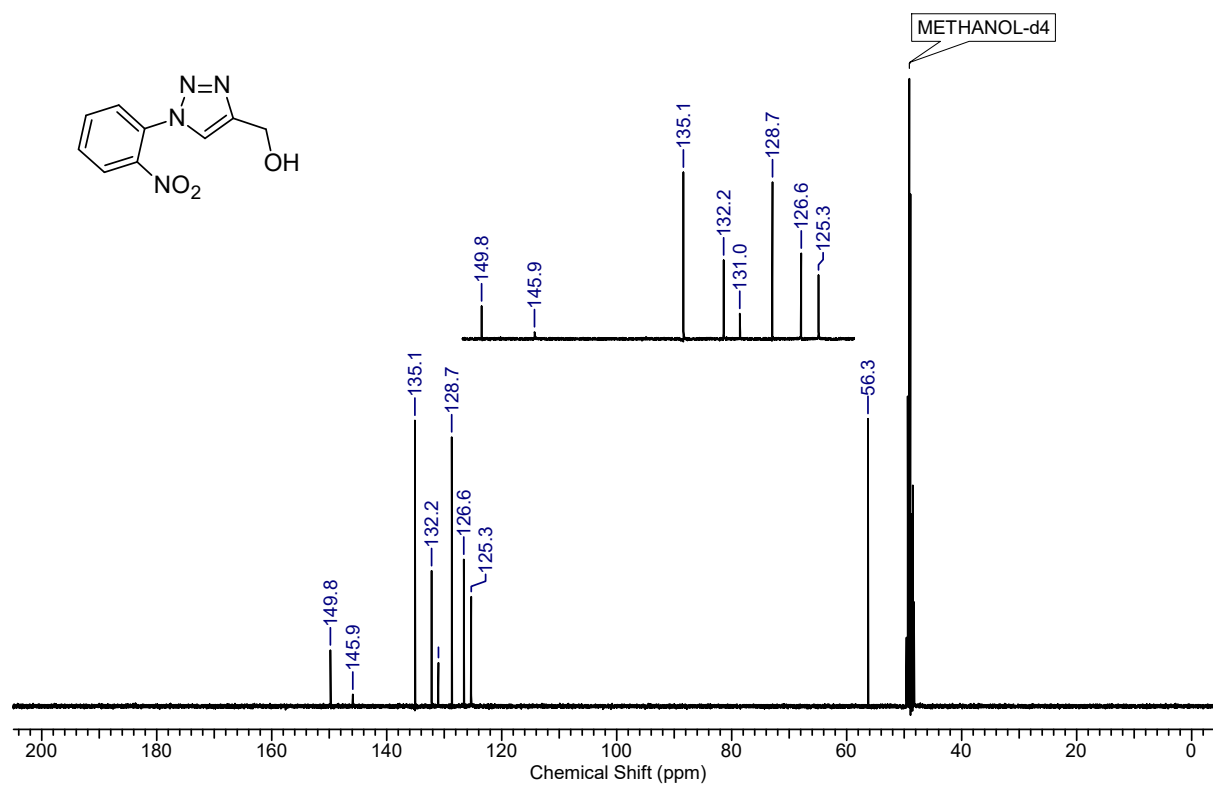
### **Chromatographie**

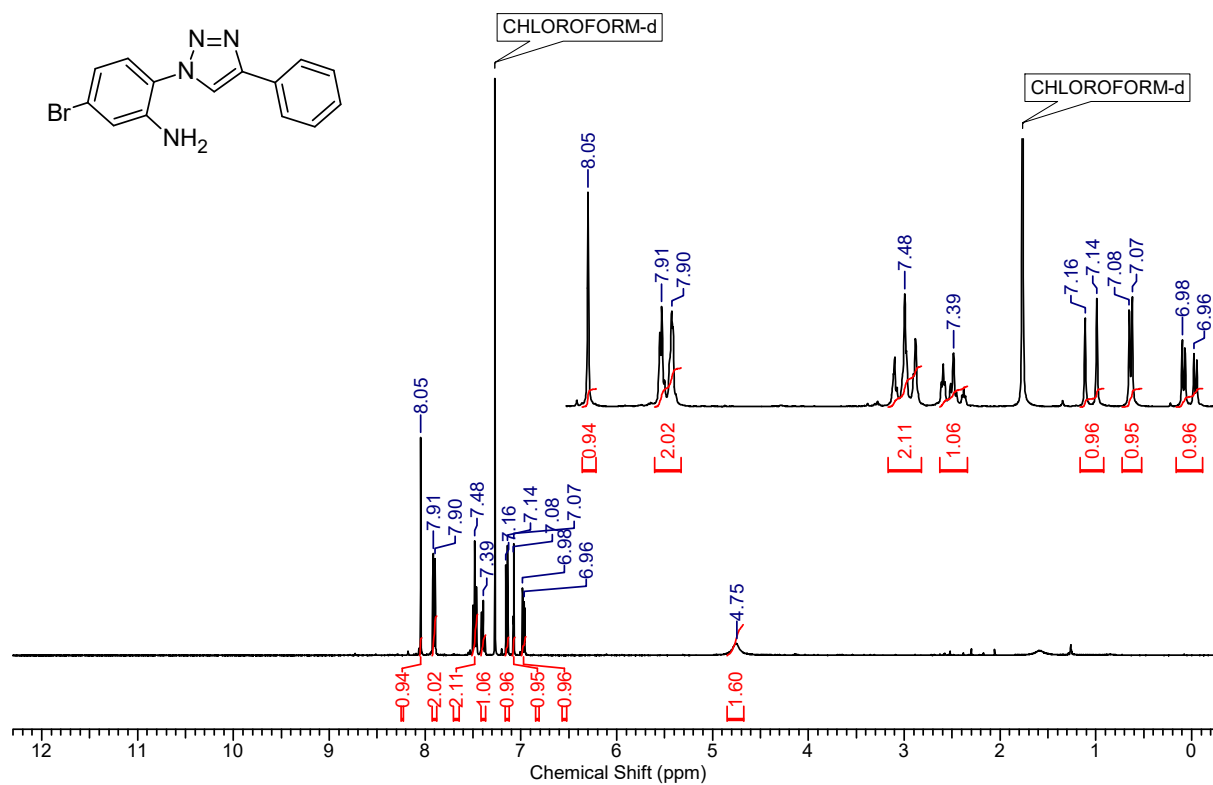
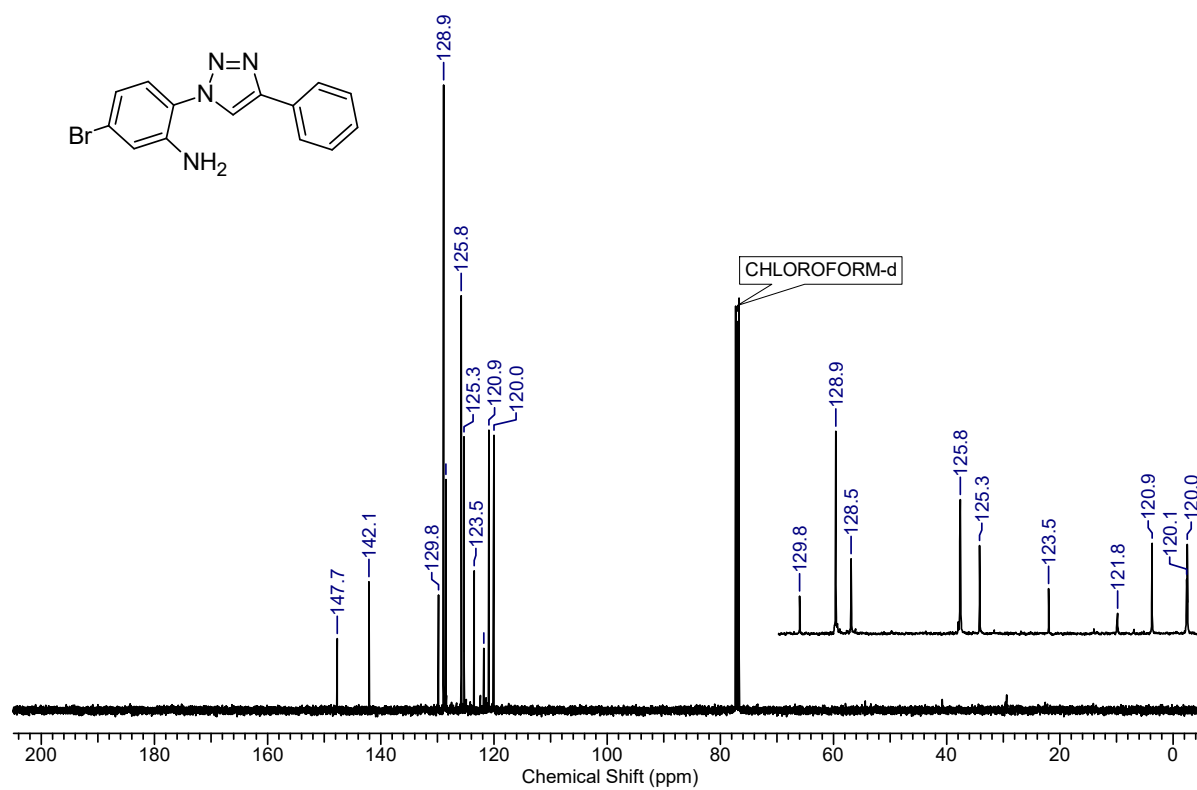
Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques de silice (support plastique) F254 Merck® ou UV254 Macherey-Nagel®. Les chromatographies sur couche mince ont été observées après détection à l'ultraviolet (254 nm).

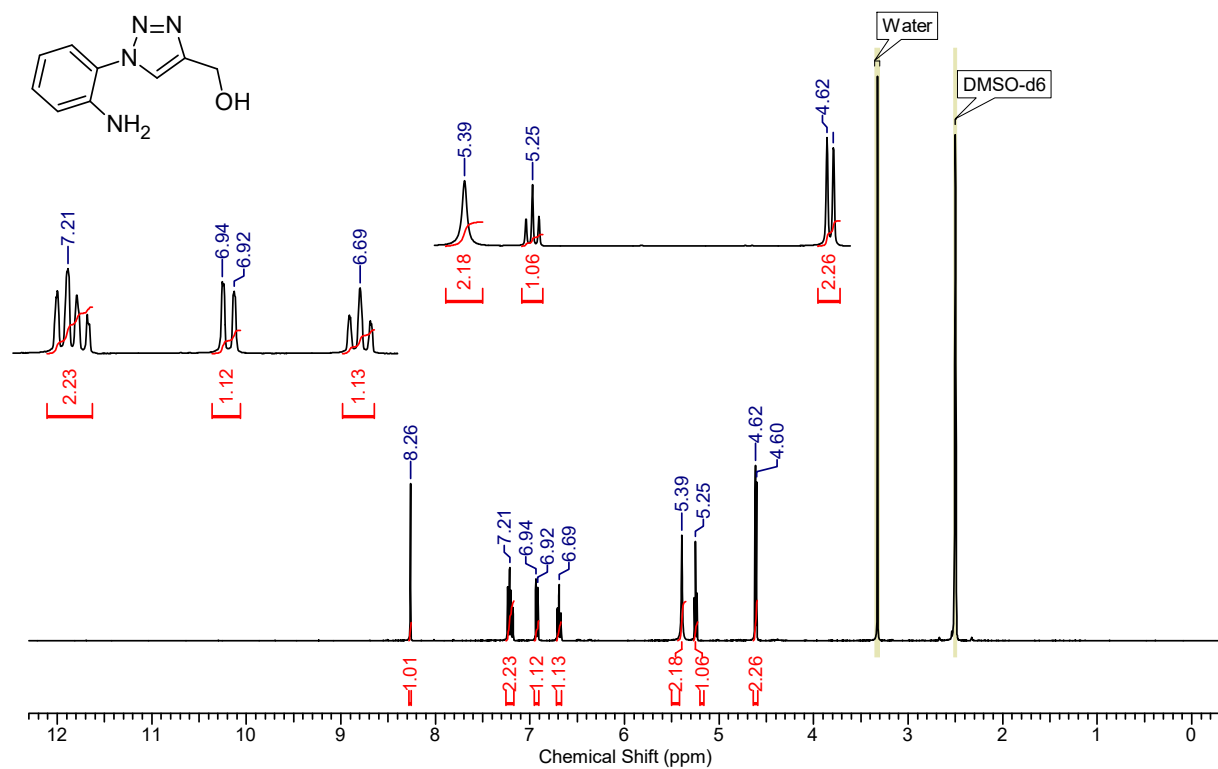
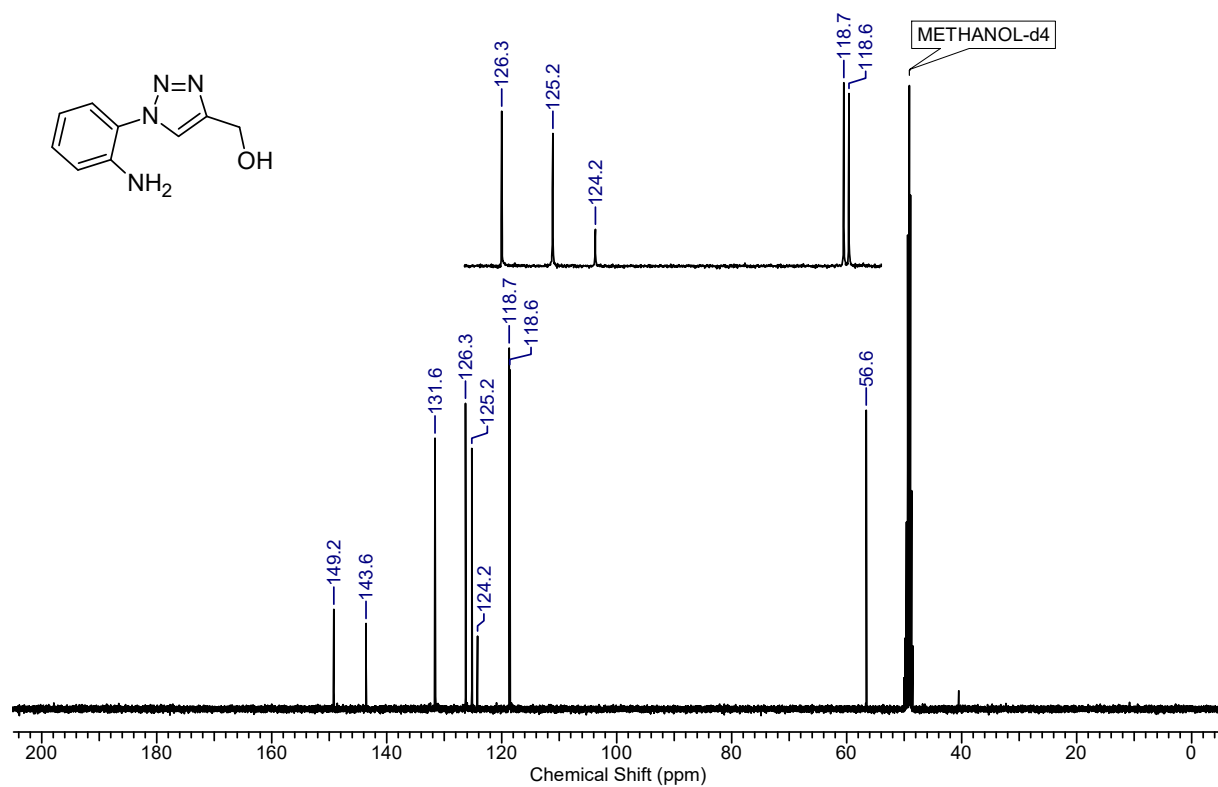


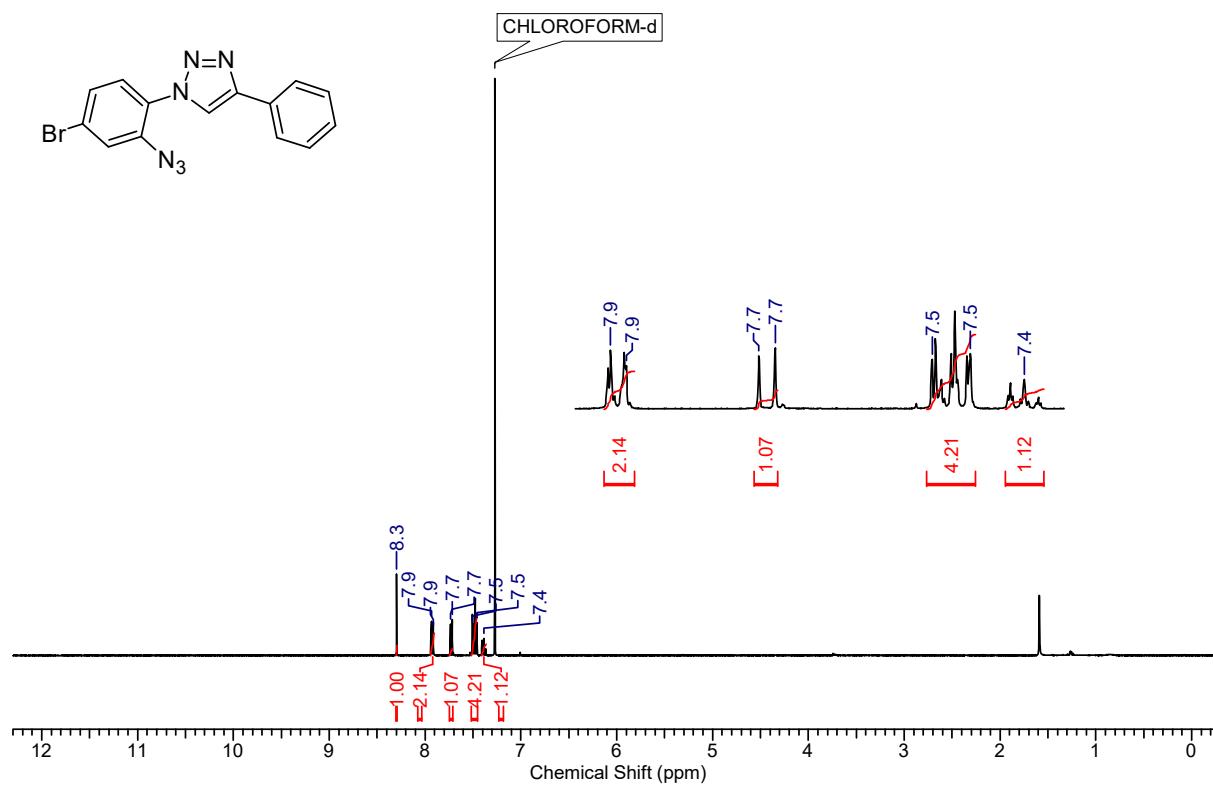
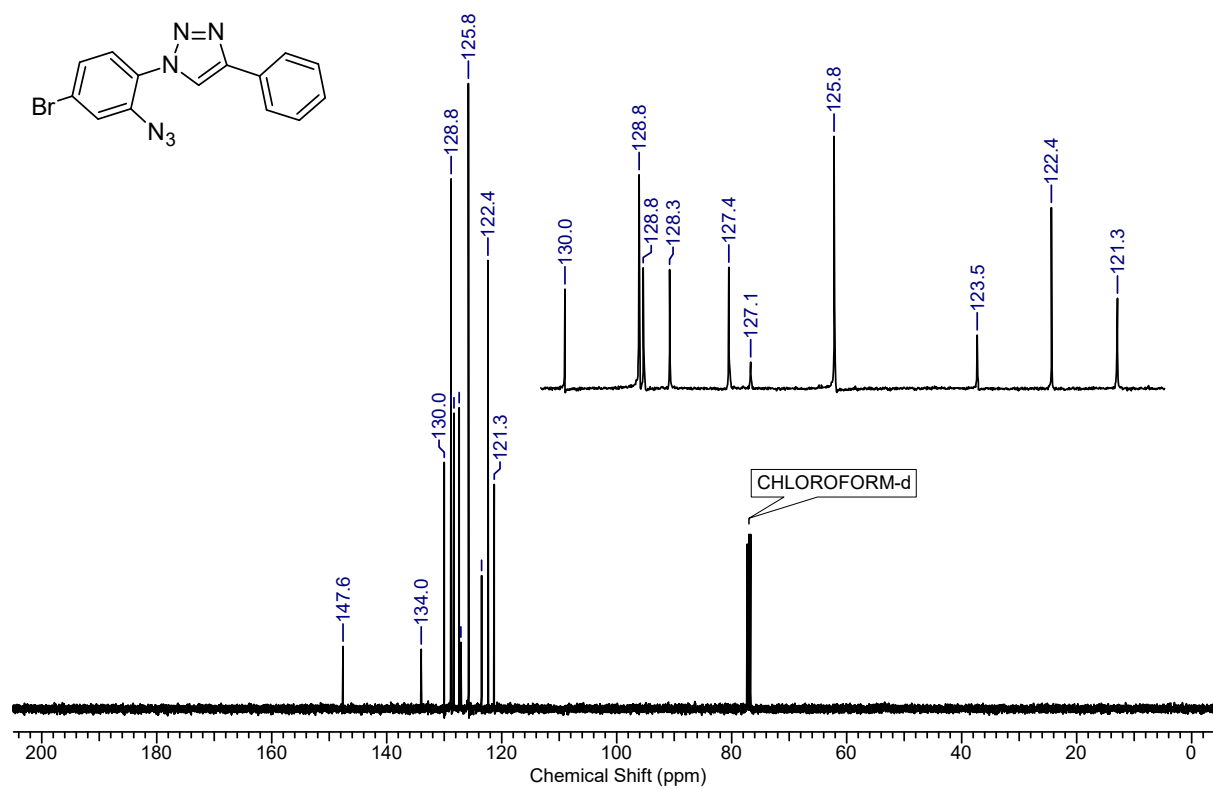
## Annexe II : Spectres

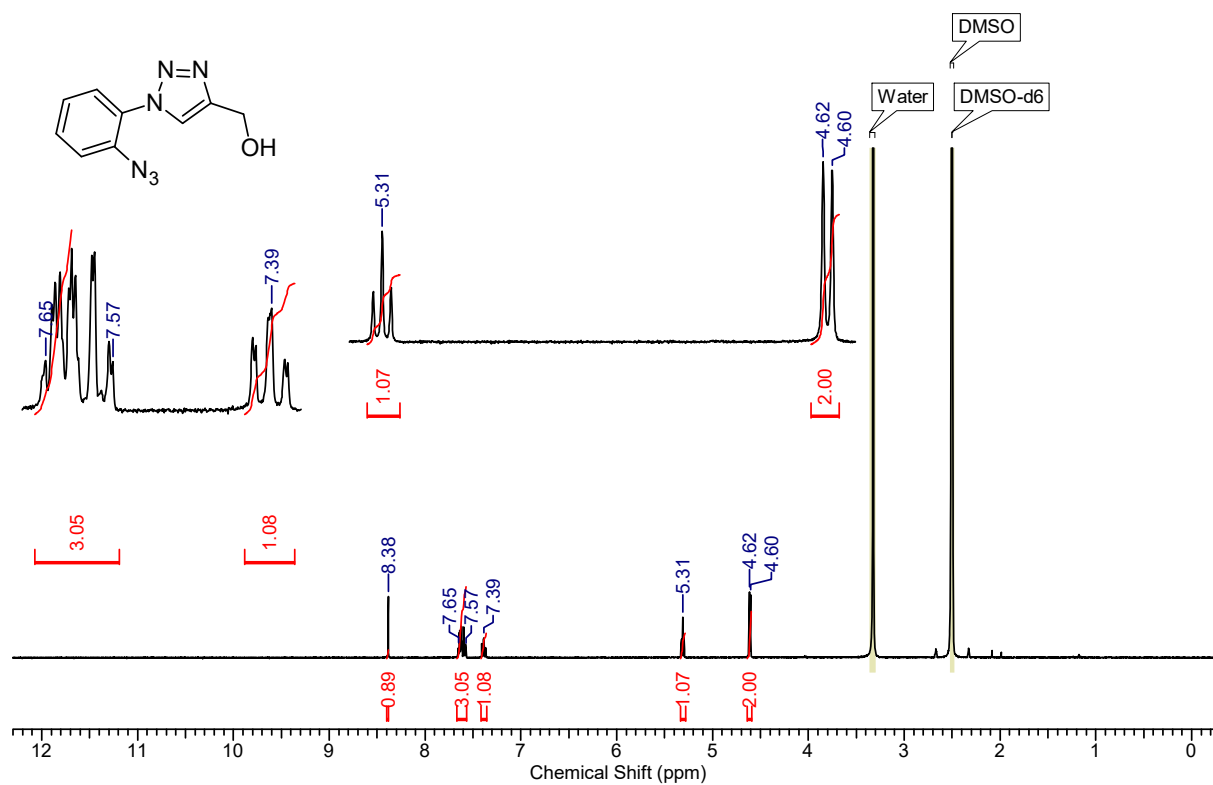
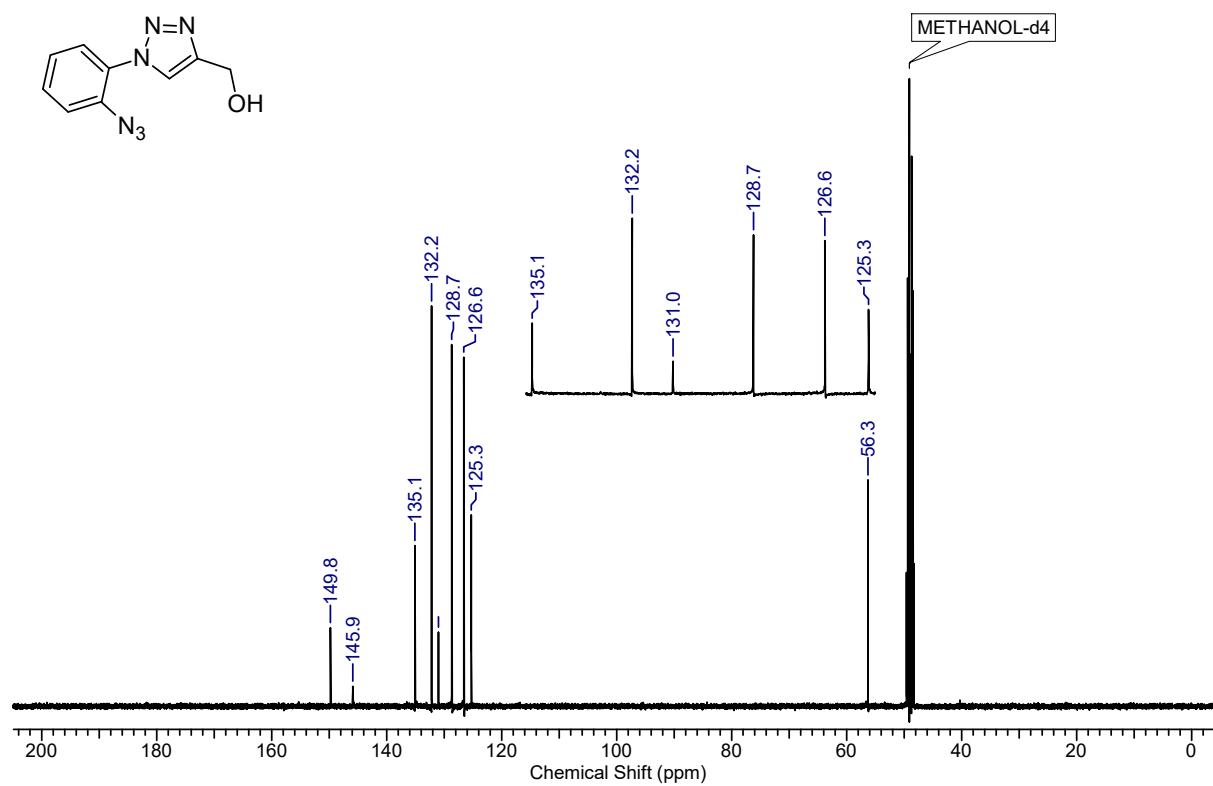
Figure.1 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé **1b**.Figure. 2 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé **1b**.

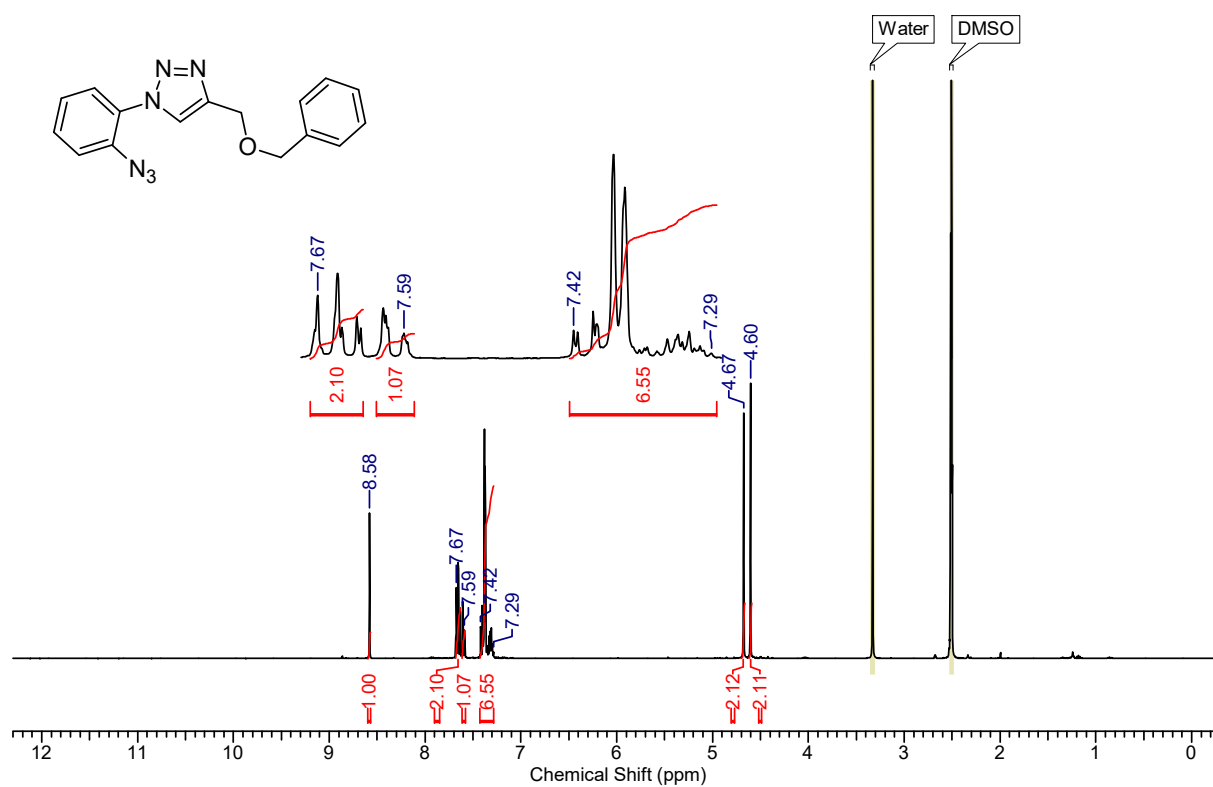
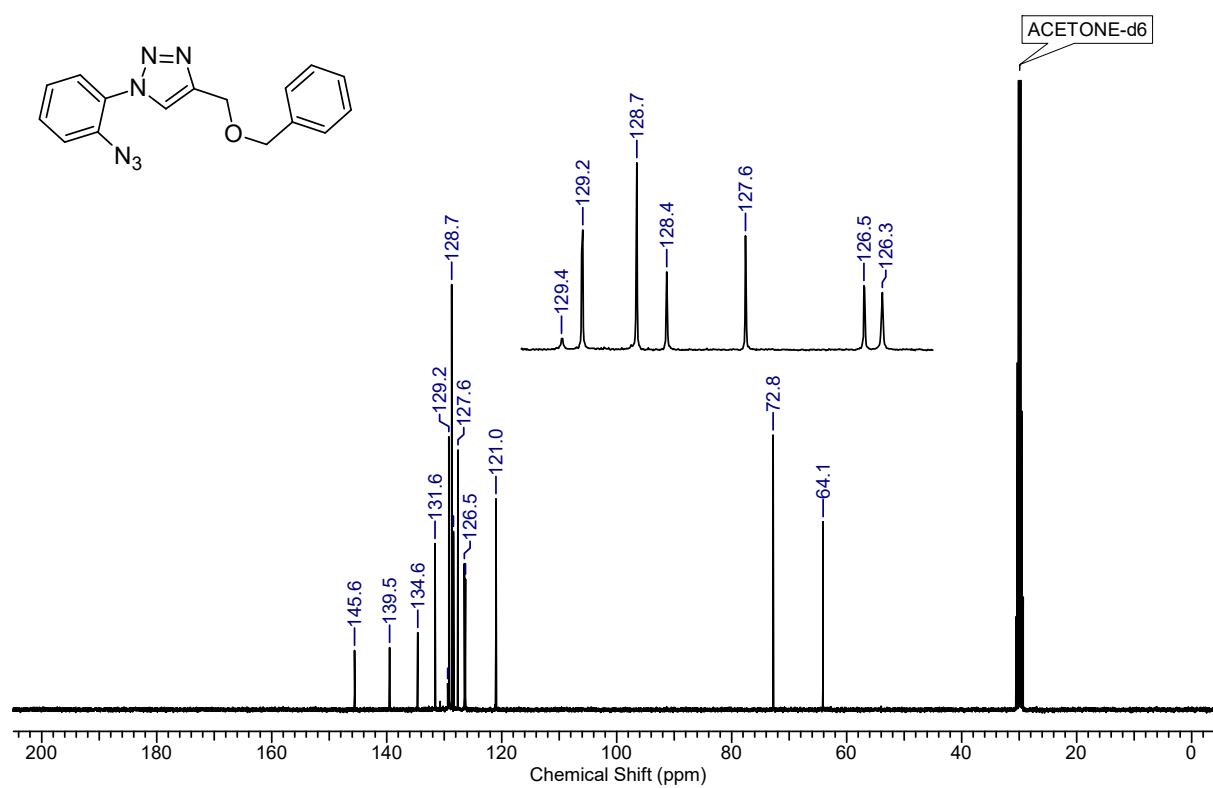
Figure. 3 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé 1d.Figure. 4 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé 1d.

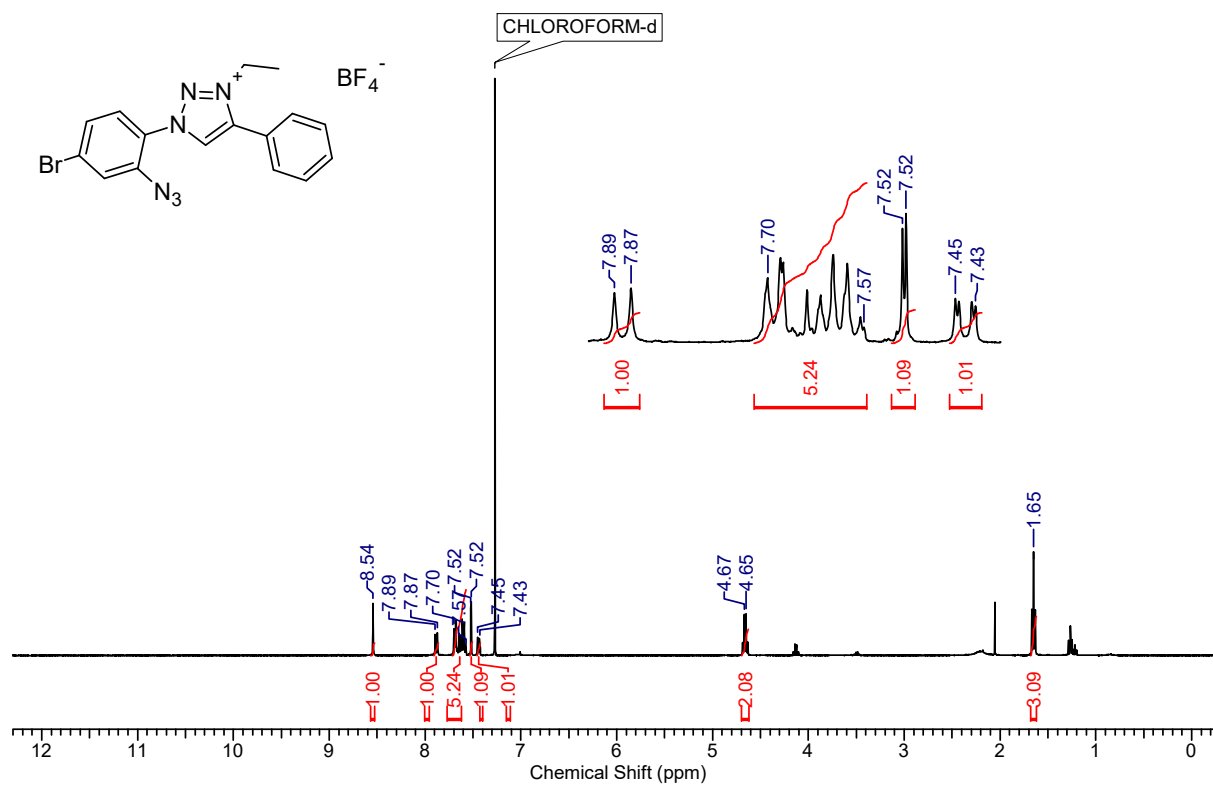
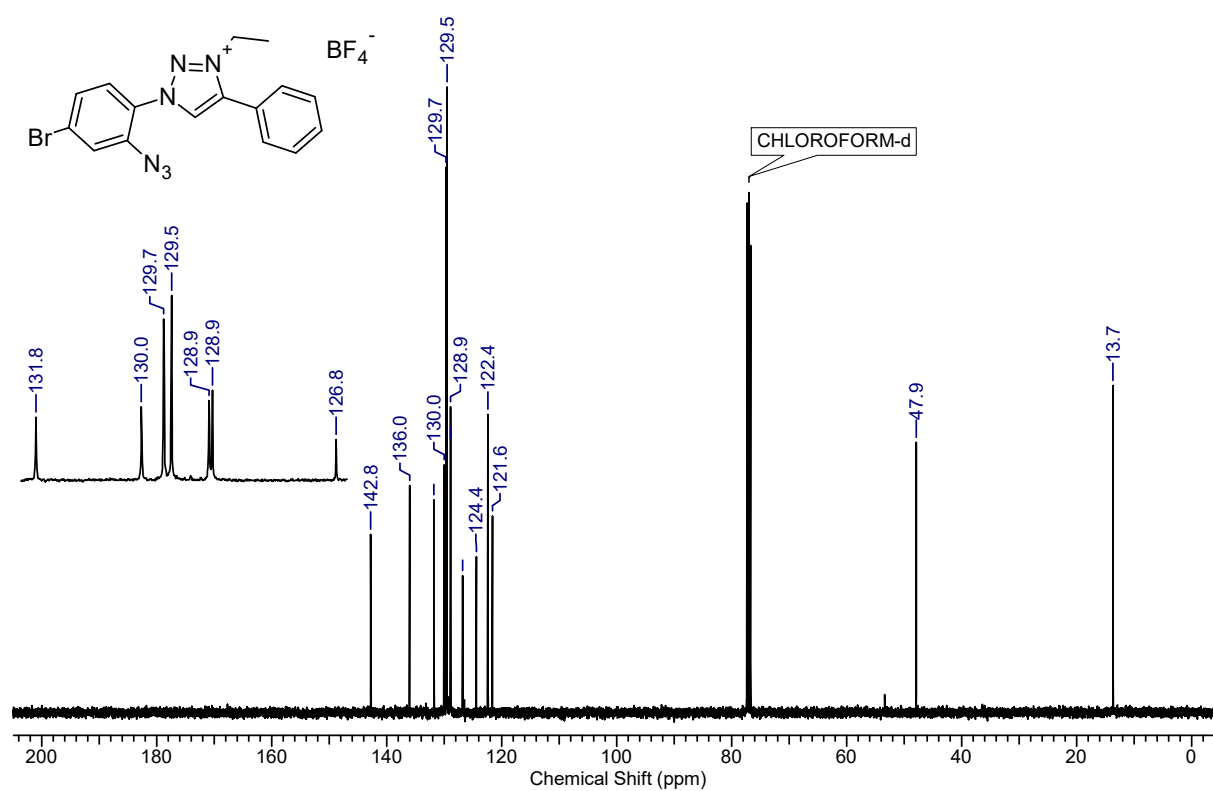
Figure. 5 : Spectre <sup>1</sup>H RMN du composé **2b**.Figure. 6 : Spectre <sup>13</sup>C RMN du composé **2b**.

Figure. 7 : Spectre <sup>1</sup>H RMN du composé 2d.Figure. 8 : Spectre <sup>13</sup>C RMN du composé 2d.

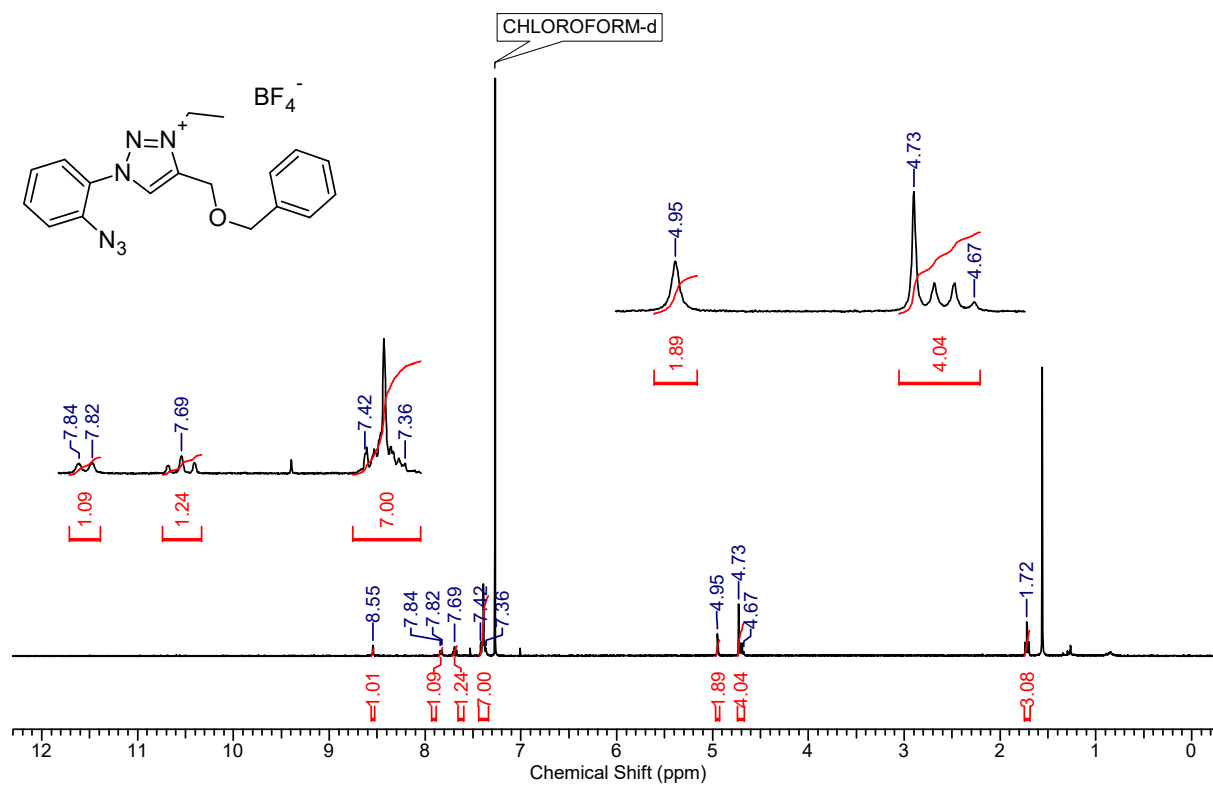
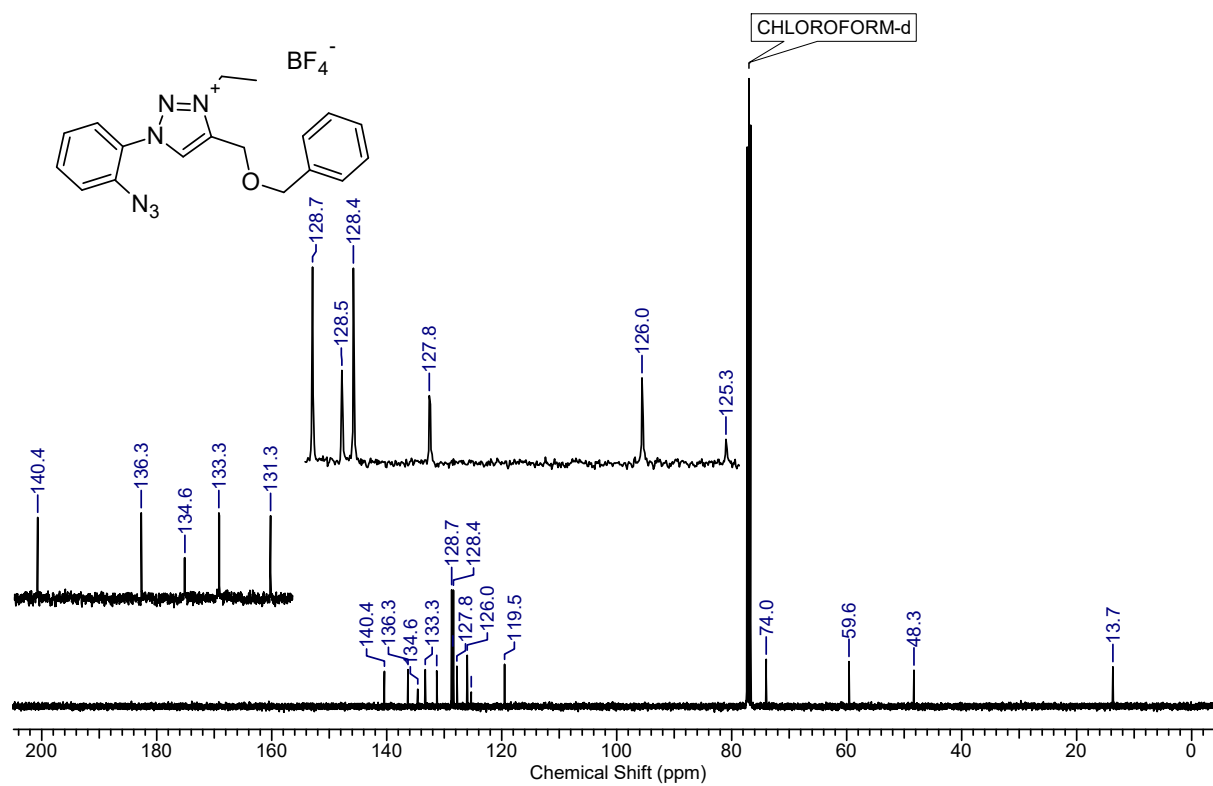
Figure. 9 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé 3b.Figure. 10 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé 3b.

Figure. 11 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé 3d.Figure. 12 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé 3d.

Figure. 13 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé **3c**.Figure. 14 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé **3c**.

Figure. 15 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé **4b**.Figure. 16 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé **4b**.



Figure. 17 : Spectre  $^1\text{H}$  RMN du composé **4c**.Figure. 18 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN du composé **4c**.

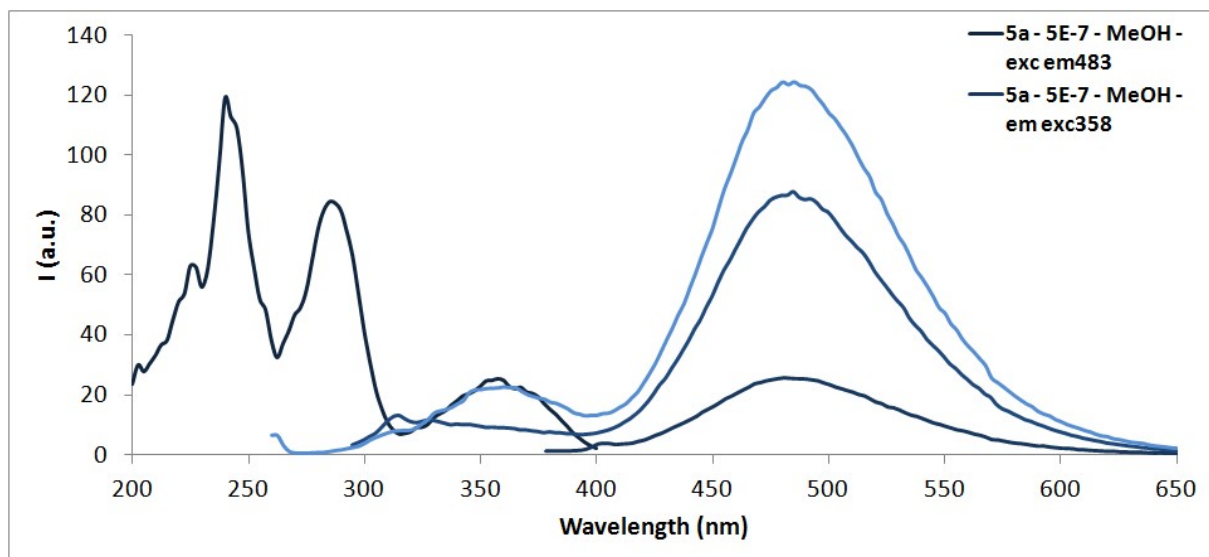


Figure. 19 : Spectre de fluorescence du composé 5a.

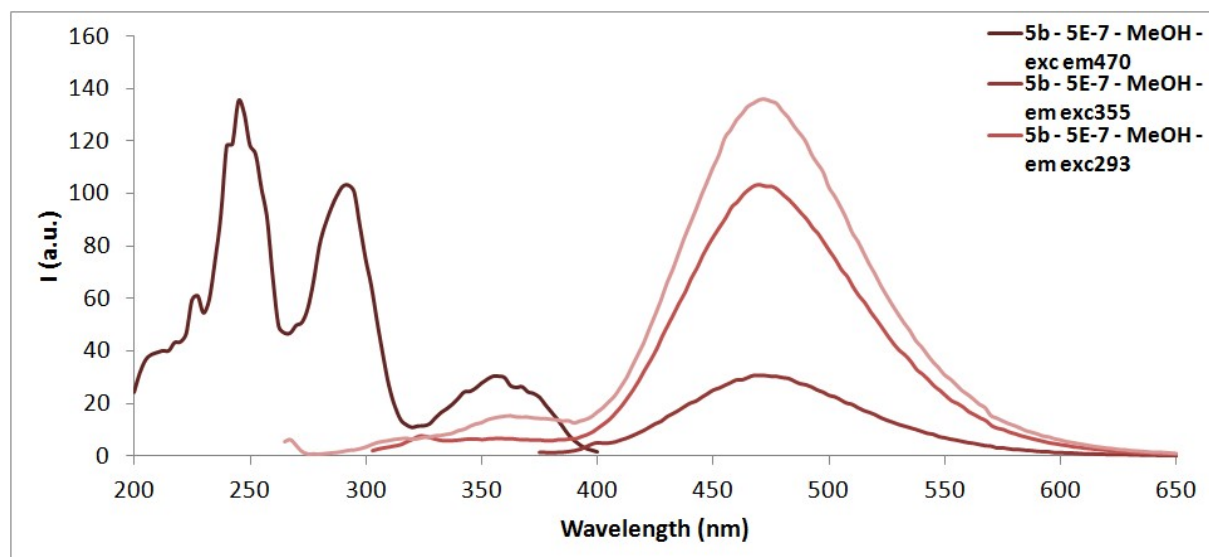


Figure. 20 : Spectre de fluorescence du composé 5b.

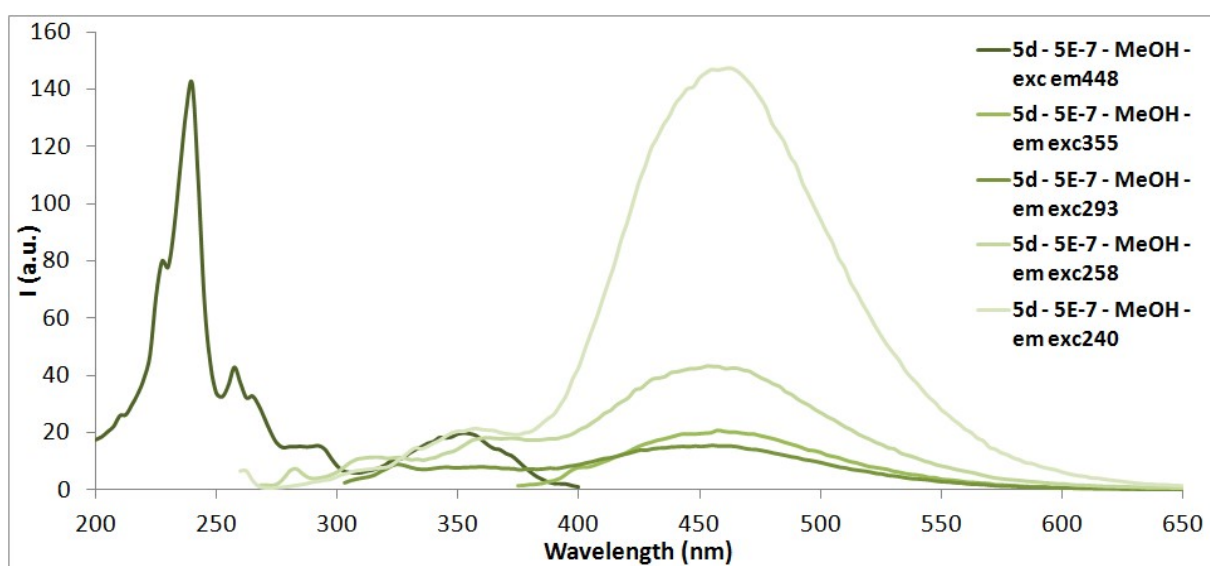


Figure. 21 : Spectre de fluorescence du composé 5d.

## Annexe III : Tableaux

Tableaux. 1 : Longueurs de liaison inter-atomique en (Å) du **5a**.

N1-C6	1.3386(15)	N1-C7	1.3845(15)
N2-N3	1.3387(13)	N2-C6	1.3757(14)
N2-C12	1.3873(15)	N3-N4	1.3421(14)
N4-C5	1.3637(14)	N4-C13	1.4709(14)
C1-C2	1.3819(19)	C1-C15	1.386(2)
C1-H1	0.93	C2-C3	1.3845(18)
C2-H14	0.93	C3-C4	1.3960(17)
C3-H11	0.93	C4-C16	1.3992(16)
C4-C5	1.4602(16)	C5-C6	1.4076(16)
C7-C8	1.4057(17)	C7-C12	1.4125(16)
C8-C9	1.3737(19)	C8-H10	0.93
C9-C10	1.3973(19)	C9-H2	0.93
C10-C11	1.3799(18)	C10-H3	0.93
C11-C12	1.3852(17)	C11-H4	0.93
C13-C14	1.5115(18)	C13-H5	0.97
C13-H9	0.97	C14-H7	0.96
C14-H8	0.96	C14-H6	0.96
C15-C16	1.3831(17)	C15-H12	0.93
C16-H13	0.93		

Tableaux. 2 : Angle de liaison en (°) à partir de la diffraction des rayons X du **5a**.

C6-N1-C7	102.97(9)	N3-N2-C6	114.56(10)
N3-N2-C12	137.31(10)	C6-N2-C12	108.13(9)
N2-N3-N4	101.82(9)	N3-N4-C5	115.17(9)
N3-N4-C13	114.76(9)	C5-N4-C13	130.04(10)
C2-C1-C15	119.77(12)	C2-C1-H1	120.1
C15-C1-H1	120.1	C1-C2-C3	120.26(12)
C1-C2-H14	119.9	C3-C2-H14	119.9
C2-C3-C4	120.64(11)	C2-C3-H11	119.7
C4-C3-H11	119.7	C3-C4-C16	118.51(11)
C3-C4-C5	123.99(10)	C16-C4-C5	117.49(11)

N4-C5-C6	104.16(10)	N4-C5-C4	127.70(10)
C6-C5-C4	128.08(10)	N1-C6-N2	113.02(10)
N1-C6-C5	142.66(11)	N2-C6-C5	104.29(9)
N1-C7-C8	129.33(11)	N1-C7-C12	113.02(10)
C8-C7-C12	117.63(11)	C9-C8-C7	118.65(12)
C9-C8-H10	120.7	C7-C8-H10	120.7
C8-C9-C10	122.18(12)	C8-C9-H2	118.9
C10-C9-H2	118.9	C11-C10-C9	120.97(12)
C11-C10-H3	119.5	C9-C10-H3	119.5
C10-C11-C12	116.62(12)	C10-C11-H4	121.7
C12-C11-H4	121.7	C11-C12-N2	133.19(11)
C11-C12-C7	123.93(11)	N2-C12-C7	102.85(10)
N4-C13-C14	111.71(10)	N4-C13-H5	109.3
C14-C13-H5	109.3	N4-C13-H9	109.3
C14-C13-H9	109.3	H5-C13-H9	107.9
C13-C14-H7	109.5	C13-C14-H8	109.5
H7-C14-H8	109.5	C13-C14-H6	109.5
H7-C14-H6	109.5	H8-C14-H6	109.5
C16-C15-C1	120.29(12)	C16-C15-H12	119.9
C1-C15-H12	119.9	C15-C16-C4	120.51(12)
C15-C16-H13	119.7	C4-C16-H13	119.7

**Tableaux. 3 :** Angle de torsion (°) des deux molécules du **5a** trouvés par la diffraction des rayons X.

C6-N2-N3-N4	-0.10(13)	C12-N2-N3-N4	-179.66(13)
N2-N3-N4-C5	0.14(13)	N2-N3-N4-C13	-178.09(9)
C15-C1-C2-C3	0.0(2)	C1-C2-C3-C4	1.2(2)
C2-C3-C4-C16	-1.92(18)	C2-C3-C4-C5	179.71(11)
N3-N4-C5-C6	-0.13(13)	C13-N4-C5-C6	177.78(11)
N3-N4-C5-C4	-177.37(11)	C13-N4-C5-C4	0.5(2)
C3-C4-C5-N4	-32.97(19)	C16-C4-C5-N4	148.65(12)
C3-C4-C5-C6	150.43(12)	C16-C4-C5-C6	-27.95(18)
C7-N1-C6-N2	-1.01(13)	C7-N1-C6-C5	-178.80(16)
N3-N2-C6-N1	-178.58(10)	C12-N2-C6-N1	1.10(14)
N3-N2-C6-C5	0.03(13)	C12-N2-C6-C5	179.71(10)
N4-C5-C6-N1	177.95(15)	C4-C5-C6-N1	-4.8(3)

N4-C5-C6-N2	0.05(12)	C4-C5-C6-N2	177.28(11)
C6-N1-C7-C8	-177.71(13)	C6-N1-C7-C12	0.58(13)
N1-C7-C8-C9	177.12(12)	C12-C7-C8-C9	-1.11(18)
C7-C8-C9-C10	1.1(2)	C8-C9-C10-C11	-0.2(2)
C9-C10-C11-C12	-0.7(2)	C10-C11-C12-N2	-177.08(13)
C10-C11-C12-C7	0.61(19)	N3-N2-C12-C11	-3.0(2)
C6-N2-C12-C11	177.39(13)	N3-N2-C12-C7	178.93(13)
C6-N2-C12-C7	-0.64(13)	N1-C7-C12-C11	-178.23(11)
C8-C7-C12-C11	0.28(18)	N1-C7-C12-N2	0.04(13)
C8-C7-C12-N2	178.55(11)	N3-N4-C13-C14	-79.66(13)
C5-N4-C13-C14	102.43(14)	C2-C1-C15-C16	-0.5(2)
C1-C15-C16-C4	-0.2(2)	C3-C4-C16-C15	1.45(18)
C5-C4-C16-C15	179.92(11)		

**Tableaux. 4 :** Coordonnées atomiques et paramètres équivalents de déplacement atomique isotrope ( $\text{\AA}^2$ ) pour **5a**.

	x/a	y/b	z/c	U (eq)
N1	0.30493(6)	0.43802(13)	0.40304(5)	0.0273(2)
N2	0.18057(6)	0.37948(13)	0.42929(5)	0.0251(2)
N3	0.13320(6)	0.38949(14)	0.47441(5)	0.0281(2)
N4	0.18564(6)	0.46634(13)	0.52551(5)	0.0251(2)
C1	0.47536(8)	0.72074(18)	0.64752(6)	0.0364(3)
C2	0.39545(8)	0.76656(17)	0.65283(6)	0.0342(3)
C3	0.32513(8)	0.69938(16)	0.60996(6)	0.0289(3)
C4	0.33380(7)	0.58241(15)	0.56168(6)	0.0246(2)
C5	0.26293(7)	0.50526(15)	0.51488(5)	0.0240(2)
C6	0.25996(7)	0.44670(15)	0.44983(6)	0.0245(2)
C7	0.25057(7)	0.35803(15)	0.35068(6)	0.0265(2)
C8	0.26387(8)	0.30898(16)	0.28826(6)	0.0317(3)
C9	0.20095(9)	0.22379(17)	0.24512(6)	0.0356(3)
C10	0.12398(9)	0.18701(18)	0.26084(6)	<b>0.0369(3)</b>
C11	0.10795(8)	0.23501(17)	0.32118(6)	0.0330(3)
C12	0.17201(7)	0.31893(15)	0.36486(6)	0.0263(2)
C13	0.15152(7)	0.49090(16)	0.58512(6)	0.0288(3)

C14	0.09267(8)	0.63897(18)	0.57739(7)	0.0358(3)
C15	0.48501(8)	0.60711(18)	0.59899(6)	0.0349(3)
C16	0.41506(7)	0.53857(17)	0.55630(6)	0.0296(3)

**Tableaux. 5 :** Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) pour **5a**.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
N1	0.0244(5)	0.0327(5)	0.0264(5)	0.0004(4)	0.0089(4)	0.0005(4)
N2	0.0209(4)	0.0304(5)	0.0246(5)	0.0011(4)	0.0066(4)	0.0003(4)
N3	0.0233(5)	0.0350(6)	0.0270(5)	0.0003(4)	0.0079(4)	-0.0012(4)
N4	0.0214(4)	0.0296(5)	0.0251(5)	0.0017(4)	0.0068(4)	0.0005(4)
C1	0.0300(6)	0.0442(8)	0.0319(6)	-0.0003(6)	0.0007(5)	-0.0073(6)
C2	0.0376(7)	0.0332(7)	0.0301(6)	-0.0030(5)	0.0045(5)	-0.0004(5)
C3	0.0269(6)	0.0307(6)	0.0295(6)	0.0022(5)	0.0076(5)	0.0037(5)
C4	0.0226(5)	0.0278(6)	0.0237(5)	0.0043(4)	0.0057(4)	0.0000(4)
C5	0.0203(5)	0.0270(6)	0.0255(6)	0.0026(4)	0.0068(4)	0.0022(4)
C6	0.0195(5)	0.0270(6)	0.0271(6)	0.0032(4)	0.0054(4)	0.0012(4)
C7	0.0261(5)	0.0277(6)	0.0259(6)	0.0036(5)	0.0066(4)	0.0030(5)
C8	0.0359(6)	0.0328(7)	0.0284(6)	0.0030(5)	0.0115(5)	0.0037(5)
C9	<b>0.0449(7)</b>	0.0372(7)	0.0246(6)	0.0009(5)	0.0080(5)	0.0048(6)
C10	0.0386(7)	0.0398(7)	0.0286(6)	-0.0008(5)	-0.0001(5)	-0.0021(6)
C11	0.0286(6)	0.0380(7)	0.0304(6)	0.0014(5)	0.0029(5)	-0.0017(5)
C12	0.0259(5)	0.0285(6)	0.0239(5)	0.0019(4)	0.0044(4)	0.0017(4)
C13	0.0277(6)	0.0344(6)	0.0270(6)	0.0015(5)	0.0120(5)	-0.0004(5)
C14	0.0269(6)	0.0444(8)	0.0374(7)	-0.0052(6)	0.0101(5)	0.0042(5)
C15	0.0231(6)	<b>0.0468(8)</b>	0.0350(7)	0.0023(6)	0.0074(5)	-0.0016(5)
C16	0.0244(5)	0.0369(7)	0.0289(6)	0.0003(5)	0.0089(5)	-0.0003(5)

**Tableaux. 6 :** Longueurs de liaison inter-atomique en ( $\text{\AA}$ ) du **DPE**.

O1—C17	1.224 (2)	C18—C23	1.503 (3)
C2—C6	1.386 (3)	C16—C27	1.373 (3)
C2—C13	1.388 (3)	C16—C33	1.392 (3)

C2—C17	1.472 (3)	C21—C29	1.367 (3)
N3—C10	1.281 (2)	C21—C19	1.370 (3)
N3—C15	1.420 (3)	C21—H22	0.93
C4—C11	1.373 (3)	C19—H20	0.93
C4—C15	1.378 (3)	C23—H24	0.96
C4—H5	0.93	C23—H25	0.96
C6—C19	1.373 (3)	C23—H26	0.96
C6—H7	0.93	C31—H32	0.93
C8—C31	1.380 (3)	C27—C37	1.378 (3)
C8—C15	1.386 (3)	C27—H28	0.93
C8—H9	0.93	C29—H30	0.93
C10—C16	1.481 (3)	C33—C35	1.386 (4)
C10—C17	1.518 (3)	C33—H34	0.93
C13—C29	1.377 (3)	C35—C39	1.359 (4)
C13—H14	0.93	C35—H35	0.93
C11—C18	1.373 (3)	C37—C39	1.364 (4)
C11—H12	0.93	C37—H28	0.93
C18—C31	1.383 (3)	C39—H40	0.93

**Tableaux. 7 :** Angle de liaison en (°) à partir de la diffraction des rayons X du DTE.

C6—C2—C13	119.06 (19)	C29—C21—C19	120.3 (2)
C6—C2—C17	121.45 (18)	C29—C21—H22	119.9
C13—C2—C17	119.49 (19)	C19—C21—H22	119.9
C10—N3—C15	121.20 (18)	C21—C19—C6	120.5 (2)
C11—C4—C15	120.9 (2)	C21—C19—H20	119.8
C11—C4—H5	119.6	C6—C19—H20	119.8
C15—C4—H5	119.6	C18—C23—H24	109.5
C19—C6—C2	120.0 (2)	C18—C23—H25	109.5
C19—C6—H7	120	H24—C23—H25	109.5
C2—C6—H7	120	C18—C23—H26	109.5
C31—C8—C15	120.5 (2)	H24—C23—H26	109.5

C31—C8—H9	119.8	H25—C23—H26	109.5
C15—C8—H9	119.8	C8—C31—C18	121.7 (2)
N3—C10—C16	119.28 (19)	C8—C31—H32	119.2
N3—C10—C17	123.94 (19)	C18—C31—H32	119.2
C16—C10—C17	116.67 (18)	C16—C27—C37	120.9 (2)
C29—C13—C2	120.3 (2)	C16—C27—H28	119.5
C29—C13—H14	119.9	C37—C27—H28	119.5
C2—C13—H14	119.9	C21—C29—C13	120.0 (2)
C4—C15—C8	117.9 (2)	C21—C29—H30	120
C4—C15—N3	117.5 (2)	C13—C29—H30	120
C8—C15—N3	124.5 (2)	C35—C33—C16	119.9 (2)
C18—C11—C4	122.0 (2)	C35—C33—H34	120
C18—C11—H12	119	C16—C33—H34	120
C4—C11—H12	119	C39—C35—C33	120.5 (2)
C11—C18—C31	117.0 (2)	C39—C35—H35	119.7
C11—C18—C23	121.0 (2)	C33—C35—H35	119.7
C31—C18—C23	121.9 (2)	C39—C37—C27	120.2 (3)
O1—C17—C2	122.66 (19)	C39—C37—H28	119.9
O1—C17—C10	118.95 (19)	C27—C37—H28	119.9
C2—C17—C10	118.34 (18)	C35—C39—C37	120.0 (3)
C27—C16—C33	118.4 (2)	C35—C39—H40	120
C27—C16—C10	119.8 (2)	C37—C39—H40	120
C33—C16—C10	121.7 (2)		

**Tableaux. 8 :** Angle de torsion (°) des deux molécules du **DTE** trouvés par la diffraction des rayons X.

C13—C2—C6—C19	0.5 (3)	N3—C10—C17—C2	-79.1 (3)
C17—C2—C6—C19	-179.04 (19)	C16—C10—C17—C2	97.1 (2)
C15—N3—C10—C16	-176.70 (17)	N3—C10—C16—C27	30.4 (3)
C15—N3—C10—C17	-0.6 (3)	C17—C10—C16—C27	-146.0 (2)
C6—C2—C13—C29	-0.5 (3)	N3—C10—C16—C33	-151.4 (2)
C17—C2—C13—C29	179.07 (19)	C17—C10—C16—C33	32.3 (3)



C11—C4—C15—C8	2.6 (3)	C29—C21—C19—C6	-0.2 (3)
C11—C4—C15—N3	179.35 (18)	C2—C6—C19—C21	-0.2 (3)
C31—C8—C15—C4	-1.9 (3)	C15—C8—C31—C18	0.0 (3)
C31—C8—C15—N3	-178.38 (18)	C11—C18—C31—C8	1.2 (3)
C10—N3—C15—C4	129.2 (2)	C23—C18—C31—C8	-177.2 (2)
C10—N3—C15—C8	-54.3 (3)	C33—C16—C27—C37	0.2 (4)
C15—C4—C11—C18	-1.5 (3)	C10—C16—C27—C37	178.5 (2)
C4—C11—C18—C31	-0.5 (3)	C19—C21—C29—C13	0.2 (3)
C4—C11—C18—C23	178.0 (2)	C2—C13—C29—C21	0.1 (3)
C6—C2—C17—O1	-179.40 (19)	C27—C16—C33—C35	-0.9 (3)
C13—C2—C17—O1	1.1 (3)	C10—C16—C33—C35	-179.2 (2)
C6—C2—C17—C10	3.2 (3)	C16—C33—C35—C39	1.0 (4)
C13—C2—C17—C10	-176.33 (18)	C16—C27—C37—C39	0.5 (4)
N3—C10—C17—O1	103.5 (2)	C33—C35—C39—C37	-0.3 (4)
C16—C10—C17—O1	-80.4 (2)	C27—C37—C39—C35	-0.4 (5)

**Tableaux. 9 :** Coordonnées atomiques fractionnelles et paramètres de déplacement isotrope ou isotrope équivalent ( $\text{\AA}^2$ ) pour **DTE**.

	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	0.28102 (17)	0.43201 (19)	0.90826 (8)	0.0700 (5)
C2	0.33466 (18)	0.1550 (2)	0.89929 (10)	0.0404 (6)
N3	0.4516 (2)	0.3694 (2)	0.77883 (9)	0.0491 (5)
C4	0.6693 (2)	0.2556 (3)	0.80603 (11)	0.0536 (6)
H5	0.6549	0.196	0.7663	0.064*
C6	0.3760 (2)	0.0320 (3)	0.85912 (11)	0.0487 (6)
H7	0.3941	0.0538	0.8151	0.058*
C8	0.5985 (3)	0.4501 (3)	0.88175 (12)	0.0547 (6)
H9	0.5351	0.523	0.8941	0.066*
C10	0.3368 (2)	0.3538 (2)	0.80032 (11)	0.0448 (6)
C13	0.3092 (2)	0.1201 (3)	0.96494 (11)	0.0535 (6)
H14	0.2821	0.2017	0.9925	0.064*
C15	0.5711 (2)	0.3585 (2)	0.82360 (11)	0.0437 (6)

C11	0.7881 (2)	0.2398 (3)	0.84645 (12)	0.0565 (7)
H12	0.8517	0.1676	0.8339	0.068*
C18	0.8160 (2)	0.3273 (3)	0.90490 (11)	0.0542 (6)
C17	0.3164 (2)	0.3211 (3)	0.87362 (11)	0.0473 (6)
C16	0.2151 (2)	0.3573 (2)	0.75122 (11)	0.0494 (6)
C21	0.3641 (2)	-0.1553 (3)	0.94909 (14)	0.0644 (7)
H22	0.3737	-0.2601	0.9657	0.077*
C19	0.3902 (2)	-0.1221 (3)	0.88431 (13)	0.0589 (7)
H20	0.4177	-0.2044	0.8572	0.071*
C23	0.9450 (3)	0.3040 (4)	0.94948 (13)	0.0866 (9)
H24	0.9471	0.3748	0.9878	0.13*
H25	0.9514	0.1941	0.9648	0.13*
H26	1.0188	0.3281	0.9243	0.13*
C31	0.7190 (3)	0.4341 (3)	0.92142 (12)	0.0593 (7)
H32	0.7354	0.4968	0.9602	0.071*
C27	0.2207 (3)	0.3026 (3)	0.68638 (14)	0.0721 (8)
H28	0.3016	0.2659	0.6734	0.087*
C29	0.3239 (2)	-0.0351 (3)	0.98944 (12)	0.0638 (7)
H30	0.3066	-0.0581	1.0334	0.077*
C33	0.0929 (3)	0.4110 (3)	0.76941 (13)	0.0699 (8)
H34	0.0862	0.4472	0.8132	0.084*
C35	-0.0190 (3)	0.4105 (4)	0.72216 (17)	0.0839 (9)
H35	-0.1002	0.448	0.7343	0.101*
C37	0.1083 (3)	0.3012 (4)	0.64022 (15)	0.0905 (9)
H28	0.1136	0.2631	0.5966	0.109*
C39	-0.0109 (3)	0.3557 (4)	0.65829 (18)	0.0865 (9)
H40	-0.0865	0.3553	0.6269	0.104*

**Tableaux. 10 :** Paramètres de déplacement anisotrope ( $\text{\AA}^2$ ) du composé **DTE**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.0966 (13)	0.0534 (11)	0.0635 (11)	0.0101 (9)	0.0255 (10)	-0.0051 (9)
C2	0.0416 (13)	0.0427 (15)	0.0371 (14)	-0.0022 (9)	0.0053 (10)	0.0045 (11)

*Annexes*

---

N3	0.0494 (13)	0.0515 (12)	0.0465 (12)	0.0052 (9)	0.0062 (12)	0.0123 (9)
C4	0.0517 (16)	0.0666 (16)	0.0424 (13)	0.0024 (12)	0.0051 (14)	-0.0068 (11)
C6	0.0561 (14)	0.0474 (16)	0.0429 (13)	0.0013 (10)	0.0068 (11)	0.0030 (12)
C8	0.0648 (18)	0.0415 (15)	0.0588 (15)	0.0029 (11)	0.0113 (15)	0.0021 (12)
C10	0.0529 (17)	0.0349 (13)	0.0475 (17)	0.0067 (10)	0.0095 (15)	0.0057 (10)
C13	0.0600 (15)	0.0572 (18)	0.0447 (16)	-0.0039 (11)	0.0123 (12)	0.0005 (12)
C15	0.0485 (15)	0.0431 (14)	0.0400 (14)	-0.0007 (11)	0.0070 (13)	0.0103 (11)
C11	0.0494 (16)	0.0639 (16)	0.0566 (15)	0.0048 (11)	0.0072 (14)	-0.0041 (13)
C18	0.0567 (16)	0.0526 (15)	0.0523 (15)	-0.0109 (12)	0.0011 (14)	0.0057 (12)
C17	0.0501 (14)	0.0475 (16)	0.0456 (15)	0.0019 (10)	0.0110 (11)	-0.0035 (13)
C16	0.0473 (17)	0.0494 (14)	0.0516 (16)	0.0056 (10)	0.0064 (14)	0.0114 (12)
C21	0.0725 (17)	0.0527 (17)	0.0663 (19)	-0.0043 (12)	-0.0004 (14)	0.0196 (15)
C19	0.0698 (17)	0.0454 (17)	0.0609 (19)	0.0041 (11)	0.0042 (13)	0.0023 (12)
C23	0.0676 (19)	0.104 (2)	0.0827 (19)	-0.0133 (15)	-0.0184 (16)	-0.0003 (16)
C31	0.080 (2)	0.0490 (16)	0.0482 (15)	-0.0152 (13)	0.0018 (16)	-0.0049 (12)
C27	0.0573 (19)	0.090 (2)	0.0675 (18)	0.0146 (13)	-0.0009 (16)	-0.0175 (15)
C29	0.0744 (17)	0.072 (2)	0.0454 (15)	-0.0117 (13)	0.0085 (13)	0.0161 (15)
C33	0.0602 (18)	0.0910 (19)	0.0606 (16)	0.0134 (14)	0.0159 (17)	0.0214 (14)
C35	0.0494 (19)	0.116 (2)	0.088 (2)	0.0143 (14)	0.0145 (19)	0.0334 (19)
C37	0.070 (2)	0.120 (3)	0.077 (2)	0.0098 (17)	-0.0135 (19)	-0.0230 (17)
C39	0.054 (2)	0.110 (2)	0.091 (3)	-0.0015 (16)	-0.0103 (18)	0.0124 (19)

---

### Résumé

Le cadre général de cette thèse est une étude expérimentale et théorique des hétérocycles azotés, plus particulièrement les triazoles, où on a étudié les propriétés électroniques et spectroscopiques de ces composés avec leurs caractéristiques photochimiques et photophysiques.

On s'est intéressé à la synthèse de nouveaux échafaudages fluorescents ainsi que la synthèse d'un nouveau composé base de Schiff (**DTE**), tous les composés sont caractérisés par RMN, IR, UV-Vis.

Nous avons par ailleurs réalisé une étude théorique par des calculs de chimie théoriques en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité dépendante (DFT) et indépendante du temps (TD-DFT), les calculs des propriétés électroniques tels que les indices de réactivité, le moment dipolaire, la polarisabilité et les fréquences de vibration qui sont en bon accord avec les données expérimentales, les calculs de la TD-DFT à simuler non seulement les bandes d'absorption d'un spectre de UV-vis mais également le spectre d'émission ou la fluorescence entre  $S_1 \rightarrow S_0$  pour trois composés qui sont attribués à la transition électronique entre HOMO et LUMO. Le composé (DTE) présente un niveau énergétique favorable au transfert de charge et à la qualité de « dye-sensitizer » et remplissent le critère principal de photosensitizer.

### Mots clés :

**Echafaudages fluorescents, base de Schiff, Triazole, DFT, TD-DFT, dye-sensitizer, fluorescence, UV-vis, diffraction des rayons X.**

## **Abstract**

The work presented in this thesis concerns the experimental and the theoretical study of nitrogenous heterocyclic, particularly triazole compounds, where the electronic and spectroscopic properties with photochemical and photophysical characteristics have been studied.

We are interested in the synthesis of new fluorescent scaffold and also of the synthesis of a new Schiff base compound **DTE**, The structure of all the compounds was determined by X-ray diffraction, IR, UV and fluorescence. The theoretical study deals with the calculations, mainly made by means of the functional theory of the density DFT, and time-dependent (TD-DFT), the calculations allowed to determine the electronic properties these methods showed their efficiency in the calculations of the molecular structures reactivity indices, the dipole moment, polarizability and vibration frequencies, the calculations of the TD-DFT are not to the simulated only the absorption bands of a UV-vis spectrum but also the emission spectrum or fluorescence properties between  $S_1 \rightarrow S_0$  of the three compounds that are assigned to the electronic transition between HOMO and LUMO. The **DTE** compound has a favourable energy level to the charge transfer and of the quality of «dye-sensitizer» and meets the primary endpoint of photosensitizer.

## **Keywords:**

**Fluorescent scaffold, Schiff base, Triazol, DFT, TD-DFT, Dye-sensitizer, fluorescence, UV-vis, X-ray diffraction**

## ملخص

الإطار العام لهذه الأطروحة يدرس الجانب التجريبي و النظري للحلقات الغير متجانسة النيتروجينية بالأخص مركبات التريزول حيث قمنا بدراسة الخصائص الالكترونية الضوئية و الكهروضوئية. دراستنا تخص بالأساس اصطناع مركبات جديدة لها خاصية ضوئية من جانب و من جانب آخر اصطناع مركب جديد من قواعد شيف ، في هذه الدراسة تم تحديد بنية المركبات بواسطة الأشعة السينية ،الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء وكذا الأشعة فوق بنفسجية. في الجانب النظري من هذا العمل كل الحسابات تعتمد أساسا على الكثافة الإلكترونية الوظيفية التي تسمح لنا بدراسة الخصائص الالكترونية للمركبات ، هذه النظرية أثبتت فاعليتها في حساب البنية الجزئية، عزم ثنائي القطب، وكذا الاهتزازات، أما عن الكثافة الإلكترونية الوظيفية المتعلقة بالزمن فهي تدرس الخصائص الضوئية سواء كان الامتصاص في طيف الأشعة فوق بنفسجية أو الانبعاث في ظاهرة الفلورة حيث يكون الانتقال من الحالة المثارة الأولى إلى الحالة الأساسية، وهذه الانتقالات تكون ناتجة عن المحط الذري الأخير المملوء بالالكترونات و أول محط ذري فارغ من الالكترونات. أما مركب DET المتكون أساسا من قواعد شيف، فالانتقالات الالكترونية في هذا المركب أثبتت فاعليته في نقل الشحنة وانه مركب فعال في الخلايا الكهروضوئية.

## الكلمات المفتاحية:

مركبات ضوئية، قاعدة شيف، التريزول ، الكثافة الإلكترونية الوظيفية المتعلقة و الغير متعلقة بالزمن، الخلايا الضوئية .



Cite this: DOI: 10.1039/c8nj04070b

# Click 1,2,3-triazole derived fluorescent scaffold by mesoionic carbene–nitrene cyclization: an experimental and theoretical study†

 Khadidja Bouchemella,<sup>ab</sup> Kévin Fauché,<sup>a</sup> Barkahem Anak,<sup>\*b</sup> Laurent Jouffret,<sup>a</sup> Mustapha Bencharif<sup>b</sup> and Federico Cisnetti<sup>id</sup> \*<sup>a</sup>

 Received 10th August 2018,  
Accepted 20th October 2018

DOI: 10.1039/c8nj04070b

rsc.li/njc

We describe a set of three fluorescent mesoionic benzo[4,5]imidazo-3-ide-[1,2-c]-2-alkyl-1,2,3-triazol-2-ium compounds obtained through a simple, concise and efficient synthetic sequence featuring a copper-catalyzed carbene–nitrene cyclization. The compounds were characterized by fluorescence spectroscopy highlighting promising photophysical properties in terms of quantum yields and Stokes shifts. Experimental properties were rationalized by a computational DFT and TD-DFT approach with excellent agreement with structural and spectroscopic data.

## 1. Introduction

There is currently a drive towards the development of small and highly efficient fluorescent organic molecules for various applications including (bio)chemical sensing and biological imaging.<sup>1–3</sup> From the photophysical and photochemical point of view, an ideal fluorophore should display a high fluorescence quantum yield, a high molar absorptivity at the excitation wavelength, an excellent photostability and a large (or even ‘mega’<sup>4</sup>) Stokes shift associated with low-energy emission. Moreover, the compound should be easily post-functionalizable and as small as possible in terms of chemical structure (especially if the fluorescent labeling of biological molecules is considered<sup>5</sup>), accessible through simple and modular synthetic pathways, and soluble in media of interest (often: aqueous). For biomedical applications, toxicity and pharmacokinetic behavior should also be considered. The widely used fluorescent probes (based on xanthene, cyanine, squaraine, BODIPY, coumarin, *etc.*) possess some limitations in one or more of these aspects.

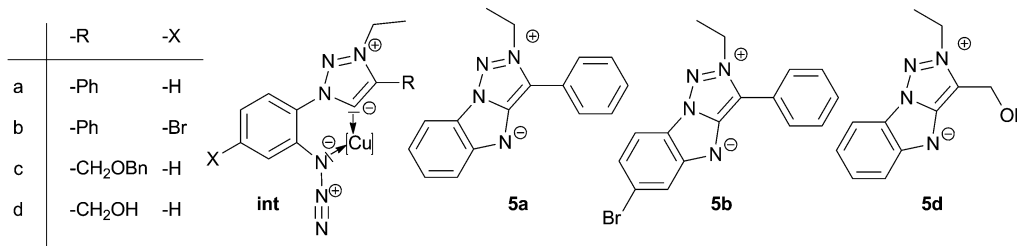
In a previous communication, some of us have reported nitrene–carbene cyclization as an original and efficient means to access nitrogen-rich heterocyclic scaffolds.<sup>6</sup> The reaction

required the presence of a precarbenic center in proximity to an aromatic azide group acting as a nitrene precursor. The cyclization conditions were inspired by a protocol for the synthesis of copper(i)-N-heterocyclic carbene complexes,<sup>7</sup> with the use of Cu<sup>I</sup> in substoichiometric amounts as a major difference. The intermediacy of the metal-carbene complex was demonstrated in the reaction.<sup>6</sup> Besides several examples dealing with precursors of classical NHC carbenes (imidazol-2-ylidenes), a single example was reported requiring the formation of a mesoionic carbene<sup>8</sup> accessed through the deprotonation of a 3-alkyl-1-(2-azidoaryl)-4-aryl triazolium salt (forming a copper complex of type **int**, Scheme 1). The latter afforded a rare scaffold – only described once in 1980 in a Russian language publication by Chuiguk *et al.*<sup>9</sup> – in rather inefficient conditions in their case. After the publication of the aforementioned work, while investigating improvements in the reaction with 1,2,3-triazolium salts as carbene precursors, we noticed that solutions of the cyclized compound displayed a bright blue fluorescence visible to the naked eye under UV irradiation. Interestingly, Messmer and Gelléri disclosed in 1967 in an isolated report the “intense blue fluorescence in solution” (without any spectroscopic detail) of a related 1,3-diphenyl[1,2,3]triazolo[1,5-*a*]-benzimidazole.<sup>10</sup> Triazole-derived compounds of various types (albeit with structures significantly different from our example) are currently actively considered as fluorescent scaffolds: triazapentalenes,<sup>11–17</sup> fused triazolium salts (triazolopyridiniums),<sup>18</sup> and triazoles bearing N2-substituents.<sup>19–21</sup> In some examples (triazapentalenes), the potential of very compact fluorophores for labelling and probe design has been highlighted.<sup>13,14</sup> Moreover, copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and other ‘click’ synthetic methods have proven their efficiency for the covalent grafting of fluorophores to biomolecules or other interesting targets and/or to

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France. E-mail: federico.cisnetti@uca.fr

<sup>b</sup> Laboratoire Chimie des Matériaux, Faculté des Sciences Exactes, Campus de Chaabat Ersas, Université des frères Mentouri-Constantine, Constantine, 25000, Algeria. E-mail: amel.anak@gmail.com

† Electronic supplementary information (ESI) available: Supplementary spectra, crystallographic details, xyz coordinates, computational analysis of IR spectra, and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of the new compounds are provided. CCDC 1856372. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c8nj04070b



Scheme 1 Structure of the target fluorescent compounds.

remove quenching by azide or alkyne groups in a so-called fluorogenic strategy.<sup>22–24</sup>

In this article, we will report the improved preparation of rare mesoionic benzo[4,5]imidazo-3-ide-[1,2-*c*]-2-alkyl-1,2,3-triazol-2-ium scaffolds. In addition to the previously reported example, two new compounds were synthesized (Scheme 1), illustrating the modularity and ease of chemical synthesis, and their interesting photophysical properties. A computational approach using DFT methods with global hybrid functional B3LYP will also be described herein in order to rationalize the experimental and structural properties of the series of compounds. TD-DFT functional theory calculations will be performed to reproduce the experimental absorption and emission properties.

## 2. Experimental

### 2.1 Computational chemistry

Structural, electronic and optical properties of compounds **5a**, **5b** and **5d** were studied in the framework of the density functional theory (DFT). The hybrid Becke's 3-parameter and Lee–Yang–Parr (B3LYP)<sup>25,26</sup> functional – one of the most popular density functional methods – with 6-31+G (d,p) basis set level was chosen.<sup>27</sup> All calculations were performed using the Gaussian 09 version E.01 suite of programs.<sup>28</sup> The absence of imaginary frequency modes for the optimized structures at the DFT level confirms a true minimum on the potential energy surface. Further analyses of electronic and optical properties were performed by calculations of both vertical and adiabatic ionization potentials and the calculation of the visible-UV absorption and emission spectra in the framework of time-dependent DFT (TD-DFT).<sup>29,30</sup>

### 2.2 General experimental details

NMR spectra were recorded in Fourier transform mode on a Bruker AVANCE 400 spectrometer (<sup>1</sup>H at 400 MHz, <sup>13</sup>C at 100 MHz), at 298 K. Data are reported as chemical shifts ( $\delta$ ) in ppm. Residual solvent signals were used as internal references (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C). NMR assignments were supported by multidimensional experiments when needed. Electrospray (positive mode) high-resolution mass spectra were recorded on a Thermo Scientific Q-exactive mass spectrometer (Orbitrap technology). IR spectra were recorded in the ATR Mode on a Shimadzu FTIR-8400S or a Perkin-Elmer Spectrum 65. Fluorescence spectra were recorded on a Cary Eclipse spectrophotometer with 5 nm emission and excitation slits. UV absorption spectra were recorded on a Cary 100 Scan UV spectrophotometer.

### 2.3 Syntheses

**2.3.1 1-(4-Bromo-2-nitrophenyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (1b).** 4-Bromo-2-fluoro-nitrobenzene (12 mmol, 2.64 g) was dissolved in 15 mL DMSO and NaN<sub>3</sub> was added (13.2 mmol, 858 mg). The dissolution of the latter solid was facilitated by ultrasound irradiation for a few minutes (in the meantime, a slight precipitate appeared). Then, the mixture was allowed to react under agitation for 45 min. <sup>1</sup>H NMR analysis of an aliquot of the reaction mixture indicated total conversion to 2-azido-4-bromo-nitrobenzene. After filtration through a celite plug phenylacetaldehyde (8 mmol, 961 mg) was added followed by DBU (0.8 mmol, 109  $\mu$ L). A color change to brown and an exothermal reaction were detected instantaneously. After 45 min of agitation, 120 mL of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and 75 mL of saturated aq. NH<sub>4</sub>Cl were added to the reaction mixture. The phases were separated and the aqueous phase was further extracted with 2  $\times$  60 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic phases were dried (MgSO<sub>4</sub>) and concentrated by rotary evaporation. A crystalline solid was obtained. <sup>1</sup>H NMR spectroscopic analysis indicated that it contained the desired products, excess 2-azido-4-bromo-nitrobenzene and DMSO. After addition of 15 mL of cold ethanol an off-white crystalline solid could be obtained by filtration. It was washed with *t*BuOMe and pentane. Concentration of the mother liquor yielded a further crop of the solid. Total mass 2.385 g, 86% yield.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.24 (d, 1H,  $J$  = 2.2 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.05 (s, 1H, H<sub>triazole</sub>), 7.95 (dd, 1H,  $J_1$  = 8.6 Hz,  $J_2$  = 2.2 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.90 (d, 2H,  $J$  = 7.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.59 (d, 1H,  $J$  = 8.6 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.48 (t, 2H,  $J$  = 7.1 Hz, H<sub>ar</sub>), 7.40 (t, 1H,  $J$  = 7.6 Hz, H<sub>ar</sub>). <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  147.2 (C<sub>q</sub>triazole), 144.3 (C<sub>q</sub>ar), 137.1 (CH<sub>ar</sub>), 129.7 (C<sub>q</sub>ar), 129.1 (CH<sub>ar</sub>), 128.7 (CH<sub>ar</sub>), 128.5 (CH<sub>ar</sub>), 128.2 (CH<sub>ar</sub>), 128.2 (C<sub>q</sub>ar), 125.4 (CH<sub>ar</sub>), 123.1 (C<sub>q</sub>ar), 122.6 (CH<sub>ar</sub>). ESI-HRMS: calcd for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> [M + H]<sup>+</sup> 344.9982, found: 344.9978. IR (neat):  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 1537, 1505, 1479, 1344, 1038, 991, 824.

**2.3.2 (1-(2-Nitrophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanol (1d).** 1-Fluoro-2-nitrobenzene (72.1 mmol, 10.17 g) and propargyl alcohol (108 mmol, 6.07 g) were dissolved in 200 mL DMSO/H<sub>2</sub>O 9:1. *L*-Proline (14.4 mmol, 1.66 g), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (18.0 mmol, 1.91 g), NaN<sub>3</sub> (86.6 mmol, 5.63 g), ascorbic acid (7.27 mmol, 1.28 g) and CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (3.6 mmol, 0.90 g) were added. After heating at 70 °C, the mixture was poured into a water/ice mixture ( $\approx$  300 mL). An impurity (probably: an azide–nitro cycloadduct, see discussion) was removed by extracting the aqueous phase with *t*BuOMe. The crude product was obtained after extraction with 7  $\times$  250 mL AcOEt, drying on MgSO<sub>4</sub> and condensation



under reduced pressure. The product was purified by recrystallization in AcOEt (6.917 g, yield: 44%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.09 (dd, 1H,  $J_1 = 8.3$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.81 (td, 1H,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.72 (td, 1H,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.64 (dd, 1H,  $J_1 = 7.8$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{MeOD-d}_4$ ):  $\delta$  149.8 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 135.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 56.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  221.0669, found: 221.0666. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1530, 1350, 1030, 1013, 853.

**2.3.3 1-(4-Bromo-2-aminophenyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (2b).** The nitro compound **1b** (7.04 mmol, 2.431 g) was suspended in 5 mL of *n*-butanol.  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (0.0722 mmol, 25.5 mg) and  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (13 mmol, 0.61 mL) were added and the mixture was refluxed. The solubilization of the reactants was observed and the product precipitated over time. After 2 h, completion of the reaction was confirmed by TLC (cyclohexane/AcOEt 8 : 2). The mixture was cooled to room temperature and the product was dissolved in 150 mL AcOEt. A slight precipitate was observed and removed by filtration through a celite plug. After condensation by rotary evaporation, the product was isolated as an off-white solid (2.141 g, yield 96%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.05 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.91 (d, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.48 (t, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.39 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.15 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.08 (d, 1H,  $J = 2.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.97 (dd, 1H,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 2.2$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.75 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147.7 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 142.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 121.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 120.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrN}_4^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  315.0240, found: 315.0232. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3453, 3362, 1614, 1501, 1481, 1236, 1044, 990.

**2.3.4 (1-(2-Aminophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanol (2d).** The nitro compound **1d** (19.8 mmol, 4.358 g) was dissolved in 50 mL of methanol. Pellets of activated charcoal were added. The solution was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  nylon membrane and introduced in a tube connected to a Thales Nano H-Cube mini plus apparatus. Reduction conditions: 10% Pd/C cartridge,  $T = 55$  °C,  $\text{H}_2$ : ON, recycling mode. After 9 h (IR survey), the solution was condensed under reduced pressure. Isolated mass: 3.505 g, yield: 93%.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  8.26 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.24–7.18 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.93 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.69 (t, 1H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.39 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 5.25 (t, 1H,  $J = 5.4$  Hz, OH), 4.61 (d, 2H,  $J = 5.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{MeOD-d}_4$ ):  $\delta$  149.2 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 143.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 118.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 118.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 56.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  191.0927, found: 191.0927. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3360, 1622, 1508, 1464, 1319, 1186, 1047.

**2.3.5 1-(4-Bromo-2-azidophenyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (3b).** **2b** (2.98 mmol, 938 mg) was suspended in 12 mL of MeCN and cooled to 0 °C. *tert*-Butyl nitrite (4.5 mmol, 0.46 mL) was added dropwise, followed by  $\text{TMSN}_3$  (3.6 mmol, 0.41 mL). The mixture was stirred and allowed to go back to room temperature for 3 h. Gas evolution was observed and the completion of the reaction was confirmed by TLC (cyclohexane/AcOEt 8 : 2). The product

was condensed *in vacuo* and purified by column chromatography (toluene/acetone 100 : 1). A light brown solid was obtained (671 mg, 66% yield).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.92 (d, 2H,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.72 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.51–7.46 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.39 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147.6 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 134.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 130.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 125.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 123.5 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 122.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_6^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  341.0145, found: 341.0141. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2112 (strong), 1499, 1481, 1300, 1229, 1042, 990, 818.

**2.3.6 (1-(2-Azidophenyl)-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methanol (3d).** **2d** (10.5 mmol, 2.00 g) was dissolved in 20 mL of 35% 4 : 1  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$  and cooled to 0 °C. A solution of  $\text{NaNO}_2$  (11.5 mmol, 796 mg) in 6 mL of water was added dropwise and the resulting mixture was stirred at 0 °C for 30 min. The latter solution was added dropwise to a solution of  $\text{NaN}_3$  (11.5 mmol, 750 mg) and  $\text{AcONa}$  (52.7 mmol, 4.319 g) in 20 mL of water at 0 °C. Gas evolution was observed. After stirring the mixture for 1 h at room temperature, the aqueous phase was extracted with  $3 \times 50$  mL AcOEt. The joint organic phases were washed with 50 mL of aqueous 1 M NaOH and  $2 \times 50$  mL of water, dried over  $\text{MgSO}_4$  and condensed under reduced pressure to afford 1.674 g of pure product (yield: 74%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  8.38 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.65–7.57 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.39 (t, 1H,  $J_1 = 7.3$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.31 (t, 1H,  $J = 5.6$  Hz, OH), 4.62 (d, 2H,  $J = 5.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{MeOD-d}_4$ ):  $\delta$  149.8 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 145.9 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 132.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 56.3 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{O}^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  217.0832, found: 218.0838. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2135, 2102, 1506, 1302, 1236, 1072, 1051.

**2.3.7 1-(2-Azidophenyl)-4-((benzyloxy)methyl)-1H-1,2,3-triazole (3c).** **3d** (2.31 mmol, 500 mg) was suspended in 5 mL toluene. Benzyl chloride (3.5 mmol, 0.4 mL),  $\text{NBu}_4\text{HSO}_4$  (0.299 mmol, 74.0 mg) and *tert*-amyl alcohol (0.4 mL) were successively added. NaOH (49.3 mmol, 1.97 g) was partially dissolved in 2 mL of water and added to the previous suspension. The resulting mixture was vigorously stirred at room temperature for 90 min.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and water were added (20 mL each). The phases were separated and the aqueous phase was extracted twice more. The joint organic phases were dried over  $\text{MgSO}_4$  and condensed under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$  100 : 1 to 10 : 1). Isolated mass: 549 mg, yield: 78%.

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  8.58 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.65 (t, 2H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.60 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.42–7.29 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.68 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.60 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (acetone- $\text{d}_6$ ):  $\delta$  145.6 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 139.5 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 131.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.6 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 72.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 64.1 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_6\text{O}^+$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$  307.1302, found: 307.1293. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2135, 2104, 1503, 1304, 1071, 1042.

**2.3.8 Alkylation procedure (4a–c).**  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (2.6 mmol, 0.32 mL) and diethyl ether (6 mL) were introduced in an oven-dried flask

under argon. Epichlorohydrin (2.1 mmol, 0.16 mL) was added dropwise and the reaction mixture was refluxed for 1 h, then stirred for 2.5 h at room temperature during which  $[\text{OEt}_3](\text{BF}_4)$  deposited as a white solid. The solvent was removed with a syringe and the solid was washed with diethyl ether (6 mL), which was eliminated similarly. The resulting white solid was dissolved in 6 mL of anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 1,2,3-Triazole **3a-c** (1.00 mmol) was dissolved in 6 mL of anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and added dropwise to the Meerwein salt's solution. The mixture was stirred overnight then quenched with 3 mL of absolute ethanol and evaporated. The crude product was triturated with AcOEt to obtain the pure 1,2,3-triazolium salt.

For **4a**, see our previous communication.<sup>6</sup>

**2.3.9 1-(2-Azido-4-bromophenyl)-3-ethyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium tetrafluoroborate (4b).** Triturated with  $\text{Et}_2\text{O}$ . Yield: quant.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.54 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.88 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.70–7.57 (m, 5H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52 (d, 1H,  $J = 2.0$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.44 (dd, 1H,  $J_1 = 8.6$  Hz,  $J_2 = 2.0$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.66 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  142.8 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 131.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 130.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 124.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 122.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 47.9 ( $\text{CH}_2$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_6^+ [\text{M}]^+$  369.0458, found: 369.0461. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2126, 1709, 1591, 1489, 1452, 1431, 1308, 1190, 1055 (very strong).

**2.3.10 1-(2-Azidophenyl)-4-((benzyloxy)methyl)-3-ethyl-1H-1,2,3-triazol-3-ium tetrafluoroborate (4c).** Yield: 80%.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.59 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{triazole}}$ ), 7.77 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.67 (t, 1H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.41–7.33 (m, 7H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.92 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.70–4.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{N}$ ), 1.69 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  140.4 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 136.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 133.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 131.3 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 128.7 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.0 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 119.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 74.0 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 59.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 48.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 13.7 ( $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}^+ [\text{M}]^+$  335.1615, found: 335.1620. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2137, 1501, 1304, 1055 (very strong).

**2.3.11 Cyclization procedure (5a-c).** Triazolium **4** (1.00 mmol) was dissolved in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  1 : 1 (previously neutralized with  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ).  $\text{NET}_4\text{Cl}$  (90% w, 193.3 mg, 1.05 mmol),  $\text{Ag}_2\text{O}$  (127 mg, 0.548 mmol) and  $\text{CuCl}$  (10.4 mg, 0.105 mmol) were added. The reaction mixture was stirred at 30 °C for 3 days in the dark. A slight gaseous evolution was apparent in the early stages of the reaction. The mixture was filtered through celite and condensed under reduced pressure to give the pure compound.

For **5a**, yield: 94%. See our previous communication for characterization.<sup>6</sup>

**2.3.12 (5b).** Yield: 92%.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.08 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.97 (d, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.90 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.62 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.52 (t, 1H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31 (d, 1H,  $J = 8.6$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.81 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  150.6 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 147.0 ( $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 129.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 128.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 125.5 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 122.2 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 121.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.3 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 119.2 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 118.1 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 112.8

( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2$ ), 15.2 ( $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{BrN}_4^+ [\text{M} + \text{H}]^+$  341.0396, found: 341.0401. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1543, 1427, 1397, 1223, 905, 762.

**2.3.13 (5c).** Reaction time: 2 days. The crude product was purified by column chromatography to remove a trace of unreacted starting material ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  95 : 5). Yield: 88%.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.17 (bs, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.79 (bs, 1H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.50 (d, 1H,  $J = 6.4$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.31–7.22 (m, 6H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 5.04 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.71 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.58 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  145.9 (bs,  $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 136.6, 127.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 127.5 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 126.4 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 119.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 117.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 114.4 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 111.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 72.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 58.8 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 14.9 ( $\text{CH}_3$ ), (2 Cq signals missing). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}^+ [\text{M} + \text{H}]^+$  307.1553, found: 307.1560. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1591, 1445, 1346, 1225, 1065, 909 (very strong).

**2.3.14 Debonylation of 5c.** **5c** (121 mg, 0.395 mmol), Pd/C (10% Pd, 66 mg) and AcOH (0.17 mL) were added to  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (17 mL). The mixture was stirred at room temperature under 4 bar  $\text{H}_2$  for 3 days. Then, it was filtered through celite, and the celite was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and methanol. The solvents were evaporated and the product was obtained as a light yellow solid (quant.).

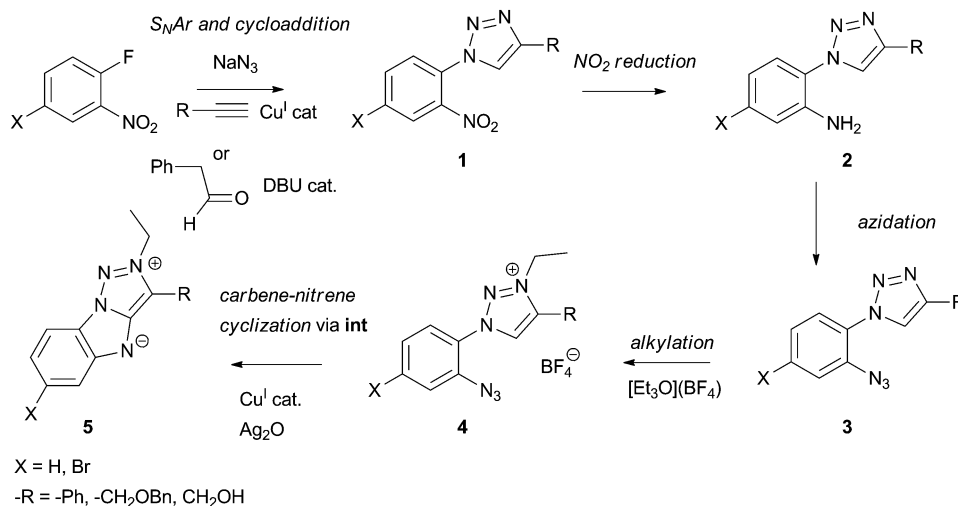
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.20 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76 (d, 1H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.63 (t, 1H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.40 (t, 1H,  $J = 7.8$  Hz,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.97 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.74 (q, 2H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.61 (t, 3H,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  140.8 (bs,  $\text{C}_{\text{qtriazole}}$ ), 128.1 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 121.9 (bs,  $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 121.2 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 120.0 ( $\text{C}_{\text{qar}}$ ), 115.8 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 112.9 ( $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 51.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 14.8 ( $\text{CH}_3$ ) (two Cq signals missing). ESI-HRMS: calcd for  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}^+ [\text{M} + \text{H}]^+$  217.1084, found: 217.1092. IR (neat):  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3232, 2934, 1646, 1456, 1385, 1246, 1039, 763.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Synthesis

Scheme 2 details the general principle of the syntheses described in this article.

The first synthetic step is the construction of the 1,2,3-triazole ring. To this end, in our previous communication, an organo-catalyzed azide-enolate cycloaddition was used,<sup>31</sup> starting from 1-azido-2-nitrobenzene. In order to avoid the isolation of potentially hazardous<sup>32</sup> low molecular weight azides, the synthetic procedure was modified in order to perform the two steps –  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  substitution of fluorine by azide and cycloaddition – in one-pot conditions. Triazoles **1a** and **1b** were obtained in very good yield and high purity after simple recrystallization by this method. Alternatively, triazoles **1a** and **1d** could be obtained by a one-pot synthetic  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}-\text{CuAAC}$  procedure inspired by the conditions reported by Dururgkar *et al.* in moderate to good yield.<sup>33</sup> The use of CuAAC allows the variation of the substituent at position 4 of the triazole ring. In particular, aliphatic substituents could be grafted thanks to the use of propargyl alcohol. It is noteworthy that the synthesis of the brominated compound **1b** failed in the  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}-\text{CuAAC}$  protocol, yielding an



Scheme 2 General synthetic strategy.

azide-nitro cycloadduct<sup>34</sup> instead (this undesired reaction could also possibly be the reason for the limited yields of **1a** and **1d**).

The second synthetic step (nitro reduction) could be performed classically by hydrogenation to obtain 1-(2-aminophenyl)-1,2,3-triazoles **2a** and **2d**. However, **2b** could not be obtained by this protocol, due to a total protodebromination observed during the hydrogenation reaction (reduction of **1b** yielded quantitatively **2a**). An alternative nitro reduction protocol<sup>35</sup> using hydrazine as the reductant and nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as the catalyst (the latter being generated *in situ* by the decomposition of Fe(acac)<sub>3</sub>) afforded the desired aniline **2b**.

Azidation of the compound **2d** could be performed straightforwardly *via* a classical diazotation (NaNO<sub>2</sub>/aqueous HCl) followed by formal displacement by the azide ion in a buffered medium. However, **3a** could not be obtained through this procedure due to the very poor solubility of the starting material in aqueous or alcoholic media. Alternative methods with isoamyl nitrite in an acetic acid/sulfuric acid mixture<sup>36</sup> for **3a**,<sup>6</sup> or with TMSN<sub>3</sub> and *tert*-butyl nitrite<sup>37</sup> for **3b** afforded the azide compounds with good yields after chromatographic purification.

The fourth step is the alkylation of the 1,2,3-triazole ring. Preliminary tests showed that only partial conversions could be obtained with alkyl halides even at high temperatures. Hence, we chose to use Meerwein's salt [Et<sub>3</sub>O](BF<sub>4</sub>) instead as a strong alkylating agent. Due to its high instability and safety concerns, a one-pot two step protocol was used, with the preparation of triethyloxonium tetrafluoroborate<sup>38</sup> as the first step, followed by the addition of the required triazole. The procedure afforded the desired alkylated triazoles as tetrafluoroborate salts in good yields and excellent purities after a simple trituration. Compound **4d** could not be obtained directly through this method. The alcohol moiety was protected by a benzyl group with a phase transfer catalysis procedure.<sup>39</sup> The benzylated product **3c** could then be alkylated.

The cyclization reaction could be performed in an improved procedure as compared to our previous communication.<sup>6</sup> Indeed, while *N*-(2-azidophenyl)-imidazolium salts could undergo

carbene-nitrene cyclization with 1 eq. NH<sub>3</sub> and 10 mol% Cu<sup>I</sup> in short durations at room temperature, 1,2,3-triazolium salts required drastic conditions. This was rationalized by considering that the formation of a copper-carbene complex is required albeit the reaction was performed in an only slightly basic medium: triazolium salts display higher pK<sub>a</sub> values as compared to imidazolium salts.<sup>40,41</sup> However, Ag-NHC could be produced and isolated, then reacted with copper(i), demonstrating the efficiency of the cyclization process also in the case of triazolium salts. As an improvement to the latter method, a one-pot procedure was devised with triazolium salts **4a-c** smoothly reacting in the presence of one equivalent of silver(i) oxide, NEt<sub>4</sub>Cl and 10 mol% of CuCl without accumulation of the silver-NHC species. The procedure did not require any experimental precautions (ordinary atmosphere and no need of anhydrous solvents). The corresponding cyclic zwitterionic products were obtained in good yields. For **5d**, the alcohol moiety can be recovered through hydrolysis of **5c**.

### 3.2 Experimental and computational structural data

Monocrystals of **5a** were obtained by slow evaporation of a solution of the compound in acetone. The experimental structure of **5a** was obtained by X-ray crystallography (see ESI† for details). Bond lengths and angles will be described hereafter and are reported in Table 1. The optimized structures (DFT levels by B3LYP functional density in gas phase) of the series of **5a**, **5b** and **5d** with atom numbering are shown in Fig. 1. The selected calculated geometric parameters of the compounds in the ground state are shown in Table 1. The calculated values of **5a** are in good agreement with the experimental results, so that the mean relative error of the calculated bond lengths and angles were 0.003 and 0.005, respectively. The calculated geometric parameters obtained from the modeling of the compounds **5b** and **5d** show a good agreement with the experimental and calculated parameters of the **5a** molecule (Table 1). The calculated bond angles for the three compounds are almost similar to each other and also to the experimental values of the **5a**

**Table 1** Calculated bond lengths (Å) and angles (°) at the B3LYP level for **5a**, **5b** and **5d**. Experimental data for **5a** obtained by X-ray crystallography

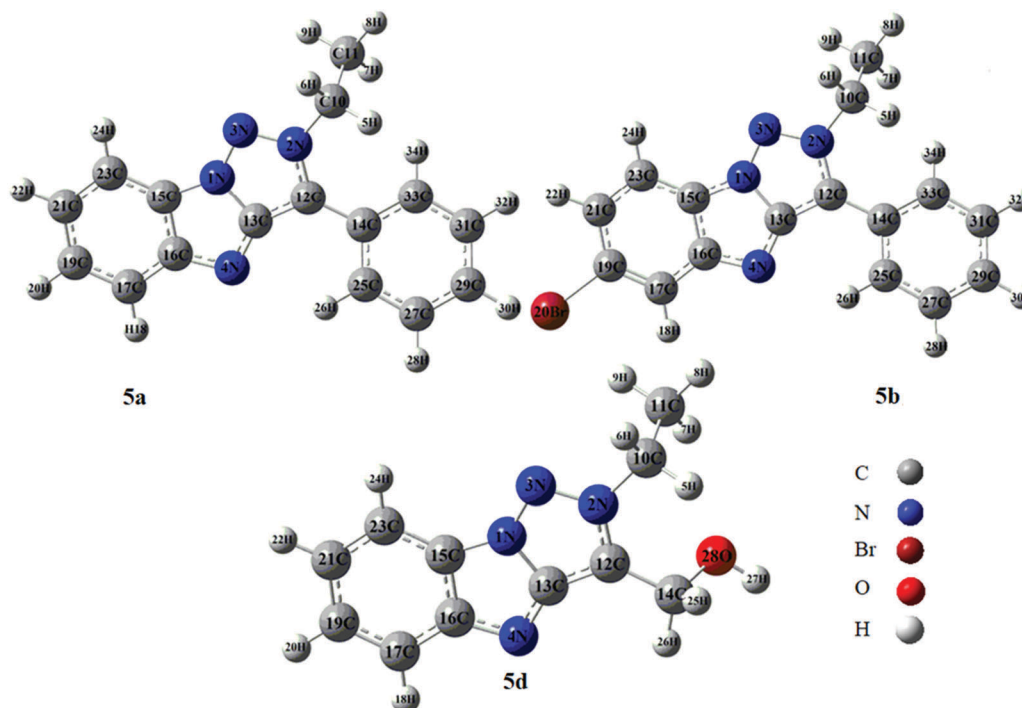
	<b>5a</b>		<b>5b</b>	<b>5d</b>
	Exp.	Cal.	Cal.	Cal.
<b>Bond lengths (Å)</b>				
N1–N3	1.337	1.338	1.338	1.340
N1–C15	1.386	1.382	1.382	1.383
N3–N2	1.342	1.342	1.343	1.338
N2–C10	1.471	1.470	1.470	1.469
N4–C13	1.337	1.332	1.333	1.331
N4–C16	1.384	1.380	1.380	1.380
C12–C14	1.459	1.463	1.463	1.487
C12–C13	1.408	1.415	1.414	1.405
C19–Br20	—	—	1.914	—
C14–O28	—	—	—	1.437
<b>Bond angles (°)</b>				
N1–N3–N2	101.82	102.30	102.27	102.17
C13–N4–C16	102.96	103.14	103.08	103.09
C12–N2–C10	130.08	129.34	129.34	127.58
N2–C10–C11	111.70	112.75	112.74	112.44
N2–C12–C14	127.70	128.23	128.25	125.37
C12–C14–O28	—	—	—	109.66
<b>Dihedral angles (°)</b>				
C13–C12–C14–C25	−28.03	−27.36	−27.61	—
C13–C12–C14–C33	150.34	150.17	149.99	—
N2–C12–C14–C33	−32.96	−31.57	−31.87	—
N2–C12–C14–C25	148.68	150.90	150.52	—

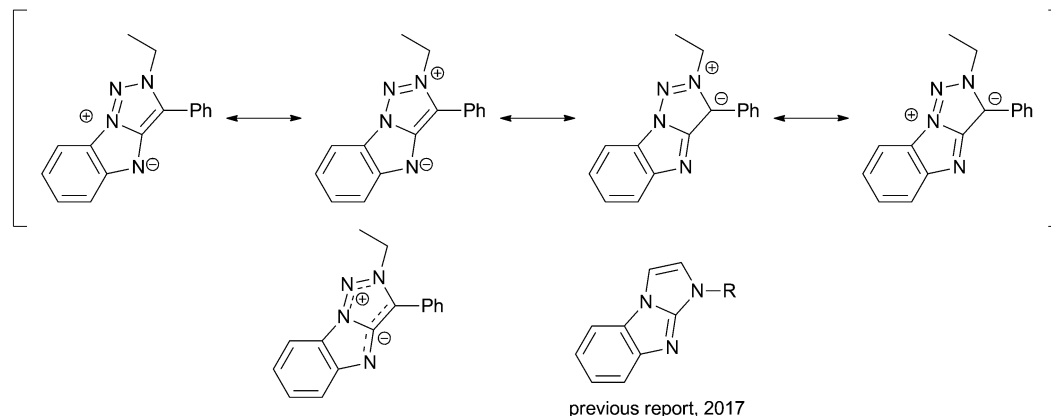
compound with slight deviations within 0.01°–2.88°. The calculated dihedral angle C13–C12–C14–C25 (−27.36°) between the triazole and phenyl rings for **5a** is similar to the experimental value (−28.03°) and the calculated value for the same angle is −27.61° for **5b**.

Interestingly, in comparison to the geometry of a standard 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole ring<sup>42</sup> the C12–C13 bond is significantly longer indicating that it has lost the double bond character and the N–N bonds are of equal length. Indeed, the experimental and theoretical values of bond length of the C12–C13 bond in the compound **5a** are 1.408 Å and 1.415 Å, respectively. The calculated values of the same bond are 1.414 Å and 1.405 Å for **5b** and **5d**, respectively. The shortest C–N bond is the newly formed N4–C13 bond. In our previous report describing the carbene–nitrene cyclization with imidazol-2-ylidene N-heterocyclic carbenes, a neutral form could be written with an exocyclic double bond<sup>6</sup>  $d_{N=C} = 1.32$  Å. In the case of **5a**, **5b**, and **5d**, the structure could be described by a combination of zwitterionic resonance forms highlighting the delocalization of negative and positive charges between N4 and C12, and N1 and N3, respectively and showing a partial double bond character for N4–C13 (Scheme 3).

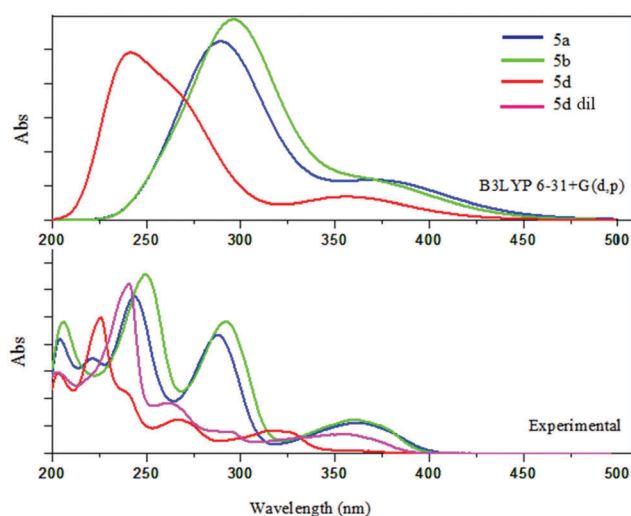
### 3.3 Spectral characterizations

**3.3.1 Electronic spectra.** The experimental and simulated spectra at the TD-DFT/B3LYP level in MeOH solution are shown in Fig. 2 and the data are summarized in Table 2. For **5a**, the three absorption bands that were calculated in the ultraviolet region are in good agreement with the experimental data. A strong (oscillator strength  $f = 0.5153$ ) absorption band was predicted at 289 nm and observed experimentally at 285 nm, corresponding to the electronic transition HOMO−1 → LUMO (Fig. 3). Additionally, the low-energy absorption band observed at 359 nm shows a nice correlation with the 375 nm maximum wavelength as predicted from calculations. Analysis of the orbitals

**Fig. 1** Optimized structures of **5a**, **5b** and **5d**.



**Scheme 3** Tentative representation of electron delocalization by resonance forms and comparison with the previously reported product of the cyclization between a nitrene and an imidazol-2-ylidene.



**Fig. 2** Experimental and simulated electronic absorption spectra of **5a**, **5b**, and **5d** at  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$  and diluted **5d** at  $5 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$  (intensity multiplied by 2 for the sake of comparison).

indicates that it is a HOMO  $\rightarrow$  LUMO  $\pi$ - $\pi^*$  transition. For **5b**, the experimental electron absorption spectrum shows absorption bands at 360 nm (Band I), 292 nm (Band II) and 251 nm (Band III). These were theoretically obtained at 369 nm, 267 nm and 251 nm, respectively and were assigned to  $\pi$ - $\pi^*$  transitions, originating respectively from HOMO, HOMO-1 and HOMO-2 to LUMO.

In contrast with **5a** and **5b**, the experimental spectrum of **5d** proved to be concentration dependent (ESI $^\dagger$  for details). High dilution UV-vis data match well with computational results. The rationale for this concentration dependence is currently unknown. For **5d** in diluted solution, a few important absorption bands observed experimentally are 355, 261 and 226 nm which were calculated at 356, 265 and 237 nm for Band I, Band II and Band III, respectively. The calculations were also able to reproduce the band intensities as the oscillator strength trends closely matched the absorbance trends for each compound at a given concentration. The set of three bands obtained theoretically were attributed to HOMO  $\rightarrow$  LUMO/LUMO+1/LUMO+4  $\pi$ - $\pi^*$  transitions.

**Table 2** The spin allowed singlet-singlet electronic transition calculated with the TD-DFT method and the assignments to the experimental absorption bands for **5a**, **5b** and **5d**

	$\lambda$ (nm) cal/exp	$f/A_{\text{exp}}(\lambda_{\text{max}})$	$E$ (eV)	Major contribution	Contribution (coeff. %)
<b>5a</b>					
Band I	375/359	0.1362/0.570	3.2996	HOMO $\rightarrow$ LUMO	97.68
Band II	289/285	0.5153/2.184	4.2833	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	82.74
Band III	255/240	0.0179/2.881	4.8552	HOMO-3 $\rightarrow$ LUMO	61.39
<b>5b</b>					
Band I	369/360	0.1311/0.625	3.3549	HOMO $\rightarrow$ LUMO	97.55
Band II	297/292	0.6223/2.422	4.1721	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO	74.43
Band III	264/251	0.2029/3.282	4.6910	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	91.80
<b>5d</b>					
Band I	356/324 <sup>a</sup> ; 355 <sup>b</sup>	0.0824/0.301 <sup>a</sup> 0.152 <sup>b</sup>	3.4736	HOMO $\rightarrow$ LUMO	97.68
Band II	265/268 <sup>a</sup> ; 261 <sup>b</sup>	0.3505/0.622 <sup>a</sup> 0.400 <sup>b</sup>	4.6661	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1	72.32
Band III	237/226 <sup>a</sup> ; 240 <sup>b</sup>	0.4477/2.009 <sup>a</sup> 1.333 <sup>b</sup>	5.2196	HOMO $\rightarrow$ LUMO+4	33.54

<sup>a</sup> Concentrated solution:  $10^{-4}$  mol L $^{-1}$ . <sup>b</sup> Diluted solution  $5 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ .

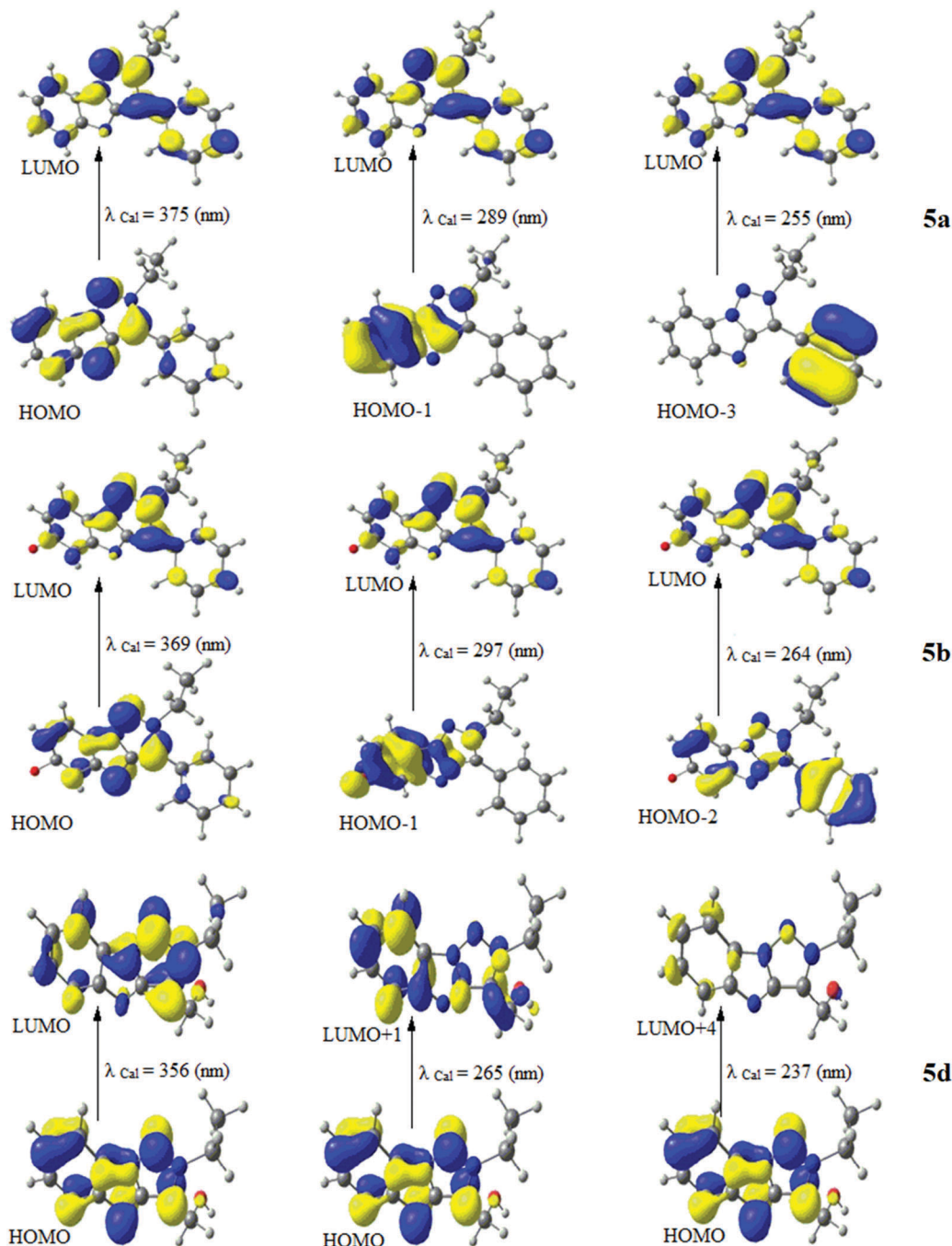


Fig. 3 Isodensity plots of the molecular orbitals of **5a**, **5b** and **5d** implied in electronic transitions.

**3.3.2 Fluorescence spectra.** Experimental fluorescence emission and excitation spectra recorded in methanol are shown in Fig. 4, for the lowest-energy excitation band (see ESI† for excitation and emission data for higher energy excitations). Whatever the excitation band an intense and broad blue emission was observed, with subtle color differences depending on the nature of the compound visible to the naked eye. Stokes shifts were in the range of 93 to 125 nm (see Table 3 for details). Quantum yields were determined by using quinine sulfate as a standard.<sup>43,44</sup> **5a** and **5b** display similar quantum yields in

the 25% range. For **5d**, the quantum yield could not be determined with the same accuracy but, from the calculated UV-visible spectra registered at lower concentration and UV-visible spectra, it was estimated to be quite similar to that of the other compounds.

The fluorescence spectra of compounds **5a**, **5b** and **5d** were calculated in methanol. Excitation bands may be assigned to the  $\pi$ - $\pi^*$  S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> (HOMO → LUMO) transition (Fig. 5 and Table 4). For the series of three compounds a broad intense blue emission band was reproduced by our computations for

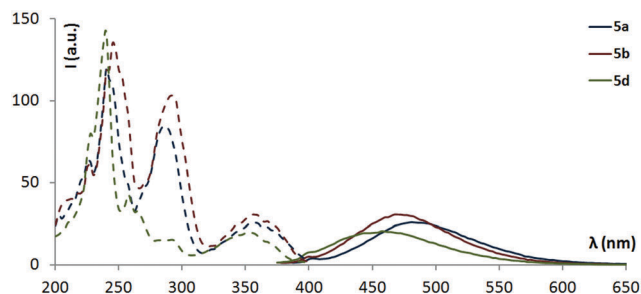


Fig. 4 Experimental fluorescence spectra of the **5a**, **5b** and **5d** compounds in methanol solution. Excitation spectra (dashed) recorded for maximum emission wavelengths. Emission spectra (plain) recorded for maximum excitation wavelengths (Table 3) Concentration:  $5 \times 10^{-7}$  mol L $^{-1}$ .

Table 3 Experimental fluorescence data for **5a**, **5b** and **5d** in methanol including quantum yield determined using quinine sulfate as a standard

Compounds	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	Stokes shift (nm)	$\Phi$ (%)
<b>5a</b>	358	483	125	25
<b>5b</b>	355	470	115	26
<b>5d</b>	355	448	93	$\cong 20$

the lowest energy excitation. Theoretical results were also able to reproduce the hierarchy between emission wavelengths:  $\lambda_{\text{em}}(\mathbf{5a}) > \lambda_{\text{em}}(\mathbf{5b}) > \lambda_{\text{em}}(\mathbf{5d})$ . For higher energy excitations, the discrepancy between experimental and computational data could be easily rationalized by considering that very efficient non-radiative processes convert high energy excited states into S1, which is amenable to radiative decay under the same conditions as direct excitation.

Table 4 Calculated excitation and emission wavelength  $\lambda$  (nm), and oscillatory strength ( $f$ ) for **5a**, **5b** and **5d** in methanol

Compounds	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm) cal.	$\lambda_{\text{em}}$ (nm) cal.	Strength ( $f$ )
<b>5a</b>	255	446	0.1995
	289	435	0.3068
	375	503	0.1870
<b>5b</b>	264	424	0.3120
	297	424	0.3119
	369	485	0.2287
<b>5d</b>	237	380	0.1343
	265	392	0.1240
	356	465	0.0945

## 4. Conclusions

In this paper, we have reported three benzo[4,5]imidazo-3-ide-[1,2-*c*]-2-alkyl-1,2,3-triazol-2-ium fluorescent compounds. One of the compounds was characterized by X-ray diffraction and the complete set was optimized by DFT showing excellent consistency and agreement with experimental structural data. The theoretical study of the set of compounds in terms of structural parameters, IR spectra, UV-visible absorption and fluorescence spectra gives values in excellent agreement with the experimental data and provides rationalization of the UV-vis absorption and fluorescence properties, which arise essentially from the newly formed mesoionic heterocycle. In future studies computational chemistry could be used in a predictive fashion regarding photophysical properties. The conciseness and efficiency of the syntheses relying on modular 'click' synthetic steps associated with photophysical results showing the tunability of fluorescence properties by synthetic means advocates use of this approach for the preparation

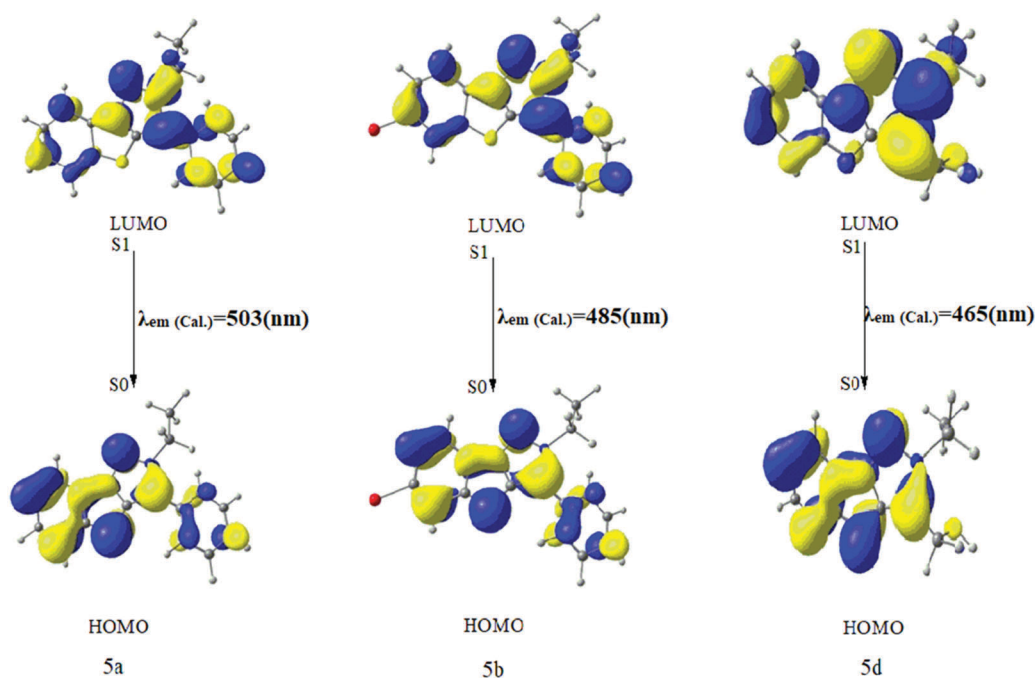


Fig. 5 Difference density for S1–S0, for the emission of **5a**, **5b** and **5d** compounds by the TD-DFT method. See also ESI.†

of tailor-made fluorescent compounds. Moreover, accessible reactive sites in our compounds hint at post-functionalization opportunities.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

The participation of Leslie Bitard, Déborah Cardoso and Sabine Boucheret (undergraduate students) is acknowledged. The authors thank the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the Algerian Directorate General for Scientific Research and Technological Development and the French Ministry of Higher Education, Research and Innovation for support of this work.

## References

- M. D. Heagy, in *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*, ed. B. Wang and E. V. Anslyn., 2011, pp. 253–273.
- T. Ueno and T. Nagano, *Nat. Methods*, 2011, **8**, 642–645.
- H. Kobayashi, M. Ogawa, R. Alford, P. L. Choyke and Y. Urano, *Chem. Rev.*, 2009, **110**, 2620–2640.
- A. Martin, C. Long, R. J. Forster and T. E. Keyes, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 5617.
- M. Sameiro and T. Gonçalves, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 190–212.
- K. Fauché, L. Nauton, L. Jouffret, F. Cisnetti and A. Gautier, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 2402–2405.
- C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier and F. Cisnetti, *Organometallics*, 2013, **32**, 4279–4283.
- D. Schweinfurth, L. Hettmanczyk, L. Suntrup and B. Sarkar, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2017, **643**, 554–584.
- V. A. Chuiguk and A. G. Maidannik, *Khim. Geterocikl. Soedin.*, 1980, 1695–1696.
- A. Messmer and A. Gelléri, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1967, **6**, 261–262.
- A. Mera, M. Ito, A. Nakayama and K. Namba, *Chem. Lett.*, 2017, **46**, 539–542.
- K. Namba, A. Mera, A. Osawa, E. Sakuda, N. Kitamura and K. Tanino, *Org. Lett.*, 2012, **14**, 5554–5557.
- T. Hayashi, A. Osawa, T. Watanabe, Y. Murata, A. Nakayama and K. Namba, *Tetrahedron Lett.*, 2017, **58**, 1961–1964.
- J. Sawada, A. Osawa, T. Takeuchi, M. Kaneda, S. Oishi, N. Fujii, A. Asai, K. Tanino and K. Namba, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2016, **26**, 5765–5769.
- K. Namba, A. Osawa, A. Nakayama, A. Mera, F. Tano, Y. Chuman, E. Sakuda, T. Taketsugu, K. Sakaguchi, N. Kitamura and K. Tanino, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1083–1093.
- R. Cai, D. Wang, Y. Chen, W. Yan, N. R. Geise, S. Sharma, H. Li, J. L. Petersen, M. Li and X. Shi, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 7303–7305.
- B. Verbelen and W. Dehaen, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 6412–6415.
- X. Su, M. D. Liptak and I. Aprahamian, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4160–4162.
- Y. Liu, W. Yan, Y. Chen, J. L. Petersen and X. Shi, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 5389–5392.
- Y. Zhang, X. Ye, J. L. Petersen, M. Li and X. Shi, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 3664–3669.
- Y. C. Zhang, R. Jin, L. Y. Li, Z. Chen and L. M. Fu, *Molecules*, 2017, **22**, 1380.
- C. Le Droumaguet, C. Wang and Q. Wang, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 1233–1239.
- V. Hong, S. I. Presolski, C. Ma and M. G. Finn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 9879–9883.
- J. E. Moses and A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1249–1262.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 11623–11627.
- P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213–222.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- G. Scalmani, M. J. Frisch, B. Mennucci, J. Tomasi, R. Cammi and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 094107.
- M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida and D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4439–4449.
- D. B. Ramachary, A. B. Shashank and S. Karthik, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 10420–10424.
- S. Bräse, C. Gil, K. Knepper and V. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5188–5240.
- K. A. Dururgkar, R. G. Gonnade and C. V. Ramana, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 3974–3979.
- P. B. Ghosh, B. Ternai and M. W. Whitehouse, *J. Med. Chem.*, 1972, **15**, 255–260.
- D. Cantillo, M. Baghbanzadeh and C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 10190–10193.
- H. Jian and J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5091–5103.
- K. Barral, A. D. Moorhouse and J. E. Moses, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 1809–1811.
- H. Meerwein, *Org. Synth.*, 1966, **46**, 113.