

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

PAIX-TRAVAI- PATRIE

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORIALE EN SCIENCES, TECHNOLOGIES ET
GEOSCIENCES

UNITES DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORIALE EN CHIMIE ET APPLICATIONS



REPUBLIC OF CAMEROON
PEACE-WORK-FATHERLAND

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE,
TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

DOCTORAL RESEARCH UNIT FOR
CHEMISTRY AND APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE

DEPARTMENT OF ORGANIC CHEMISTRY

LABORATOIRE DES SUBSTANCES NATURELLES ET DE SYNTHÈSE ORGA-
NIQUE APPLIQUEE

LABORATORY OF NATURAL PRODUCTS AND APPLIED ORGANIC SYNTHESIS

REACTION DE COUPLAGE DE L'ION DIAZONIUM DU 3-AMINO-5,6-DIMETHYL-1,2,4-TRIAZINE AVEC QUELQUES DERIVES DE 2-AMINOENZOTHIAZOLES

Mémoire présenté et soutenu publiquement en accomplissement partiel en
vue de l'obtention du Diplôme de Master de Chimie Organique

Par :

NGONO EBODE Rolande Diane Pétronille
MATRICULE : 19G2396

Licenciée en Chimie

Sous la Direction de
Dr TSEMEUGNE Joseph
Chargé de Cours



Année Académique : 2024-2025

DEDICACE

A mes parents

NGONO LEOCADIE

ET

FEU EBODE MARTIN

REMERCIEMENTS

Le présent travail réalisé au sein du Laboratoire de Substances Naturelles et de Synthèses Organiques Appliquées (LANAPOS) du Département de Chimie Organique de l'Université de Yaoundé I, n'a été rendu possible qu'avec la collaboration d'un grand nombre de personnes. Qu'elles trouvent ici l'expression de mes plus sincères remerciements pour leurs précieuses contributions.

Je pense plus particulièrement :

Au **Dr Joseph TSEMEUGNE**, pour m'avoir fait confiance en me proposant ce sujet et en m'initiant à la recherche avec patience. Je suis particulièrement reconnaissante pour la rigueur, la discipline, les multiples conseils et encouragements prodigués à mon endroit tout au long de ce travail.

Au **Pr Pierre MKOUNGA**, Chef du LANAPOS, pour m'avoir offert l'opportunité de rejoindre son équipe de recherche et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail.

Au **Pr Dieudonné Emmanuel PEGNYEMB**, Chef du Département de Chimie Organique de l'Université de Yaoundé I, pour le suivi académique des étudiants et son déploiement sans ménagement pour la bonne marche du Département.

Au **Pr Augustin Ephrem NKENGFAK**, Professeur émérite et fondateur de notre équipe de recherche. Pour la rigueur scientifique et le goût du travail bien fait qu'il a su implanter.

Au **Pr Dr Till OPATZ**, de l'Université de Mainz (Allemagne), pour l'enregistrement des spectres de RMN et de masse.

A tous les enseignants du Département de Chimie Organique de l'Université de Yaoundé I, pour leurs multiples conseils et encouragements et pour la formation reçue.

A tous les enseignants du LANAPOS pour la disponibilité constante et les conseils qu'ils m'ont toujours apportés mais aussi leurs attachements à la réussite de ce travail. Pour cela je pense notamment à : **Pr Carine MVOT AKAK**, **Pr Blandine OUAHOUE**, **Dr Valérie**

SIELINO, Dr Armelle TSAMO, Dr Maurice TSAFFACK, Dr Eric NONO et Dr Aristide MFIFEN.

Au **Dr Paul MBARGA** : vous avez toujours été disponible pour moi tout au long de la réalisation de ce travail.

Au projet **YaBiNaPA** pour les appareils et le matériel de laboratoire qu'il a mis à notre disposition pour faciliter la réalisation de ce mémoire.

A mes aînés de laboratoire : **Beauvarine KOCHELE, Martial LITCHANG, Clarisse LIBOMANE, Christelle TOUKAM, Prisca MAMBOU, Albert KOSMA, Boris KUATE et Rostand MEUPIAP**. Chacun à sa manière, vous m'avez toujours conseillé, guidé et encouragé tout au long de cette année académique.

A mes camarades de laboratoire : **Didier KOUGANOU, Accange MEKIAGE, Gladys JOUMESSI, Moubarack OUMAROU, Kevine NOBE, Varelle NZOGOUNG, Lesly KENFACK, Junior ASSOUMOU, Souméya MFANGAM, Armel TCHOYI, Elvine SOKOUDJOU, Larissa MBOGBA et Junior BOUMTJE**. Votre esprit de partage et votre sens de collaboration m'ont profondément marqué.

J'adresse ma profonde gratitude à toute ma famille et particulièrement à mes sœurs **Andréa NAMA, Armelle NGAH, Marina NAMA**, mes frères **Yannick EMBOLO, Patrick ATANGANA, Kévin NGONO**, à ma tata **Yolande ALIMA**. Vous avez été mon soutien et ma source de motivation durant mes études. Merci de m'avoir transmis les valeurs telles que le courage et la persévérance.

Je ne saurais terminer sans remercier mes amies proches : **Rosalie NNANGA, Emilie NGUETCHA, Chérifa NZINA et Stévenie MOFFO** pour les encouragements et les conseils dont elles m'ont apporté durant ce travail.

Que tous ceux qui ne sont pas individuellement cités ici et qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué, de près ou de loin, à la réalisation du présent travail, reçoivent l'expression de mes sincères remerciements.

SOMMAIRE

DEDICACE.....	I
REMERCIEMENTS	II
SOMMAIRE	IV
LISTE DES FIGURES.....	VI
LISTE D'ABREVIATIONS ET DE SYMBOLES.....	VIII
LISTE DES SCHEMAS.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
RESUME.....	XII
ABSTRACT	XIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE.....	4
I-LES TRIAZINES.....	5
I.1. Généralités	5
I.2. Quelques méthodes de synthèse des triazines	6
I.3. Quelques applications des triazines	8
II- LES BENZOTHIALES	11
II.1. Généralités.....	11
II.2. Méthodes de Synthèse des dérivés du 2-aminobenzothiazole.....	12
III- LES TRIAZENES	16
III-1-Généralités.....	16
III-2-Méthodes de Synthèse des triazènes	17
III-3- Applications des triazènes	18
III-LES COMPOSES AZOIQUES.....	19
III-1-Généralités.....	19
III-2-Méthodes de Synthèse des composés azoïques.....	19
III-3-Applications des composés azoïques	21
CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION	24
II.1. Préparation de l'ion diazonium.....	25

II.2. Couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazole	26
II.2.1. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-amino-6-méthoxybenzothiazole PL1	26
II.1.2. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-amino-6-éthoxybenzothiazole	36
II.1.3. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-amino-6-nitrobenzothiazole PL3	45
II.1.4. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-aminobenzothiazole PL4	56
II.1.5. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et 2-amino-5,6-diméthylbenzothiazole PL5	56
II.1.6. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM le 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine PL6	57
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE	66
III-1. Spectroscopie d'absorption Infra-Rouge (IR)	67
III-2. Spectroscopie d'absorption Ultra-violet (UV).....	67
III-3. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	67
III-4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	67
III-5. Réactifs et solvants	67
III-6. Préparation de l'ion diazonium	68
III-7. Réactions de couplages de l'ion diazonium avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazole	68
III-7-1. Synthèse de 5-((5',6'-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-méthoxybenzo[d]thiazol-2-amine	69
III-7-2. Synthèse de 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-éthoxybenzo[d]thiazol-2-amine	69
III-7-3. Synthèse de 3-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-nitrobenzo[d]thiazol-2(3H)-imine.....	70
III-7-4. Réaction de couplage entre EM et PL4	70
III-7-5. Réaction de couplage entre EM et PL5	71
III-7-6. Synthèse de 2-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3(2H)-imine	71
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	74

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Formes isomères de la triazine	5
Figure 2 : Types de triazènes.....	17
Figure 3: Médicaments anticancéreux à base de triazènes.....	19
Figure 4: Structure chimique d'un colorant azoïque	22
Figure 5: Structures possibles de RD1 (substitution).....	27
Figure 6: Structures possibles de RD1 (addition)	27
Figure 7: Spectre IR du composé RD1.....	28
Figure 8: Spectre UV-visible de RD1	29
Figure 9: Spectre RMN ^1H du composé RD1 dans le DMSO d_6 à 400 MHz	31
Figure 10 : Spectre HSQC du composé RD1	32
Figure 11: Spectre RMN ^{13}C du composé RD1 dans le DMSO- d_6 à 100MHz.....	33
Figure 12: Spectre HMBC du composé RD1	34
Figure 13: Spectre de masse du composé RD1	36
Figure 14: Structures possibles de RD2	37
Figure 15: Spectre IR du composé RD2.....	38
Figure 16: Spectre UV-visible du composé RD2.....	39
Figure 17: Spectre RMN ^1H du composé RD2 dans le DMSO- d_6 à 400MHz.....	40
Figure 18: Spectre HSQC du composé RD2	41
Figure 19: Spectre RMN ^{13}C du composé RD2 dans le DMSO- d_6 à 100MHz.....	42
Figure 20: Spectre HMBC du composé RD2.....	43
Figure 21: Corrélation HMBC, HSQC.....	43
Figure 22: Spectre de masse du composé RD2	45
Figure 23: Structures possibles de RD3	46
Figure 24: Spectre IR du composé RD3.....	47
Figure 25: Spectre UV-visible du composé RD3.....	48
Figure 26: Spectre RMN ^1H complet du composé RD3 dans le DMSO- d_6 à 400 Hz	49
Figure 27: Spectre RMN ^1H champ faible du composé RD3 dans le DMSO- d_6 à 400 Hz.....	50
Figure 28: Spectre HSQC du composé RD3	51
Figure 29: Spectre RMN ^{13}C du composé RD3	52

Figure 30: Corrélation COSY du composé RD3.....	52
Figure 31: Spectre COSY du composé RD3	53
Figure 32: Spectre HMBC du composé RD3.....	54
Figure 33: Corrélation COSY, HMBC, HSQC du composé RD3	54
Figure 34: Spectre de masse du composé RD3	56
Figure 35: Spectre UV-visible du composé RD6.....	58
Figure 36: Spectre IR du composé RD6.....	60
Figure 37: Spectre RMN ^1H du composé RD6 dans le DMSO- d_6 à 400MHz.....	61
Figure 38: Spectre HSQC du composé RD6.....	62
Figure 39: Spectre RMN ^{13}C du composé RD6 dans le DMSO- d_6 à 100MHz	63
Figure 40: Spectre HMBC du composé RD6.....	64
Figure 41: Spectre de masse du composé RD6	65

LISTE DES ABREVIATIONS, SYMBOLES ET ACRONYMES

AcOEt	:	Acétate d'éthyle
DMSO	:	DiMéthylSulfOxide
IR	:	Infra Rouge
UV	:	Ultra-Violet
RMN ¹H	:	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
ϵ	:	Coefficient d'extinction molaire
<i>s</i>	:	Singulet
<i>d</i>	:	Doublet
<i>dd</i>	:	Doublet dédoublé
MHz	:	Méga Hertz
mol	:	Mole
ppm	:	Partie Par Million
°C	:	Degré Celsius
CCM	:	Chromatographie sur Couche Mince
COSY	:	Correlation Spectroscopy
DMSO-<i>d</i>₆	:	DiMéthylSulfOxyde hexadeutééré
Hz	:	Hertz
HMBC	:	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HSQC	:	Heteronuclear Single Quantum Correlation
<i>J</i>	:	Constante de couplage
MeOH	:	Méthanol
RMN 2D	:	Résonance Magnétique Nucléaire à deux dimensions
RMN 1D	:	Résonance Magnétique Nucléaire à une dimension

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

δ : Déplacement chimique

Hex : Hexane

LISTE DES SCHEMAS

Schéma 1: Synthèse de la Benzoguanamine	6
Schéma 2: Synthèse de triazine à partir de l'isatine	7
Schéma 3: Synthèse des dérivés de 1,2,4-triazine à partir de (2,4-dinitrophenyl)hydrazine	7
Schéma 4: Synthèse de la triazine à partir de l'anisidine	7
Schéma 5: Synthèse des dérivés de 2-aminobenzothiazole par la méthode de Hofmann	12
Schéma 6: Synthèse des dérivés de 2-aminobenzothiazole à partir des dérivés d'aniline	13
Schéma 7: Synthèse d'un dérivé de 2-aminobenzothiazole à partir du 3-chloro4-fluoroaniline	13
Schéma 8: Synthèse des dérivés de 2-aminobenzothiazole à partir des dérivés de l'urée	13
Schéma 9: Synthèse des triazènes à partir du protoxyde d'azote, d'un amidure de Lithium et un organomagnésien	18
Schéma 10: Synthèse des triazènes à partir de l'aniline	18
Schéma 11: Equation de formation de l'ion diazonium	20
Schéma 12: Mécanisme de formation de l'ion diazonium	20
Schéma 13: Mécanisme de la réaction de copulation	21
Schéma 14: Réaction de diazotation de HL	25
Schéma 15: Mécanisme de la réaction de diazotation de HL	26
Schéma 16: Réaction de synthèse de RD1	26
Schéma 17: Réaction de synthèse de RD2	36
Schéma 18: Réaction de synthèse de RD3	45
Schéma 19: Réaction de synthèse de RD4	56
Schéma 20: Réaction de synthèse de RD5	57
Schéma 21: Réaction de synthèse de RD6	57
Schéma 22: Mécanisme de formation de RD6	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Quelques dérivés de triazines et leurs propriétés biologiques	9
Tableau II: Quelques dérivés de benzothiazole et leurs activités biologiques	14
Tableau III: Quelques benzothiazoles utilisés dans l'industrie agrochimique	16
Tableau IV: Activités biologiques de quelques composés azoïques	21
Tableau V: Données du spectre UV-visible du composé RD1	29
Tableau VI: Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C du composé RD1.....	34
Tableau VII: Données du spectre UV-visible du composé RD2	38
Tableau VIII: Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et HMBC du composé RD2	44
Tableau IX: Données du spectre UV-visible du composé RD3.....	47
Tableau X: Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et HMBC du composé RD3	55
Tableau XI: Données du spectre UV-visible du composé RD6.....	58
Tableau XII : Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et HMBC du composé RD6	64

RESUME

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire consiste en la synthèse de nouvelles molécules dérivées de la triazine et de quelques dérivés de 2-aminobenzothiazole s'inscrit dans la thématique de l'étude des matériaux organiques π -conjugués destinés aux applications photovoltaïques. Pour la mise en œuvre de notre contribution dans ce vaste champ en plein essor nous avons procédé dans un premier temps à la préparation de l'ion diazonium issu du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine indexé **EM**, puis à la copulation de ce dernier à divers dérivés de 2-aminobenzothiazole (**PL1 à PL5**) ainsi qu'au réactif de départ (**HL**), en vue d'obtenir des composés présentant des propriétés optoélectroniques à étudier à postériori. L'ion diazonium (**EM**) a été préparé en faisant réagir le 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine (**HL**) avec du nitrite de sodium en présence de l'acide sulfurique concentré, à une température comprise entre -5 et 0°C. En raison de l'instabilité et du caractère explosif de l'ion diazonium, celui-ci a été utilisé immédiatement *in situ* sans être isolé dans les réactions de couplage avec plusieurs dérivés de 2-aminobenzothiazole notamment : le 2-amino-6-méthoxybenzothiazole (**PL1**), le 2-amino-6-éthoxybenzothiazole (**PL2**), le 2-amino-6-nitrobenzothiazole (**PL3**), le 2-aminobenzothiazole (**PL4**) et le 2-amino-5,6-diméthylbenzothiazole (**PL5**). À l'issue de ces réactions, six produits de réaction ont été obtenus et indexés de **RD1 à RD6**. Parmi eux, quatre (**RD1, RD2, RD3 et RD6**) ont été entièrement caractérisés par des analyses physiques et spectroscopiques (IR, UV, spectrométrie de masse, RMN 1D et 2D). et repartis en quatre différentes classes comprenant **02 diazènes** : **RD1 et RD2**, correspondant respectivement au 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-méthoxybenzo[d]thiazol-2-amine et au 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-éthoxybenzo[d]thiazol-2-amine ; **01 triazène** : **RD3**, correspondant au 3-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-nitrobenzo[d]thiazol-2(3H)-imine ; **01 triazine** : **RD6**, correspondant à la 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)méthyl)-6-méthyl-1,2,4-triazin-3-amine. Les analyses spectroscopiques et spectrométriques des composés **RD4** et **RD5** sont en cours.

Mots-clés : Triazine, benzothiazole, triazène, couplage, composés azoïques.

ABSTRACT

The work carried out in the context of this thesis, which involves the synthesis of new molecules derived from triazine and some derivatives of 2-aminobenzothiazole, falls within the theme of studying π -conjugated organic materials intended for photovoltaic applications. For the implementation of our contribution in this vast and rapidly growing field, we first proceeded with the preparation of the diazonium ion derived from 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazine indexed EM, followed by its coupling with various derivatives of 2-aminobenzothiazole (**PL1 to PL5**) as well as the starting reagent (**HL**), with the aim of obtaining compounds exhibiting optoelectronic properties to be studied later. The diazonium ion (**EM**) was prepared by reacting 3-amino-5,6-dimethyl-1,2,4-triazine (**HL**) with sodium nitrite in concentrated sulfuric acid, at a temperature between -5 and 0°C. Due to the instability and explosive nature of the diazonium ion, it was used immediately *in situ* without being isolated for coupling reactions with several derivatives of 2-aminobenzothiazole, namely: 2-amino-6-methoxybenzothiazole (**PL1**), 2-amino-6-ethoxybenzothiazole (**PL2**), 2-amino-6-nitrobenzothiazole (**PL3**), 2-aminobenzothiazole (**PL4**), and 2-amino-5,6-dimethylbenzothiazole (**PL5**). At the end of these reactions, six reaction products were obtained and indexed from **RD1 to RD6**. Among them, four (**RD1, RD2, RD3, and RD6**) were fully characterized by physical and spectroscopic analyses (IR, UV, mass spectrometry, 1D and 2D NMR). and divided into four different classes including **02 diazenes**: **RD1** and **RD2**, corresponding respectively to 5-((5,6-dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazenyl) -6-methoxybenzo[d]thiazol-2-amine and to 5-((5,6-dimethyl-1,2,4-triazine-3-yl)diazenyl) -6-ethoxybenzo[d]thiazol-2-amine; **01 triazene**: **RD3**, corresponding to 3-((5,6-dimethyl-1,2,4-triazine-3-yl)diazenyl) -6-nitrobenzo[d]thiazol-2(3H)-imine; **01 triazine**: **RD6**, corresponding to 5-((5,6-dimethyl-1,2,4-triazin-3-yl)methyl) -6-methyl-1,2,4-triazine-3-amine. The spectroscopic and spectrometric analyses of compounds **RD4** and **RD5** are still ongoing.

Keywords: Triazine, benzothiazole, triazene, coupling, azo compounds.

INTRODUCTION GENERALE

Dans un contexte marqué par le réchauffement climatique et la raréfaction des ressources fossiles telles que le pétrole et le gaz naturel, les énergies renouvelables se positionnent comme l'avenir du secteur énergétique. Parmi celles-ci, l'énergie solaire, inépuisable et peu émettrice de gaz à effet de serre, est en pleine expansion (**Renaud, 2011**). Aujourd'hui, la croissance de la demande énergétique a fait de l'exploitation des énergies renouvelables une priorité. Parmi ces sources, l'énergie solaire photovoltaïque connaît un développement significatif, exploitant l'abondante énergie solaire reçue par la Terre, estimée à environ $1,75 \times 10^{14}$ kJ par seconde. L'exploitation de l'énergie solaire se fait principalement à travers des cellules photovoltaïques qui convertissent l'énergie lumineuse du soleil en électricité. Les technologies conventionnelles reposent largement sur des cellules en silicium. Bien que très performantes, celles-ci présentent plusieurs inconvénients notables, notamment un coût de production élevé, une forte consommation énergétique lors de la fabrication, et une dépendance à des procédés industriels complexes (**Ouafae, 2016**). Ces contraintes ont conduit les chercheurs à explorer des alternatives plus durables, notamment les **cellules photovoltaïques organiques**, qui utilisent des matériaux à base de composés organiques semi-conducteurs.

Apparues dans les années 1990, les cellules photovoltaïques organiques et hybrides représentent une alternative attrayante aux cellules classiques en silicium. Ces cellules, où les matériaux inorganiques sont remplacés par des semi-conducteurs organiques, offrent une bonne absorption de la lumière, sont faciles à fabriquer, peu coûteuses et permettent des panneaux solaires flexibles et légers. Leur mise en œuvre *via* des procédés en solution présente un faible coût énergétique et un impact environnemental réduit, répondant aux critères de durabilité des énergies renouvelables. Les semi-conducteurs organiques, caractérisés par leur structure électronique π -conjuguée, permettent aux électrons de se délocaliser, conférant des propriétés semi-conductrices au matériau. Dans le domaine photovoltaïque, ils jouent un rôle essentiel dans la conversion de l'énergie solaire en électricité, par le biais de l'effet photoélectrique découvert par Edmond Becquerel en 1839 (**Ouafae, 2016**). Toutefois, malgré leur potentiel, les cellules organiques souffrent encore d'un défaut majeur : un rendement énergétique significativement inférieur à celui des cellules cristallines traditionnelles. Dans un contexte où l'optimisation de l'efficacité énergétique est un enjeu central pour le développement des énergies renouvelables, la faible performance des cellules photovoltaïques organiques constitue un frein à leur adoption à grande échelle. Ainsi, une question essentielle se pose : comment

surmonter les limitations de rendement des cellules photovoltaïques organiques tout en préservant leurs avantages en termes de durabilité, de flexibilité et de coût ?

Notre étude, intitulée « Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles », vise à concevoir de nouvelles molécules organiques π -conjuguées présentant des propriétés physico-chimiques optimisées pour des applications photovoltaïques, afin de produire des cellules solaires durables et économiques en combinant des dérivés de benzothiazoles avec une triazine spécifique.

L'objectif général de ce travail est de préparer un ion diazonium et de le coupler avec des dérivés de 2-aminobenzothiazoles. Les objectifs spécifiques incluent :

- ❖ La préparation de l'ion diazonium à partir du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine.
- ❖ Le couplage de cet ion diazonium avec cinq dérivés de 2-aminobenzothiazoles et le 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine.
- ❖ La recristallisation, l'analyse et la caractérisation des produits obtenus.
- ❖ La proposition des mécanismes rationalisant la formation des produits.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres : dans le chapitre 1 intitulé revue de la littérature, nous présentons les principaux composés utilisés notamment : les triazines, les benzothiazoles, les triazènes et les composés azoïques ; dans le chapitre 2 intitulé résultats et discussion nous faisons une analyse des données spectroscopiques des composés synthétisés au LANAPOS. Dans le dernier chapitre, une présentation des appareils, instruments et des méthodes expérimentales employées sont décrits.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les hétérocycles, en raison de leur grande diversité et de leur polyvalence, occupent une position centrale en chimie organique. Leur étude a largement contribué au développement industriel, en fournissant des matériaux essentiels à de nombreux aspects de la vie quotidienne. Il n'est donc pas surprenant d'affirmer que nous évoluons aujourd'hui à l'ère de la chimie des hétérocycles. Par ailleurs, ces composés forment une vaste famille de molécules organiques caractérisées par une large gamme d'activités biologiques, ce qui en fait des éléments clés pour l'industrie pharmaceutique dans la conception de nouveaux médicaments (**Mohammad *et al.*, 2015**).

Par définition, un hétérocycle est un composé cyclique dans lequel un ou plusieurs atomes de carbone sont remplacés par des hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre ou l'azote. Parmi les hétérocycles présentant des propriétés intéressantes figurent les triazines, les benzo-thiazoles, les triazènes ainsi que les composés azoïques. Cette revue de littérature se propose d'analyser les caractéristiques et les applications de ces structures particulières.

I-LES TRIAZINES

I.1. Généralités

La triazine est un hétérocycle aromatique à six chaînons analogues au cycle benzénique dans lequel trois atomes de carbones sont remplacés par trois atomes d'azotes : la formule moléculaire brute du noyau triazine non substitué est $C_3H_3N_3$ (**Laura *et al.*, 2018**). Il existe trois formes isomères de triazines qui se distinguent les uns des autres par la disposition des atomes d'azote notamment : la **1,2,3-triazine 1**, la **1,2,4-triazine 2** et la **1,3,5-triazine 3** (**Mohammad *et al.*, 2014**).

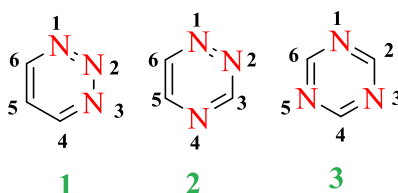


Figure 1: Formes isomères de la triazine

Parmi ces dérivés, l'isomère **1,2,3-triazine 1** est le moins exploré jusqu'à présent, à cause de la fragilité de la chaîne cyclique dans laquelle on a les atomes d'azote alignés de manière continue et ses voies de synthèse sont également limitées (**Butler *et al.*, 2006**). Les dérivés

de **1,2,3-triazine** récemment découvertes sont des médicaments efficaces et présentent moins d'effets indésirables (Laura *et al.*, 2018).

Par contre, l'isomère **1,3,5-triazine 3** également appelé s-triazine en raison de la symétrie des trois azotes du cycle est le plus connu et le plus répandu dans la littérature. Cet isomère offre l'accès à une multitude de molécules utiles de par sa structure spécifique et ses propriétés électroniques (Rajeev *et al.*, 2017). En effet, au cours des différents procédés de préparation des **1,3,5-triazine 3** mono-, di- et tri-substitués, il est possible d'introduire de manière séquentielle divers substituants dans le squelette de base des triazines.

Les composés avec un noyau **1,2,4-triazine 2** ont été largement évalués pour leurs activités thérapeutiques et pharmacologiques. A ce jour, de nombreux composés possédant ce squelette sont en phase finale de développement clinique (Laura *et al.*, 2018).

I.2. Quelques méthodes de synthèses des triazines

Les triazines sont essentiellement obtenus par synthèse. Plusieurs voies de synthèse de dérivés de triazines ont été mis au point par les chercheurs. Parmi elles nous avons :

- **La synthèse de Simons et Saxton**

Simons et collaborateur ont fait réagir la benzonitrile **4** avec le composé **5** pour obtenir le dérivé de triazine **6** (Rajeev *et al.*, 2017). Le solvant utilisé au cours de la réaction est le 2-méthoxyéthanol.

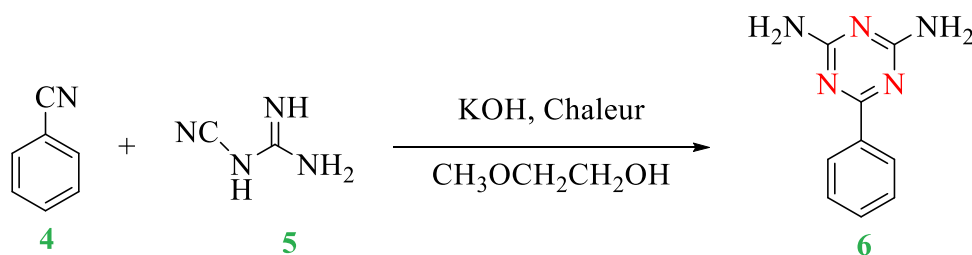


Schéma 1: Synthèse de la Benzoguanamine

- **Synthèse de Mohammed et collaborateurs**

Mohammed et collaborateurs ont synthétisé le dérivé de 1,2,4-triazine **9** en faisant réagir l'isatine **7** avec le thiosemicarbazide **8** en présence de bicarbonate de potassium (Mohammed *et al.*, 2016).

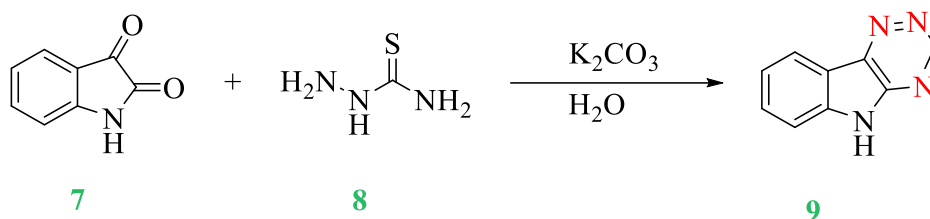


Schéma 2: Synthèse de triazine à partir de l'isatine

• Synthèse de Bischler

La synthèse des triazines par la méthode de Bischler se fait en deux étapes. La première étape est la synthèse de l'intermédiaire **11** par réaction de la (2,4-dinitrophenyl)hydrazine **10** avec l'acide méthanoïque. Au cours de la seconde étape l'intermédiaire **11** réagit avec le dihydrogène dans le Palladium désactivé (5%Pd/H₂) pour conduire à la Benzo[e][1,2,4]triazine-6-amine **12**. (Hassner et Namboothiri, 2012).

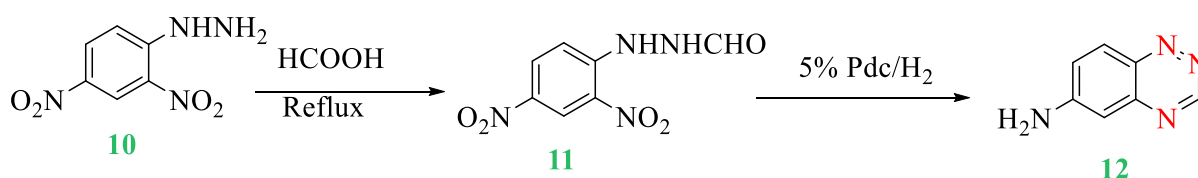


Schéma 3: Synthèse des dérivés de 1,2,4-triazine à partir de (2,4-dinitrophenyl)hydrazine

• Synthèse d'Eugen Bamberger

Cette méthode de synthèse des triazines est une approche classique qui a été initialement décrite par Eugen Bamberger en 1892. Dans celle-ci un sel d'aryl diazonium **14** est formé par réaction de l'anisidine **13** avec le mélange NaNO₂/HCl. L'intermédiaire **14** réagit par la suite avec l'hydrazone de l'acide pyruvique et on obtient l'intermédiaire azo **15** qui va subir une cyclisation et donner le dérivé de benzotriazine **16** à l'aide de l'acide sulfurique H₂SO₄ (Hassner et Stumer, 2002).

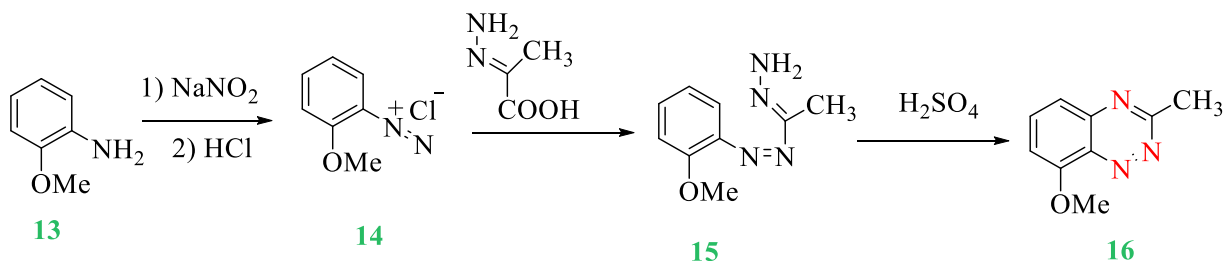


Schéma 4: Synthèse de la triazine à partir de l'anisidine

I.3. Quelques applications des triazines

Les triazines trouvent leurs applications dans plusieurs domaines notamment :

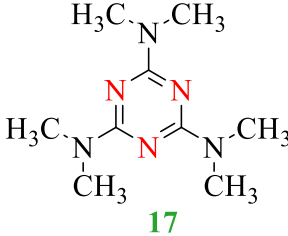
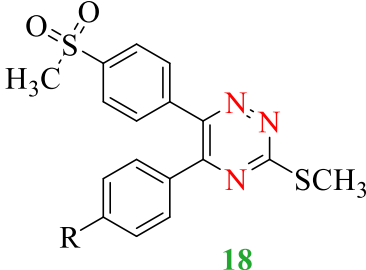
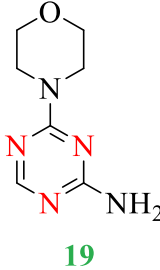
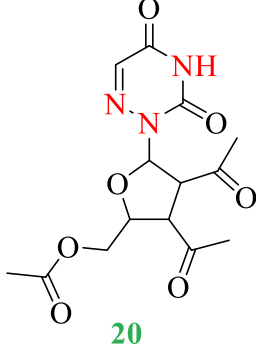
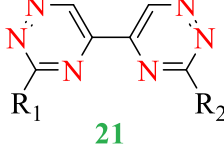
❖ Sur le plan énergétique

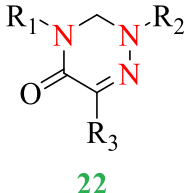
Au début du XXI^e siècle, le besoin de développer des générateurs d'énergie efficaces, économiques et respectueux de l'environnement est devenu un enjeu majeur. Dans ce cadre, les molécules hautement conjuguées dotées d'un noyau triazine ont suscité un intérêt particulier en raison de leurs propriétés optoélectroniques exceptionnelles. Ces molécules sont principalement employées dans les applications photovoltaïques, notamment pour la fabrication de matériaux organiques variés. Elles sont utilisées dans les cellules solaires organiques, les cellules solaires sensibilisées par des colorants et les cellules solaires à base de pérovskite. Ainsi, leur capacité à capturer et transporter les électrons, combinée à leur faible conductivité thermique, en fait des éléments essentiels pour le développement des cellules solaires de nouvelle génération (**Valeria et al., 2023**).

❖ Sur le plan pharmacologique

Les molécules à valeurs thérapeutiques sont généralement basées sur des composés hétérocycliques contenant les atomes d'azote ou de soufre dans leurs structures. Les hétérocycles azotés sont d'un plus grand intérêt car ils constituent une classe importante de molécules naturelles et non-naturelles présentant de vastes propriétés pharmacologiques (**Laura et al., 2018**). L'échaffaudage triazine est connu comme un squelette précurseur pour la conception de molécules biologiques pertinentes avec un large spectre d'applications thérapeutiques. Ils sont décrits comme étant des molécules qui possèdent des activités antibactériennes, antimicrobiennes, anticancéreuses, antipaludique, antivirales, analgésique anti-inflammatoire, anti-prolifératrice, antifongique, antidépresseur... De nombreux antibiotiques disponibles sur le marché tels que **Altretamine**, **Otéracil**, **Azacytidine**, **Vardenafil** et **Bemotrizinol**, possèdent dans leurs structures le cycle triazine (**Hao et al., 2019**). Le tableau ci-dessous donne quelques triazines ainsi que leurs activités biologiques.

Tableau I: Quelques dérivés de triazines et leurs propriétés biologiques

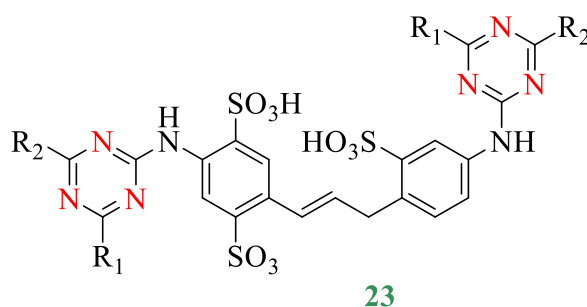
Structures	Activités	Références
 17	Agent antinéoplasique	(Lemke <i>et al.</i> , 2010)
 18	Anti-inflammatoire	(Irannejad <i>et al.</i> , 2014)
 19	Agent antitumoral	(Arya <i>et Dandia</i> , 2007)
 20	Antiviral	(Negwer, 1987)
 21	Antipaludique	(Ban <i>et al.</i> , 2010)

 22	Antiproliférative	(Krauth et al., 2010)
---	---	---

En plus de leurs propriétés thérapeutiques, les triazines jouent également un rôle primordial dans les autres industries notamment :

❖ Dans l'industrie du papier

Les triazines sont des agents essentiels dans l'industrie papetière notamment en tant que azurants optiques. Appelés communément « Fluorescent Whittening Agents » les azurants optiques trouvent leur utilité dans les détergents, le textile, le plastiques et surtout dans le papier. Leur effet est basé sur le phénomène de fluorescence, propriété que possède certains corps d'absorber une partie des rayons invisibles (UV) pour les transformer en rayons visibles (**Assia 2006**). La molécule **23** est un exemple de triazine utilisé dans l'industrie du papier.

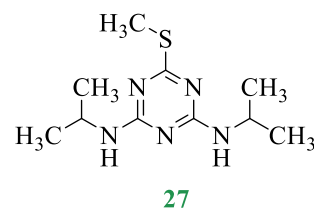
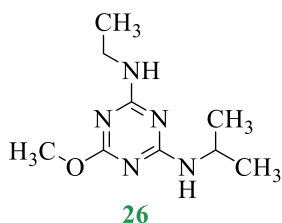
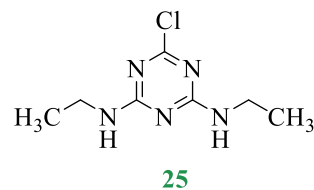
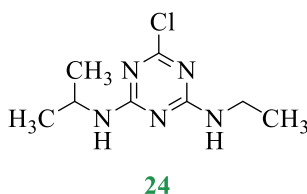


$R_1, R_2 = \text{Alkyle}$

❖ Industrie agroalimentaire

Les triazines constituent une famille d'herbicides découverte en 1955 à Bâle (Suisse) par la société Geigy – Basle. Parmi les composés les plus couramment utilisés de cette famille, on retrouve l'atrazine **24**, ainsi que les chlorotriazines telles que la simazine **25**, les méthoxy-triazines comme le terbuméton **26** et les méthylthiotriazines telles que la prométryne **27**. Ces substances sont employées à grande échelle depuis de nombreuses années grâce à leur coût abordable, leur facilité d'utilisation et leur large spectre d'action contre les mauvaises herbes. Depuis leur première mise sur le marché en France en 1962, les triazines sont principalement utilisées dans la culture du maïs (70 % de l'atrazine consommée en 1999 et 80 % des surfaces

de maïs désherbées avec ce produit) et dans celle du sorgho (100 % des surfaces de sorgho désherbées avec de l'atrazine). D'autres composés de cette famille sont également utilisés sur une variété de cultures telles que la vigne, les arbres fruitiers et les cultures maraîchères (**Assia, 2006**).

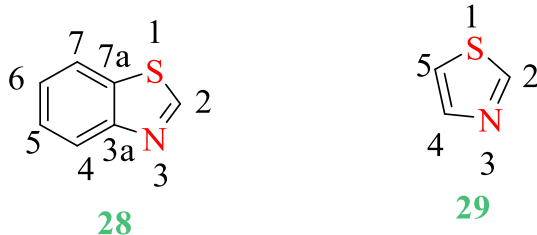


II- LES BENZOTHIALES

II.1. Généralités

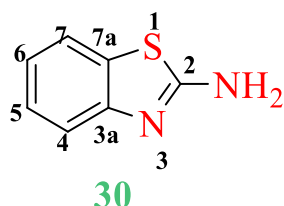
Le benzothiazole **28** est une classe d'hétérocycles contenant un atome de soufre et un atome d'azote. Les benzothiazoles sont formés par un cycle benzénique fusionner à un cycle thiazole. Le motif 1,3-thiazole **29** est un hétérocycle aromatique à cinq chaînons contenant dans le cycle un atome de soufre (thia) en position 1 et un atome d'azote (azo) en position 3 d'où son nom 1,3-thiazole.

Les benzothiazoles sont essentiellement d'origine synthétique.



II.2. Méthodes de Synthèse des dérivés du 2-aminobenzothiazole

On parle de 2-aminobenzothiazole **30** lorsque la position 2 du benzothiazole est occupée par une fonction amine primaire.



Le 2-aminobenzothiazole **30** a été synthétisé pour la première fois par **Hofmann** en 1887.

• Synthèse de Hofmann (1887)

Hofmann a préparé le dérivé du 2-aminobenzothiazole **33** à partir de la réaction entre le 2-aminothiophénol **31** et l'isothiocyanate de phényl **32** (**Akhilesh et Swati 2010**).

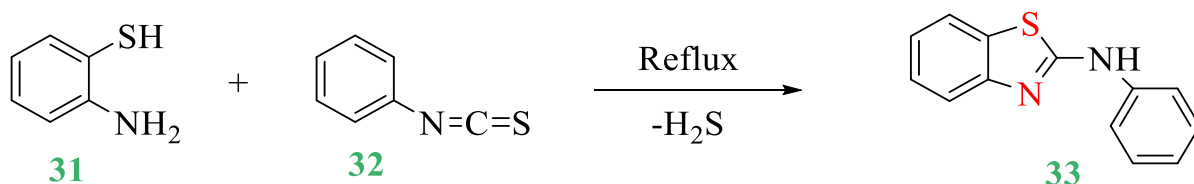


Schéma 5: Synthèse des dérivés de 2-aminobenzothiazole par la méthode de Hofmann

En s'appuyant sur ces travaux novateurs en rapport notamment au mécanisme de cyclisation simple, un certain nombre de voies de synthèse ont été adoptées et rapportées par d'autres équipes de chercheurs.

• Synthèse de Naim

Naim et collaborateurs ont synthétisé des dérivés de 2-aminobenzothiazole **35** par réaction entre des dérivés de para-anilines **34** et le potassium thiocyanate (**KSCN**) en présence du Br_2 (**Naim et al., 1991**).

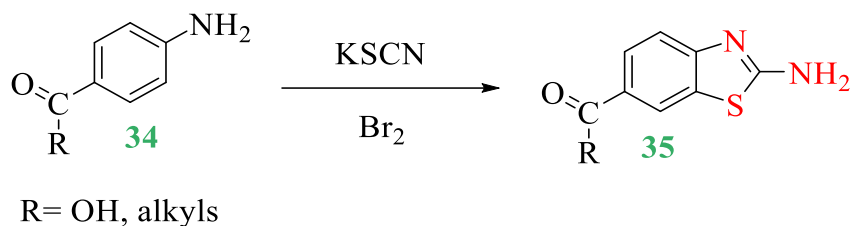


Schéma 6: Synthèse des dérivés de 2-aminobenzothiazole à partir des dérivés d'aniline

- Synthèse de Dogruer

Dogruer et collaborateurs ont préparé le 2-amino-6-fluoro-7-chlorobenzothiazole **37** par cyclisation du 3-chloro-4-fluoroaniline **36** avec le potassium thiocyanate (KSCN) en présence du brome catalytique (Dogruer *et al.*, 1998).

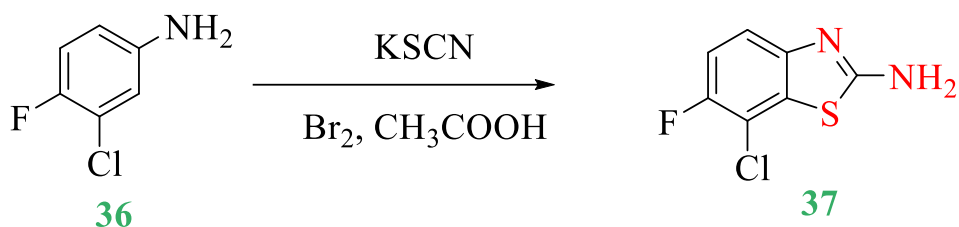


Schéma 7: Synthèse d'un dérivé de 2-aminobenzothiazole à partir du 3-chloro-4-fluoroaniline

- Synthèse de Jordan

Dans cette réaction les dérivés de 2-aminobenzothiazole **39** sont obtenus en faisant réagir des dérivés d'urée **38** avec le tribromure de benzyltriméthylammonium (Jordan *et al.*, 2003).

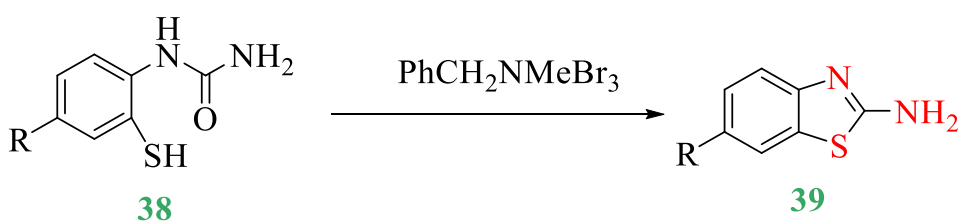


Schéma 8: Synthèse des dérivés de 2-aminobenzothiazole à partir des dérivés de l'urée

II.3. Applications des benzothiazoles

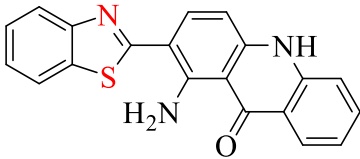
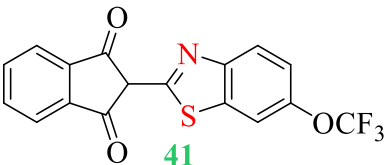
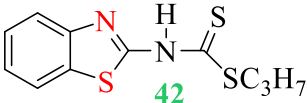
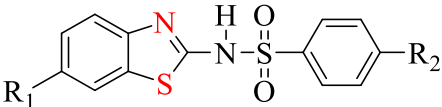
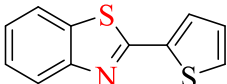
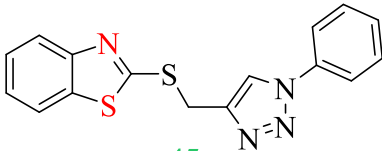
Les hétérocycles contenant l'azote et le soufre comme les dérivés de 2-aminobenzothiazole sont déterminants dans divers domaines industriels (Rangappa *et al.*, 2014).

- ❖ Dans le domaine pharmaceutique

Les dérivés de 2-aminobenzothiazole agissent comme des agents thérapeutiques à large spectre, jouant un rôle essentiel dans la découverte et le développement de médicaments (Ali *et*

al., 2019). Le squelette benzothiazole occupe une place importante en chimie médicinale, du fait de leurs activités pharmacologiques variées, telles que les propriétés anticancéreuses, antibactériennes, antituberculeuses, antidiabétiques, anti-helminthiques, antitumorales, antivirales, antioxydantes, anti-inflammatoires, antiglutamates, anti-parkinsoniennes, anticonvulsivantes, myorelaxantes, neuroprotectrices, et en tant qu'inhibiteurs de plusieurs enzymes (Xiang *et al.*, 2020). Le tableau II présente quelques benzothiazoles et leurs activités biologiques :

Tableau II: Quelques dérivés de benzothiazole et leurs activités biologiques

Structures	Activités	Références
 40	Anti-leishmaniose	Delmas <i>et al.</i> , 2004
 41	Anticancéreux	Stanton <i>et al.</i> , 2008
 42	Antimicrobien	Gupta <i>et al.</i> , 2009
 43	Antidiabétique	Moreno-Diaz <i>et al.</i> , 2008
 44	Antituberculeux	Pereira <i>et al.</i> , 2012
 45	Anti-inflammatoire	Shafi <i>et al.</i> , 2012

Les dérivés du benzothiazole ont montré leur importance non seulement dans le domaine de l'industrie pharmaceutique mais aussi dans plusieurs autres domaines industriels :

❖ Dans le domaine des colorants

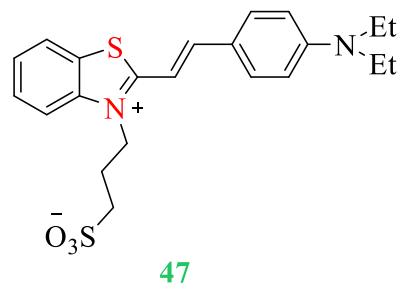
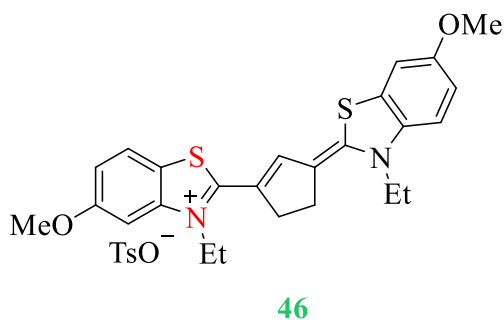
Par définition un colorant est une substance colorée qui peut se fixer à une matière pour la teindre. Les colorants ayant un atome de soufre dans un cycle hétérocyclique présentent plusieurs avantages parmi lesquels :

- Une bonne fixation sur la matière à teindre
- Une brillance exceptionnelle
- Une activité pharmaco-protectrice

Les colorants possédant le noyau benzothiazole sont utilisés à diverses fins, entre autres :

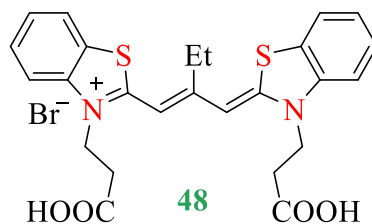
- la photographie

Après la découverte des colorants à base de benzothiazole, leurs premières utilisations se limitaient aux sensibilisateurs photographiques (**Maged *et al.*, 2013**). Les colorants benzothiazole **46** et **47** sont des exemples typiques de sensibilisateurs photographiques (**Qun *et al.*, 1998**).



- l'énergie

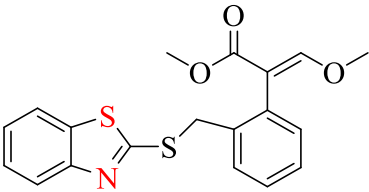
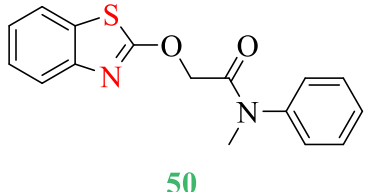
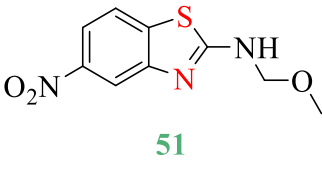
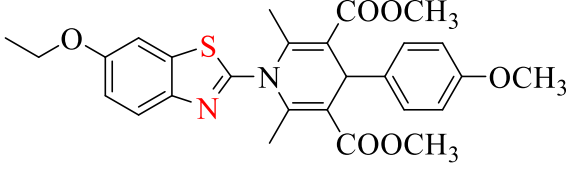
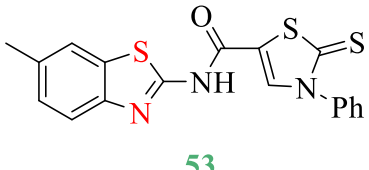
Au cours de la dernière décennie, les cellules solaires à colorant organique ont fait l'objet d'une attention considérable, notamment les colorants à base de benzothiazole. L'utilisation de ceux-ci comme sensibilisateurs présente des avantages tels que la rentabilité et la facilité de recyclage des cellules solaires. Plusieurs colorants comme le composé **48**, ont été synthétisés et étudiés pour leur efficacité en tant que sensibilisateurs solaires (**Ehret *et al.*, 2000**).



❖ Dans le domaine agrochimique

Les dérivés de benzothiazole présentent de multiples applications dans le domaine agrochimique. Le tableau III nous présente quelques dérivés de benzothiazole et leurs applications dans l'industrie agrochimique.

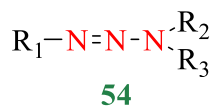
Tableau III: Quelques benzothiazoles utilisés dans l'industrie agrochimique

Structures	Activités	Références
 49	Antifongique	Zhao <i>et al.</i> , 2010
 50	Pesticide	Wang <i>et al.</i> , 2019
 51	Herbicide	Che <i>et al.</i> , 2016
 52	Insecticide	Yue <i>et al.</i> , 2023
 53	Antifongique	Sareen <i>et al.</i> , 2007

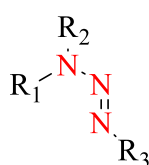
III- LES TRIAZENES

III-1-Généralités

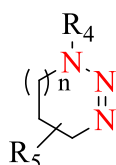
Les triazènes **54** sont une classe unique de composés azotés, caractérisés par la présence de trois atomes d'azote alignés, avec une double liaison entre le premier et le deuxième atome :



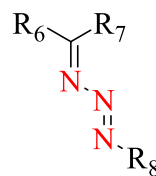
Il existe trois types de triazènes : les triazènes linéaires **55**, les triazènes cycliques **56** et les triazènes π conjugués **57** (Siddapa *et al.*, 2016).



Linéaire



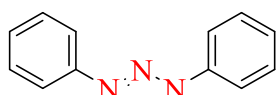
Cyclique



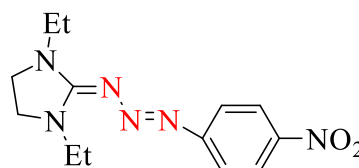
π -conjugué

Figure 2 : Types de triazènes

Le premier composé triazène **58** (1,3-diphényltriazène) a été synthétisé pour la première fois par Martius et Griess en **1866** (Griess *et al.*, 1866). Ce n'est qu'en 1965 que le premier exemple de triazènes π -conjugué **59** a été rapporté par Winberg et Coffman (Siddapa *et al* 2016).



58



59

III-2-Méthodes de Synthèse des triazènes

Plusieurs méthodes de synthèse des triazènes ont été élaborées dans la littérature par plusieurs chercheurs. Nous avons entre autres :

- **Synthèse par la voie de Gregor Kiefer**

Gregor et ses collaborateurs ont synthétisés les triazènes en faisant appel à un réactif rarement utilisé en chimie organique de synthèse : le protoxyde d'azote (N_2O , « gaz hilarant »). La réaction se fait en faisant réagir un amidure de lithium avec le protoxyde d'azote et un organomagnésien (Gregor *et al.*, 2014).

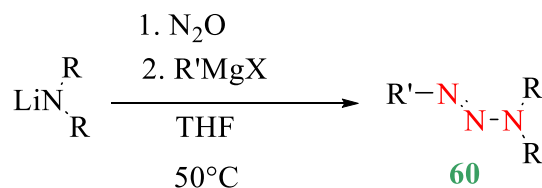


Schéma 9: Synthèse des triazènes à partir du protoxyde d'azote, d'un amidure de Lithium et un organomagnésien

- Synthèse par la voie de Schotten

Schotten et ses collaborateurs, ont décrit une méthode de préparation des triazènes à partir de l'aniline. Cette réaction se déroule en deux étapes : la diazotation de l'aniline et le couplage du sel diazonium obtenu avec une amine secondaire (Schotten *et al.*, 2020).

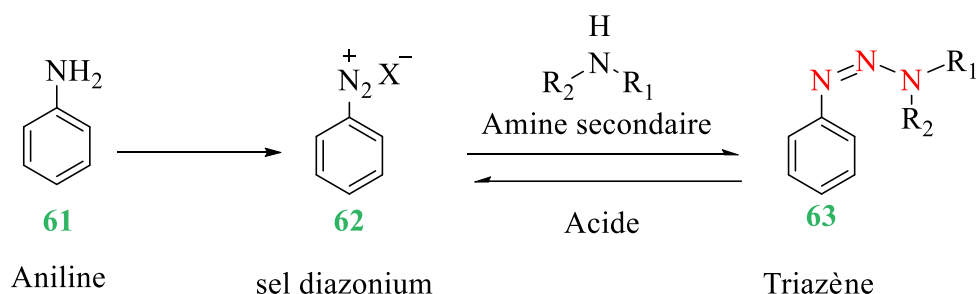


Schéma 10: Synthèse des triazènes à partir de l'aniline

III-3- Applications des triazènes

Les triazènes sont une classe unique de composés poly-azoïques avec une longue histoire dans les sciences chimiques et biologiques (Amin *et al.*, 2013). En chimie ces composés sont utilisés à de nombreuses fins en tant que : groupes protecteurs dans la synthèse de produits naturels (Gross *et al.*, 1993), comme lieux utiles dans la synthèse organique en phase solide (Enders *et al.*, 2004), comme colorants et substrats photo-actifs (Isaad *et al.*, 2012) et dans la formation de nouveaux hétérocycles (Rivera *et al.*, 2010). De plus, ils sont connus comme des intermédiaires importants pour la synthèse organique moderne (Kimball *et al.*, 2002).

Outre les applications synthétiques, les triazènes ont été largement étudiés dans le contexte de la chimie médicinale (Rapp *et al.*, 2012). Deux médicaments à base de triazène, la dacarbazine **64** et le témozolomide **65** (Schéma 11), sont utilisés en clinique comme agents anticancéreux. La dacarbazine est utilisée pour le traitement du mélanome et du lymphome de Hodgkin, tandis que le témozolomide est utilisé pour traiter les tumeurs cérébrales (Tabone *et al.*, 2011).



Figure 3: Médicaments anticancéreux à base de triazènes

III-LES COMPOSES AZOIQUES

III-1-Généralités

Un composé azoïque est une molécule organique qui comporte au moins un groupe azo $-N=N-$ et qui est chimiquement représentée par $R-N=N-R'$, où R et/ou R' peuvent être des composés aryles ou alkyles (Shayma *et al.*, 2024). Lorsque R et R' sont des groupes aryles, on a affaire à un colorant azoïque. Lorsque R, R' liés au groupe azo sont des groupes aromatiques, les composés azoïques sont plus stables et plus importants que s'ils sont des groupes aliphatiques, en raison de l'apparition du phénomène de résonance entre la double liaison du groupe azoïque et celles des groupes aromatiques (Nagham *et al.*, 2021). Le nom d'azo symétriques est donné lorsque les fragments alkyles ou aryles sont identiques dans le cas contraire, ils sont appelés azo asymétriques (Mclaren, 1983).

III-2-Méthodes de Synthèse des composés azoïques

Les composés aromatiques azoïques peuvent être préparés à partir d'une réaction de couplage entre les sels de diazonium aromatiques et l'agent de couplage (Nagham *et al.*, 2021). Cette synthèse se fait en deux étapes à savoir : la diazotation d'une amine primaire aromatique conduisant à la formation d'un sel de diazonium qui est, l'intermédiaire réactionnel et la réaction de couplage du sel de diazonium obtenu avec un substrat ou copulant qui est généralement aromatique et riche en électrons.

- **La réaction de diazotation**

La réaction de diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines primaires à froid (-5 et 0°C). La diazotation passe par plusieurs étapes ; nous tenons à préciser que les sels d'aryle diazonium sont généralement préparés par réaction d'une amine aromatique avec de l'acide nitreux, qui est généré (*in situ*) à partir du nitrite de sodium (Tsemeugne *et al.*,

2021). La facilité de diazotation des amines aromatiques est fonction de leur basicité qui dépend, elle-même de la nature et de la position des substituants présents sur le noyau. La réaction de diazotation d'une amine aromatique est donnée par le schéma 11.

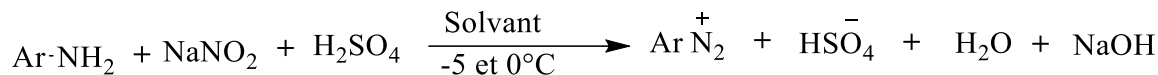


Schéma 11: Equation de formation de l'ion diazonium

Le mécanisme de cette réaction procède via la formation de l'ion nitrosonium (NO^+) qui est formé à partir de l'acide nitreux HNO_2 , lui-même obtenu par action de l'acide sulfurique sur le nitrate de sodium comme l'illustre le schéma 12.

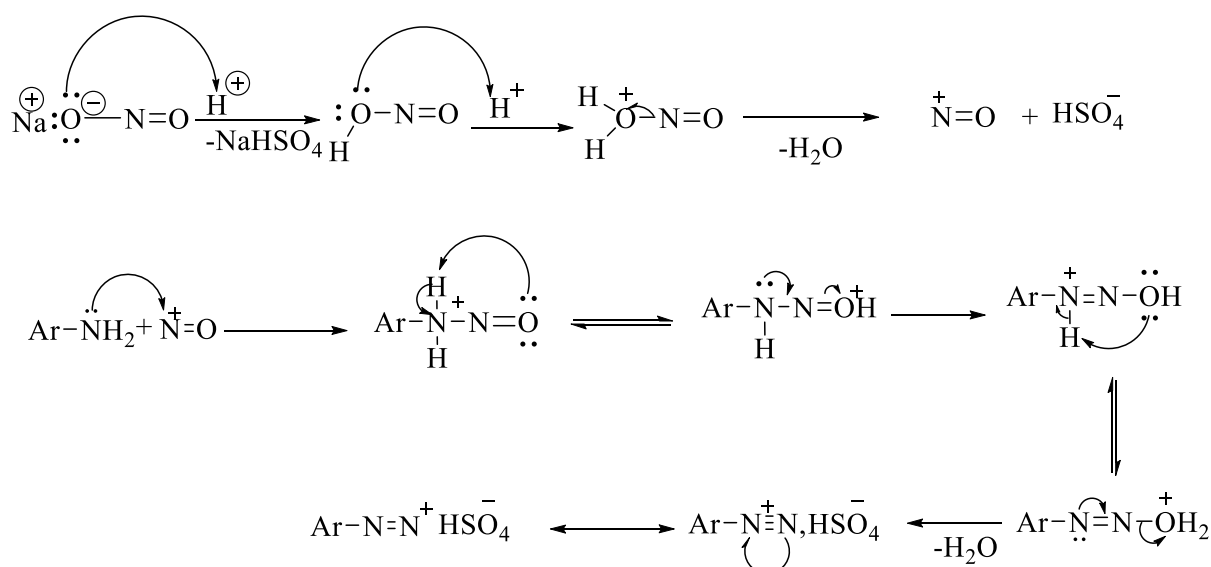


Schéma 12: Mécanisme de formation de l'ion diazonium

• Réaction de copulation

La réaction de copulation azoïque est une réaction de substitution électrophile de l'ion diazonium Ar-N_2^+ sur le noyau aromatique de toute molécule riche en électrons et possédant initialement au moins une position libre : notamment les phénols, les naphthols, les aminophénols, et les hétérocycles aromatiques. Le mécanisme de la réaction de copulation est illustré dans le schéma 13.

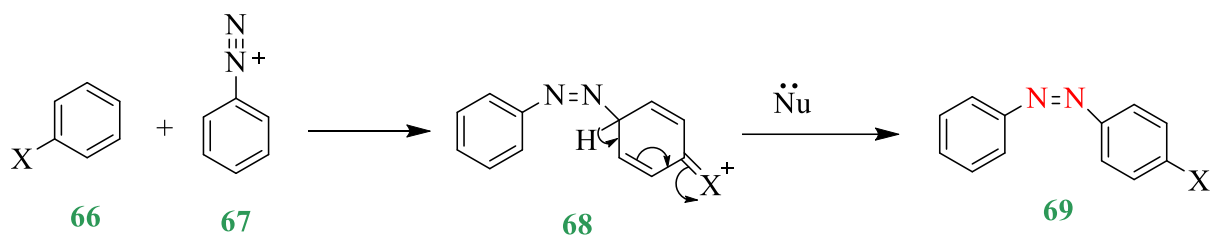


Schéma 13: Mécanisme de la réaction de copulation

III-3-Applications des composés azoïques

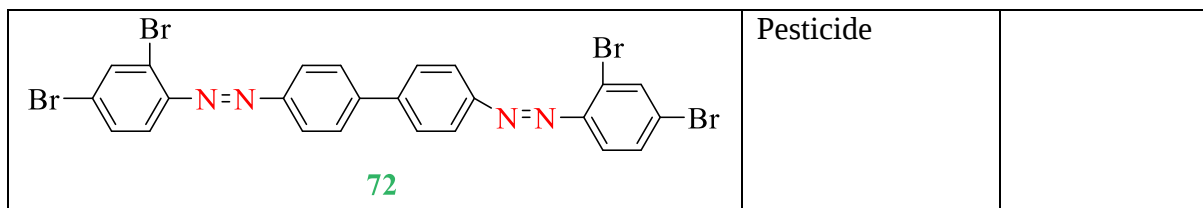
Les composés azoïques sont une classe importante de composés et ont des applications polyvalentes dans divers domaines (**Habib et al., 2021**).

❖ Sur le plan pharmaceutique

Les composés azoïques ont été décrits dans la littérature comme ayant des propriétés pharmacologiques intéressantes. Le tableau suivant présente quelques-uns de ces composés et leurs activités biologiques :

Tableau IV: Activités biologiques de quelques composés azoïques

Structures	Activités	Références
70	Anticancéreux	Nagham et al., 2021
71	Antipaludéen	
73	Fongicide	



❖ Dans l'industrie du colorant

La couleur joue un rôle essentiel dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, textiles, cosmétiques et de l'impression. Les colorants azoïques sont largement utilisés dans divers procédés industriels. Ceux-ci sont principalement utilisés dans les industries textile et agro-alimentaire (**Habib et al., 2021**). Ils se distinguent par leurs couleurs vives et leur capacité à résister à la lumière, à l'eau, aux différentes conditions météorologiques et aux solvants. Les composés azoïques contiennent un large spectre de couleurs vives telles que le jaune, le rouge, l'orange, le bleu et même le vert (**Nagham et Huda 2021**). Ils représentent environ les deux tiers de tous les colorants synthétiques et ont été utilisés dans industries pharmaceutiques et papetières ainsi que les encres d'impression, les peintures, les vernis, teintures pour bois, les colorants des fibres textiles synthétiques et naturelles du cuir et des cheveux. Ils ont également été utilisés dans d'autres domaines tels que les indicateurs acido-basiques, les cosmétiques, les colorants alimentaires, les plastiques, les commutateurs optiques, le stockage de données optiques, l'optique non linéaire, les écrans à cristaux liquides et les dispositifs électrooptiques (**Shanmugam et al., 2020**).

La structure chimique d'un colorant azoïque est généralement caractérisée par un squelette de base, des groupes auxochromes, des groupes chromophores et des agents solubilisants. Les liaisons azoïques, ainsi que les chromophores et les auxochromes auxquels elles sont liées, sont ce qui donne aux colorants azoïques leur couleur (**Shayma et al., 2024**).

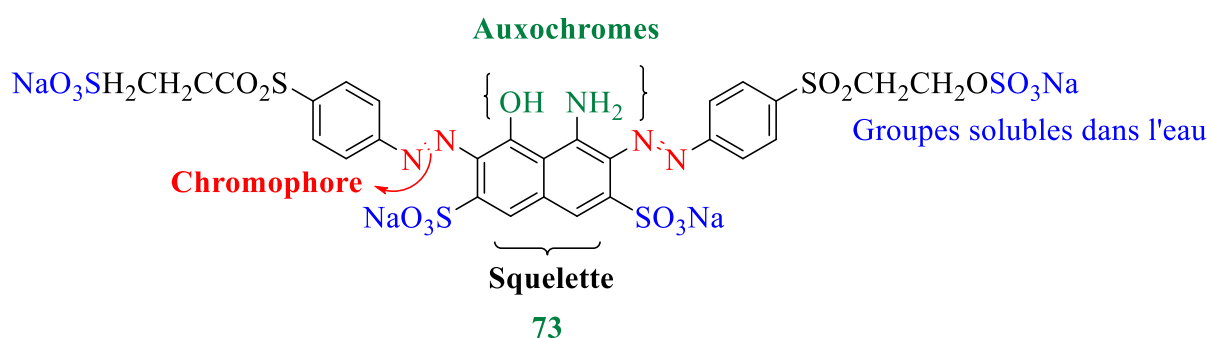
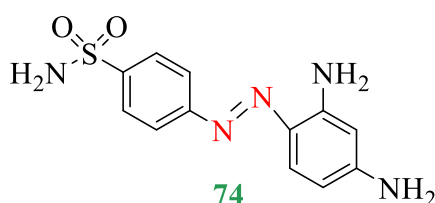


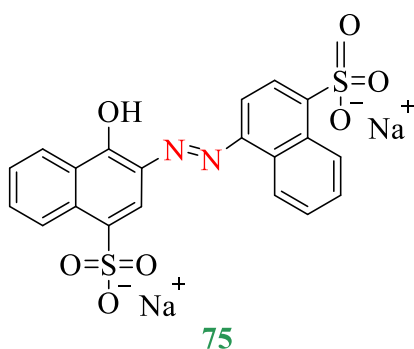
Figure 4: Structure chimique d'un colorant azoïque

Le premier colorant azoïque utilisé en médecine est le Prontosil **74** qui est un colorant rouge à base de goudron de houille à faible toxicité et est utilisé sur les matériaux en cuir. Il a été synthétisé pour la première fois par les chimistes de Bayer, Josel Klarer (1898-1953) et Fritz Mietzsch (1896-1958) dans le cadre d'un programme de recherche visant à trouver des colorants susceptibles d'agir comme médicaments antibactériens (**Chung, 2016**).

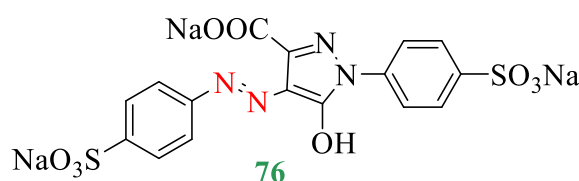


Prontosil

L'azorubine (E122) **75** et la tartrazine (E102) **76** quant à elles sont des dérivés azoïques utilisés comme colorant alimentaire.



Azorubine E122



Tartrazine E102

Il faut noter que la plupart des colorants azoïques présentent une grande stabilité à la lumière, à l'air et à la chaleur, leurs couleurs ne s'estompent pas. C'est pourquoi ils sont largement appliqués dans l'alimentation et les vêtements (**Habib et al., 2021**).

Remarquons cependant que malgré l'intérêt indéniable des colorants azoïques, ceux-ci présentent cependant un facteur de risque important à savoir leur influence dangereuse sur les personnes et l'environnement (**Shayma et al., 2024**).

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette seconde partie de notre travail nous présentons les principaux résultats que nous avons obtenu au cours de nos investigations. Chacune des réactions effectuées dans le cadre de ce travail s'est faite en deux étapes à savoir ;

- Première étape : préparation de l'ion diazonium, celle-ci est la même pour toutes les réactions faites
- Deuxième étape : couplage de l'ion diazonium avec différents copulants

II.1. Préparation de l'ion diazonium

Nous avons fait réagir le 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine **77** avec un mélange d'acide sulfurique concentré et le nitrite de sodium ($\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$) à une température comprise entre (-5 et 0 °C) dans le DMSO et nous avons obtenu l'ion diazonium **EM 78** comme le montre le schéma 14.

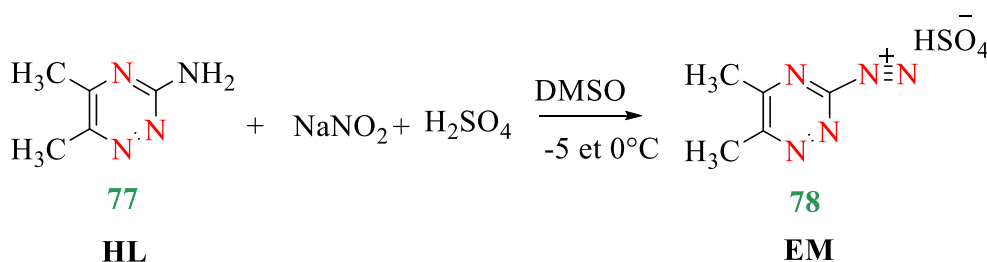


Schéma 14: Réaction de diazotation de HL

L'ion diazonium ainsi préparé est utilisé *in situ* lors des réactions de couplage à cause de son instabilité et de son caractère explosif. Cet ion n'a pas été isolé. Le mécanisme de la réaction de diazotation est illustré ci-dessous :

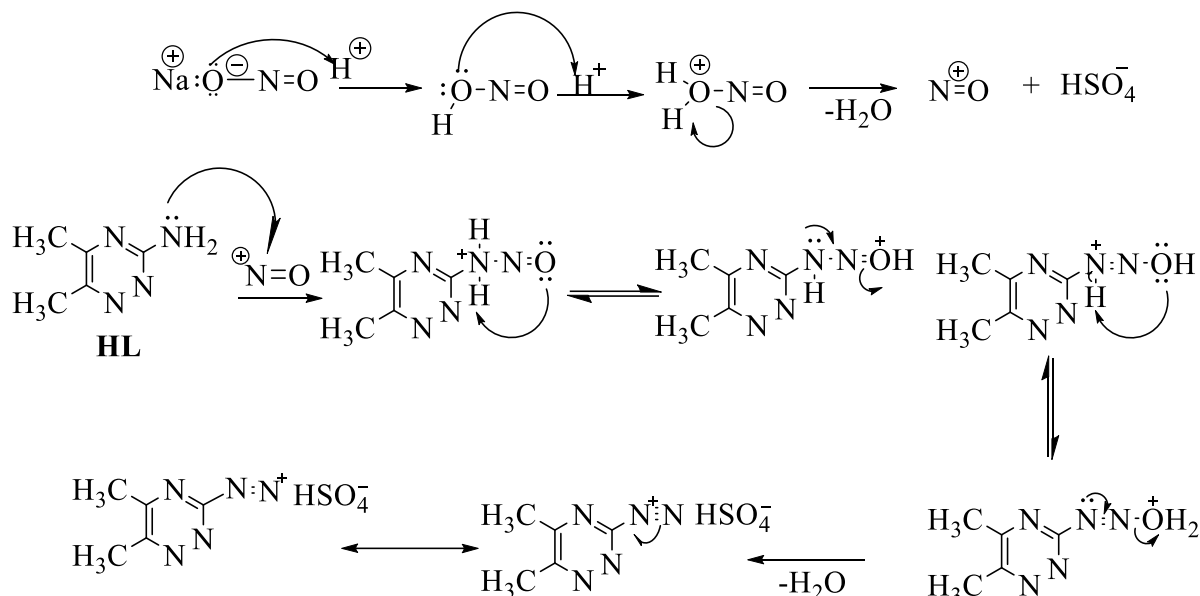


Schéma 15: Mécanisme de la réaction de diazotation de HL

II.2. Couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazole

II.2.1. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-amino-6-méthoxybenzothiazole PL1

Nous avons fait réagir l'ion diazonium **EM 78** avec le 2-amino-6-méthoxybenzothiazole **PL1 79** suivant l'équation ci-dessous :

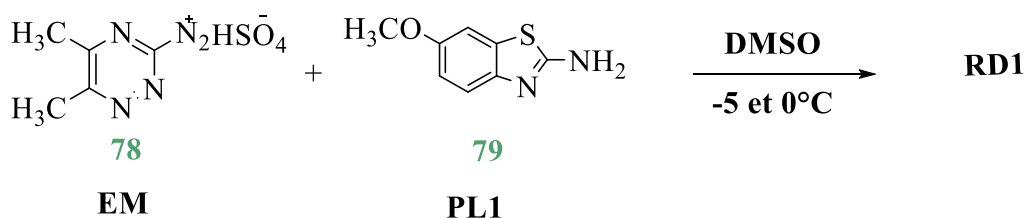


Schéma 16: Réaction de synthèse de RD1

Au terme de la réaction, nous avons obtenu le composé indexé **RD1** de masse **m = 2,205 g** soit un rendement de **69,98 %**. **RD1** se présente sous la forme d'une poudre de couleur marron soluble dans le DMSO avec un $R_f = 0,86$ dans le système Hex/AcOEt (30%).

Au cours de cette réaction il peut se produire deux types de réactions qui sont en compétition :

La première réaction hypothétique pouvant se produire est une réaction de substitution électrophile sur le noyau benzénique du dérivé du 2-aminobenzothiazole. L'orientation de ladite substitution est donnée par les règles de Hollemann. Les groupements donneurs d'électrons par effet mésomère ou inductif vont orienter la substitution vers les positions *ortho* et *para* par rapport à eux même. Notre copulant utilisé ici contient dans sa structure deux groupements donneurs d'électrons par effet mésomère à savoir -NH_2 sur le cycle thiazole et -OCH_3 sur la partie aromatique. Ainsi, sur la base des règles de Hollemann qui régissent l'orientation de la substitution électrophile sur le noyau aromatique, nous envisageons deux possibilités de substitution à savoir une copulation en position 5 et/ou 7. Les structures des produits attendus de cette réaction seront donc :

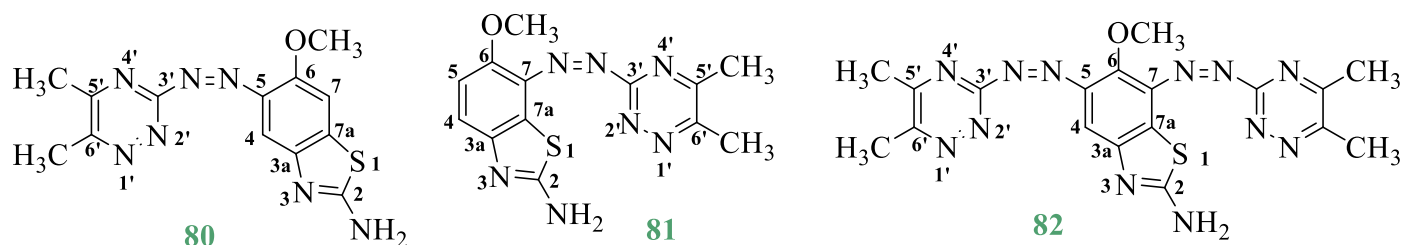


Figure 5: Structures possibles de RD1 (substitution)

La seconde réaction hypothétique est une réaction d'addition entre l'azote de l'hétérocycle et/ou l'azote exo-cyclique du dérivé de 2-aminobenzothiazole **PL1** et la fonction diazoïque de **EM**. Les structures des produits attendus de cette réaction seront donc :

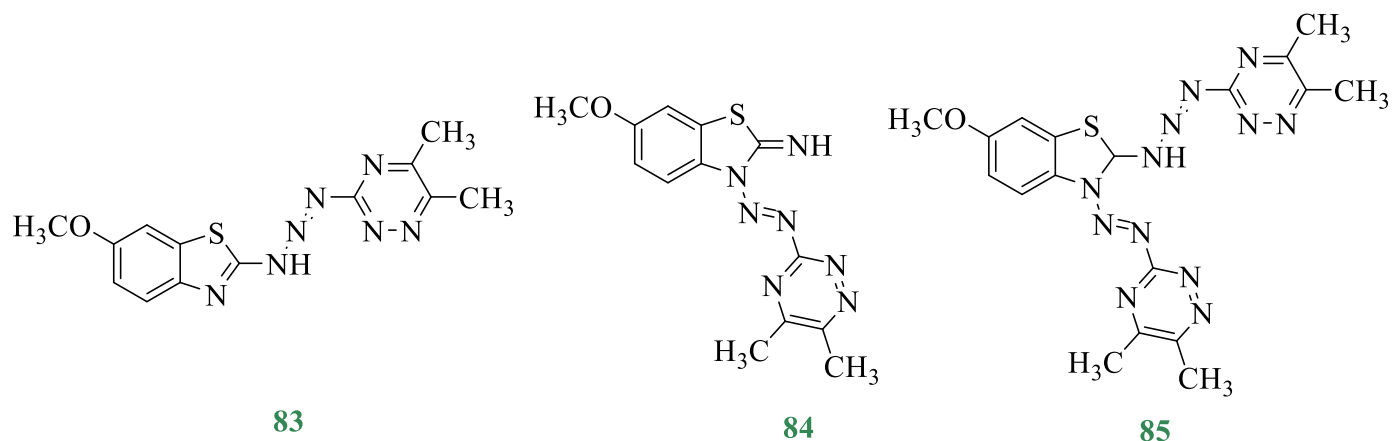


Figure 6: Structures possibles de RD1 (addition)

❖ Analyse du spectre IR du composé RD1

Le spectre IR (**figure 7**) du composé **RD1** nous présente deux bandes d'élongation à ν_{max} 3364 cm^{-1} et 3305 cm^{-1} caractéristiques des vibrations symétriques et asymétriques de la

fonction -NH_2 des amines primaires. La présence de cette bande permet d'exclure les structures **83**, **84**, **85** des hypothèses données ci-dessus. En effet les composés **83**, **84**, **85** n'ont pas de fonction amine primaire -NH_2 dans leurs structures.

Sur le spectre IR du composé **RD1** on observe également les bandes vers 1557 cm^{-1} et 1124 cm^{-1} attribuables respectivement à la liaison $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}-\text{S}$ du noyau thiazole. Il montre également à 735 cm^{-1} la bande de déformation de la liaison $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$. Les bandes à 3191 cm^{-1} et 1598 cm^{-1} sont respectivement attribuables aux vibrations d'élongation $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ et $\text{C}=\text{C}$ du cycle benzénique. Quant à la double liaison du groupement azo $\text{N}=\text{N}$, elle est identifiable à travers la présence de la bande à 1487 cm^{-1} .

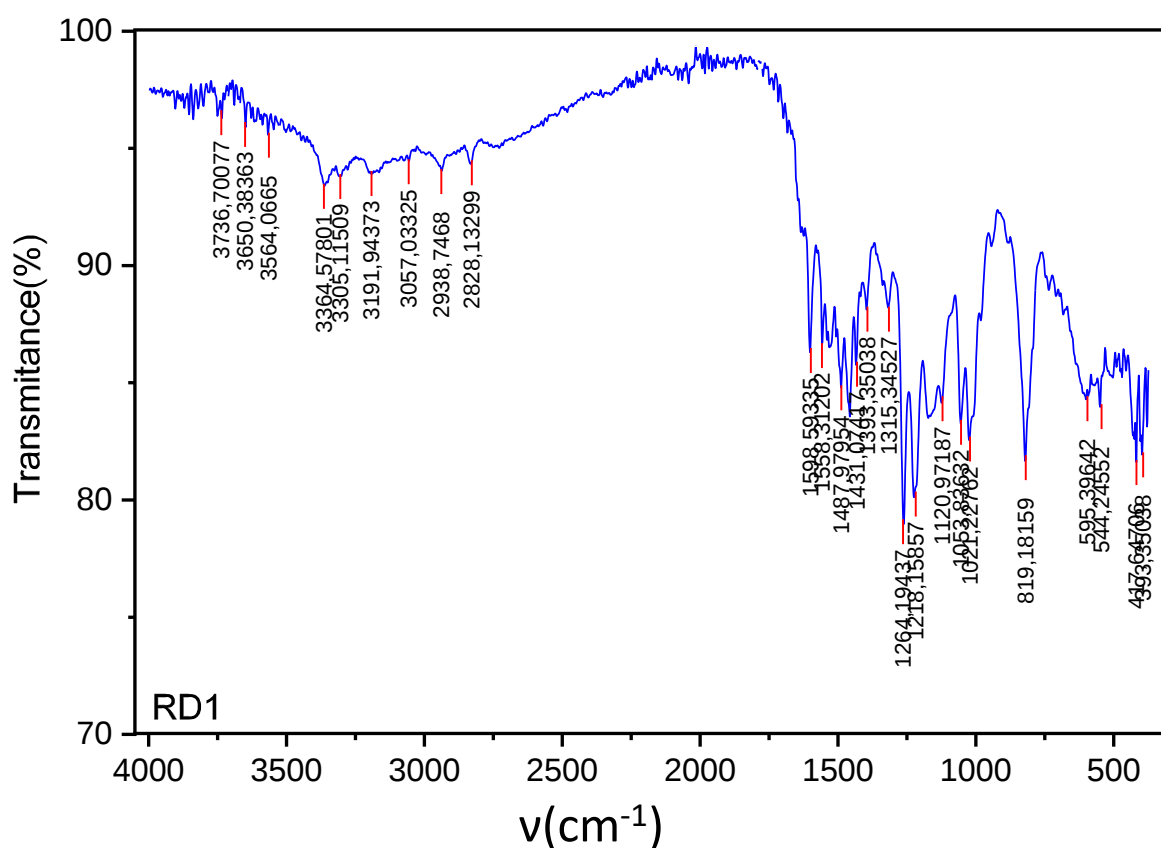


Figure 7: Spectre IR du composé RD1

❖ Analyse du spectre UV

Le spectre UV-visible du composé **RD1** (figure 8) enregistré dans le méthanol, nous montre des bandes entre 250-650 nm, suggérant que ce composé absorbe dans le domaine de l'ultra-violet proche du visible et du visible. Connaissant la concentration de la solution du composé **RD1**, nous avons utilisé la formule de Beer-Lambert ($A = \epsilon LC$) pour calculer le

coefficient d'absorption molaire à différentes longueurs d'onde. Le tableau ci-dessous donne les coefficients d'absorption en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et leurs **logarithmes décimaux** :

Tableau V: Données du spectre UV-visible du composé RD1

λ (nm)	A	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\text{Log}\epsilon$
271	0,365	18250	4,26
342	0,296	14800	4,17
438	0,128	6400	3,80
592	0,041	2050	3,31

Les valeurs des logarithmes des coefficients d'extinction molaire comprises entre 3 et 4 sont typiques des molécules à conjugaison π multiples (alternance de liaisons simples et multiples).

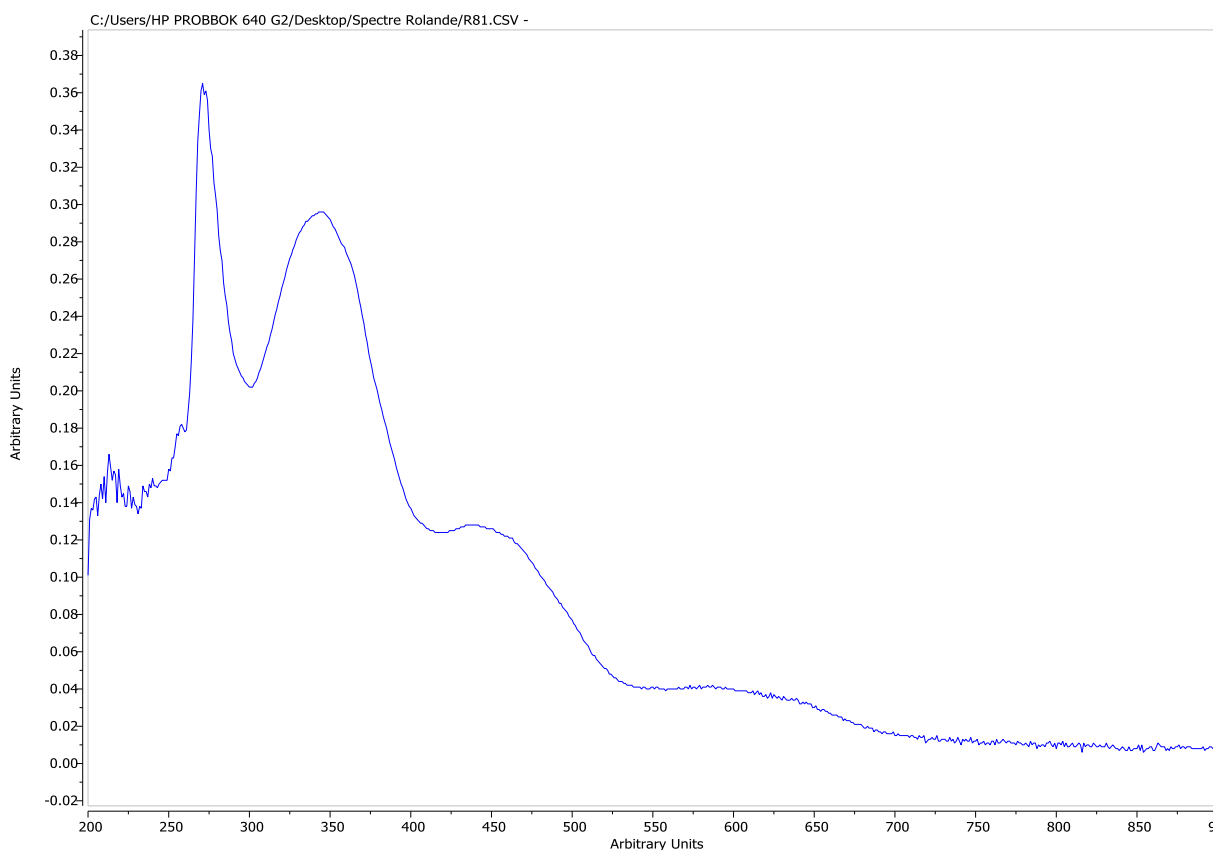


Figure 8: Spectre UV-visible de RD1

❖ Analyse du spectre RMN ^1H couplé au spectre HSQC

L'analyse du spectre RMN ^1H (**figure 9**) couplé au spectre HSQC (**figure 10**) nous montre cinq familles de protons dont quatre sont portés par des atomes de carbone notamment :

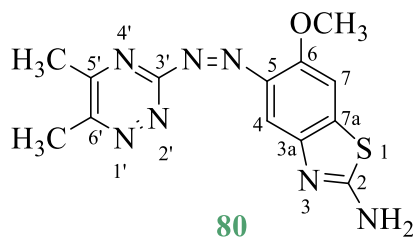
-un singulet de deux protons à δ_H 12,42 (2H, s) attribuable aux protons $-NH_2$ de la fonction amine du 2-aminobenzothiazole ;

-deux singulets d'un proton chacun résonant à δ_H 7,98 (1H, s) / δ_C 148,5 et δ_H 7,04 (1H, s) / δ_C 112,8 attribuable aux protons de la partie aromatique du squelette du 2-aminobenzothiazole initiale substitué à la position 5.

-un singulet de trois protons à δ_H 3,86 (3H, s) / δ_C 56,1 assignable au groupement méthoxy ($-OCH_3$) du 2-aminobenzothiazole

-un singulet de six protons à δ_H 2,57 (6H, s) / δ_C 20,5 assignable aux deux groupements méthyl ($-CH_3$) du squelette triazine de départ.

La présence de ces signaux et particulièrement de celle des deux singulets d'un proton chacun à δ_H 7,98 (1H, s, H-4) / δ_C 148,5 et δ_H 7,04 (1H, s, H-7) / δ_C 112,8 nous a permis d'éliminer toutes les autres structures proposées (**81** et **82**) et d'attribuer au composé **RD1** la structure **80**.



Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

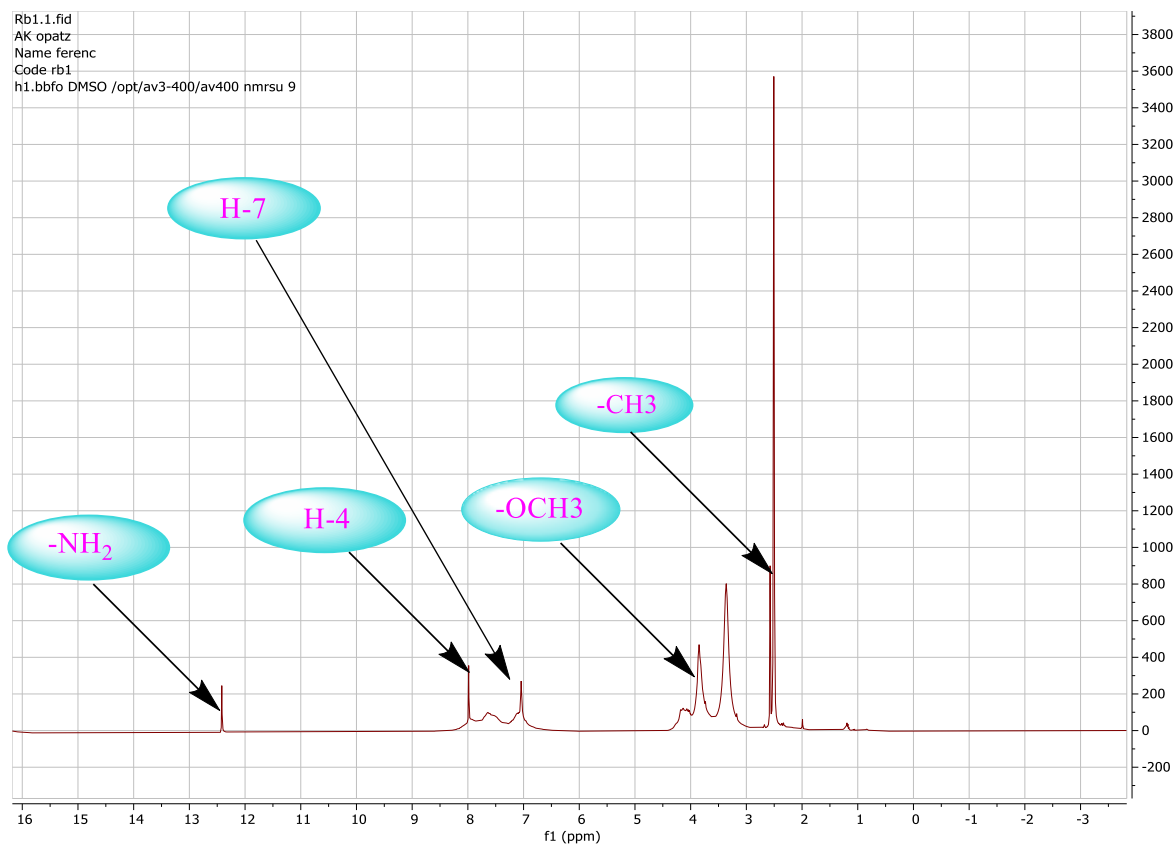


Figure 9: Spectre RMN ^1H du composé RD1 dans le DMSO d_6 à 400 MHz

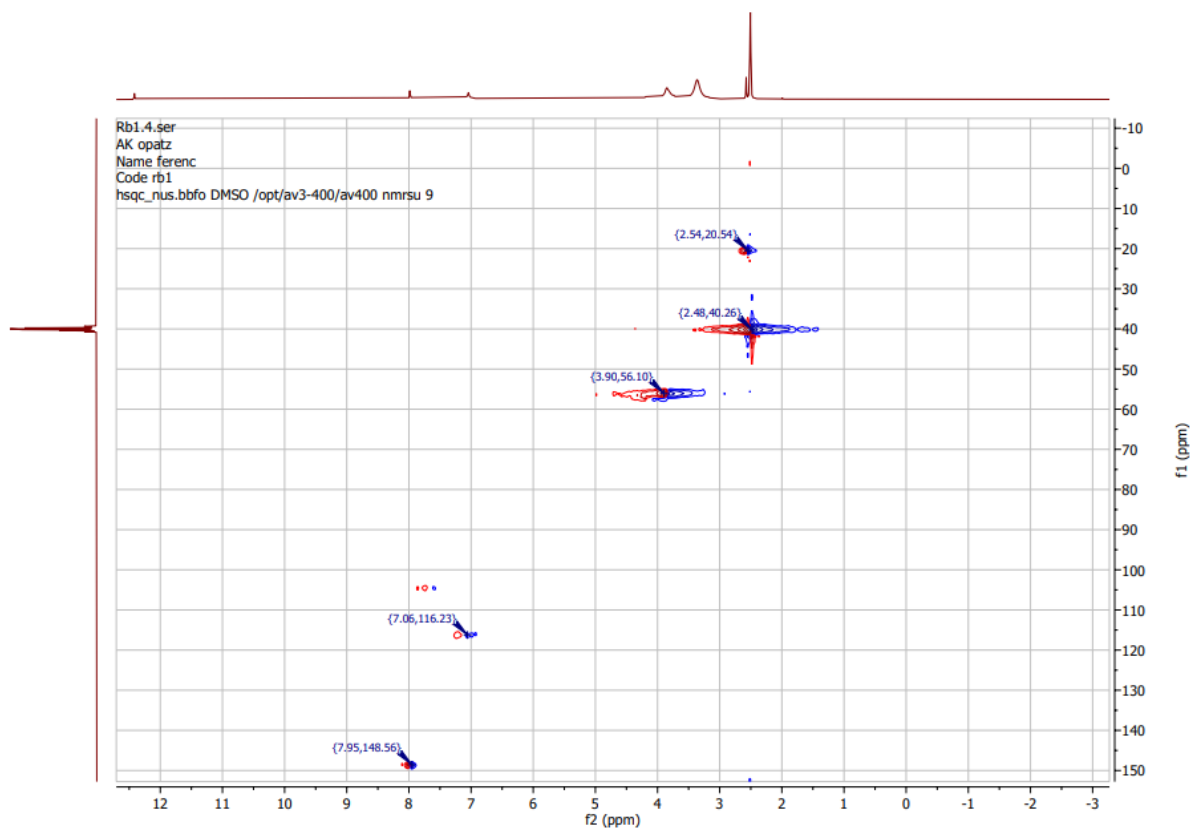


Figure 10 : Spectre HSQC du composé RD1

❖ Analyse du spectre RMN ^{13}C du composé RD1

Le spectre RMN ^{13}C (figure 11) du composé RD1 montre 12 signaux de carbones au lieu de 13. Les carbones des groupes méthyles en position C-5' et C-6' étant isochrones et résonant à δ_c 20,5.

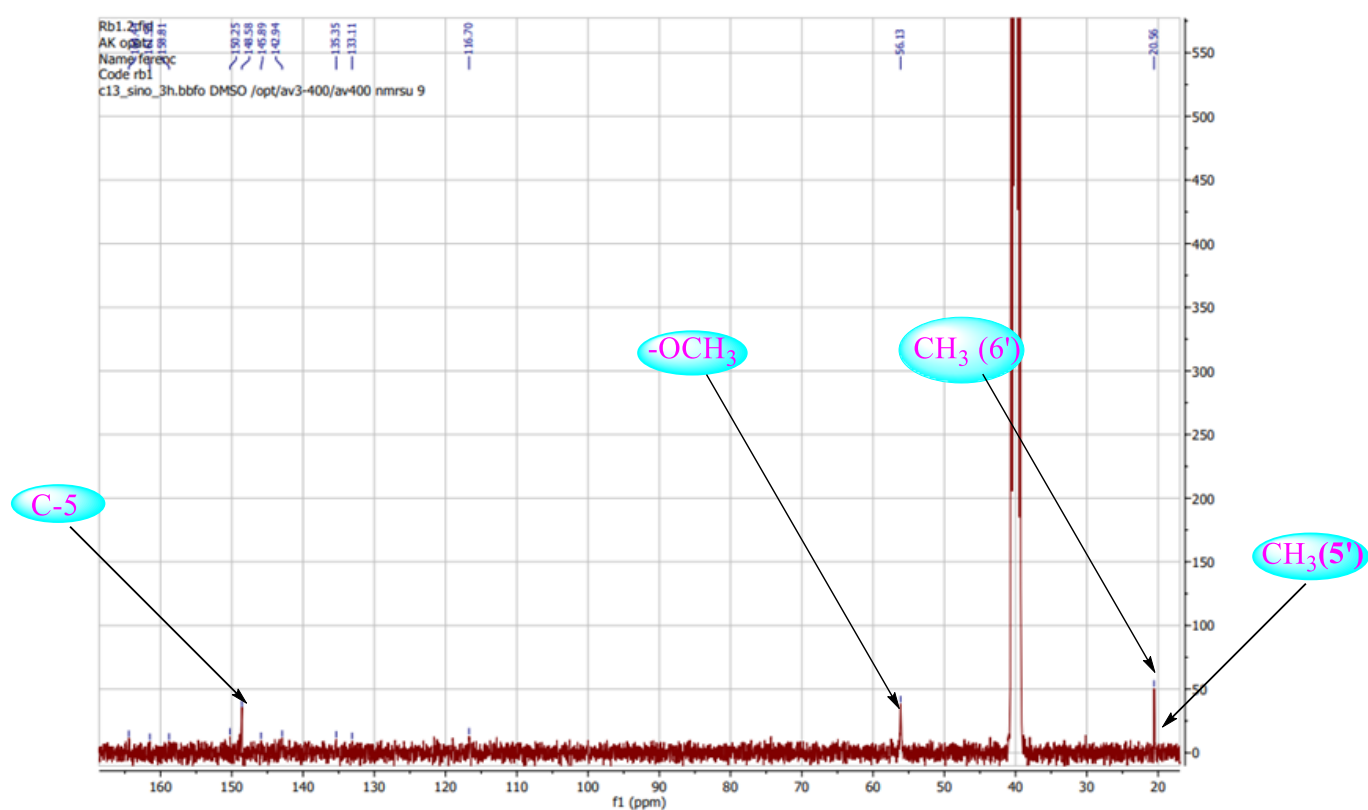


Figure 11: Spectre RMN ^{13}C du composé RD1 dans le DMSO- d_6 à 100MHz

❖ Analyse du spectre HMBC du composé RD1

Le spectre HMBC (**figure 12**) nous montre plusieurs tâches de corrélations dont l'exploitation nous a permis de consolider les attributions de ^1H et ^{13}C . Quelques corrélations sont visibles sur la figure ci-contre :

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

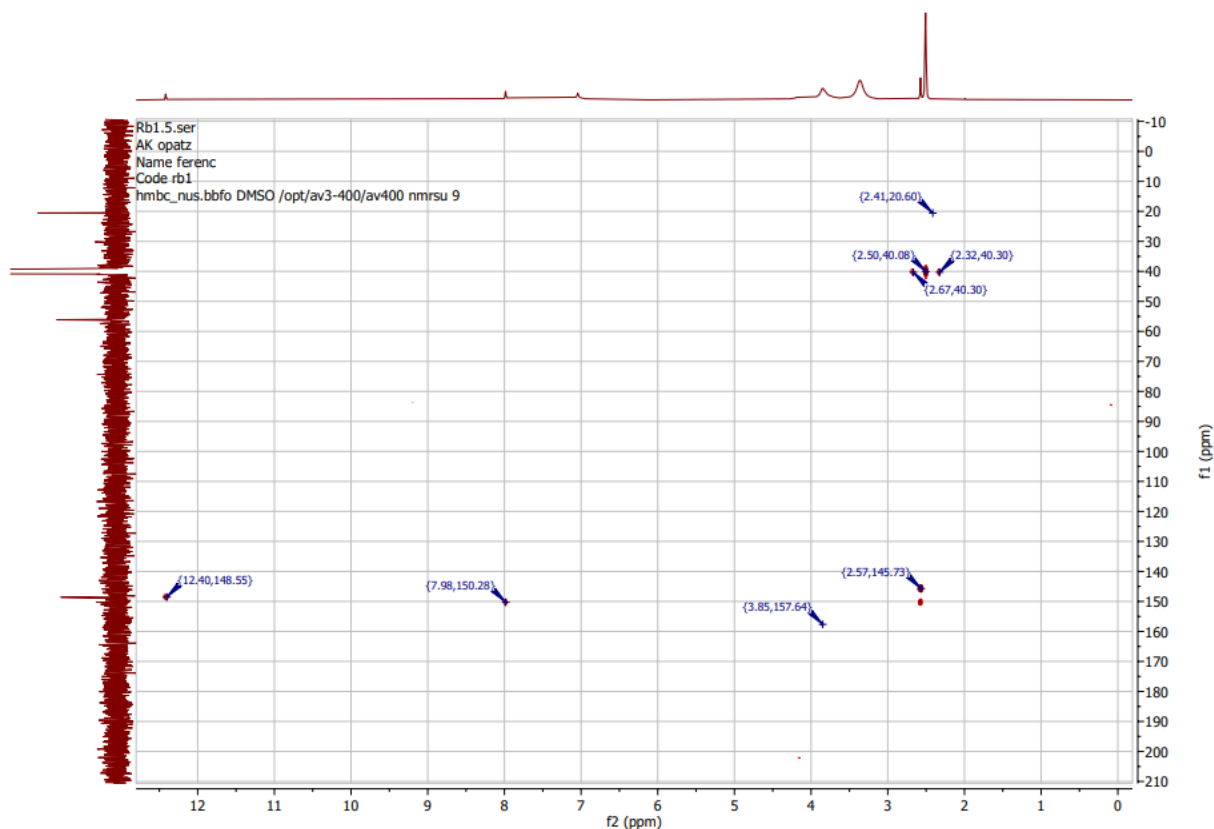


Figure 12: Spectre HMBC du composé RD1

Les attributions des signaux de RMN ^{13}C , ^1H et HMBC ont été faites dans le tableau suivant :

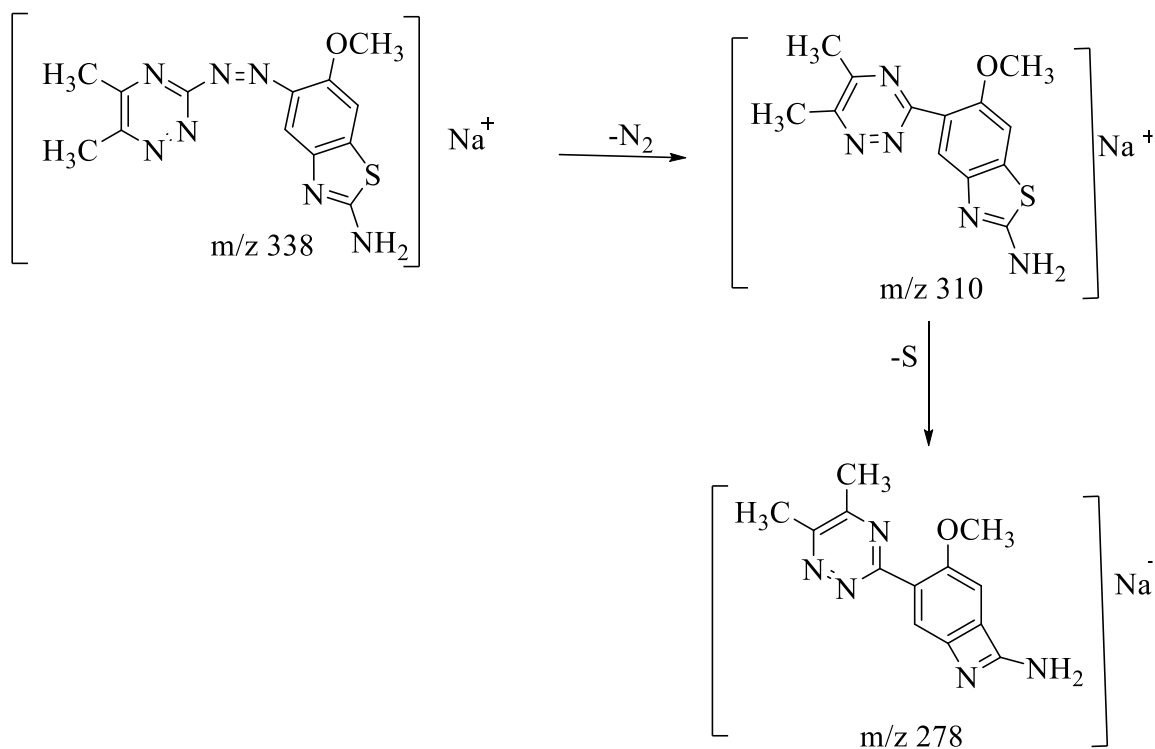
Tableau VI: Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C du composé RD1

N°	δC en ppm	δH en ppm
2	164,4	/
3a	123,1	/
4	116,7	7,98
5	142,9	/
6	150,2	/
7	100,0	7,04
7a	121,6	/
3'	158,8	/
5'	148,5	/
6'	145,8	/

-OCH ₃	56,1	3,86
C _{5'} -CH ₃	20,5	2,57
C _{6'} -CH ₃	20,5	2,57
-NH ₂	/	12,42

❖ Analyse du spectre de masse du composé RD1

Le spectre de masse du composé **RD1** montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire [M⁺+Na⁺] à m/z 338. Le schéma ci-dessous rationalise quelques fragmentations observées sur le spectre de masse :



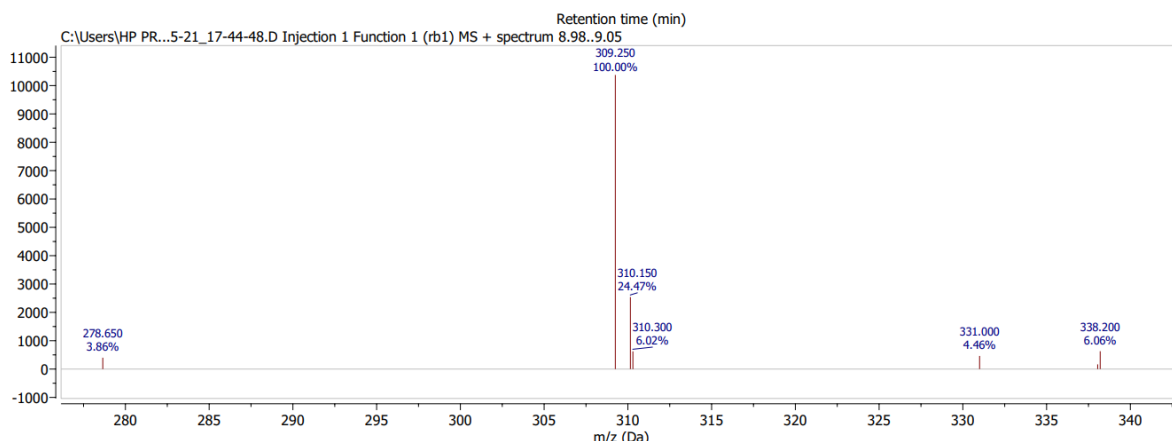


Figure 13: Spectre de masse du composé RD1

II.1.2. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-amino-6-éthoxybenzothiazole

Nous avons fait réagir l'ion diazonium **EM 78** avec le 2-amino-6-éthoxybenzothiazole **PL2 86** suivant l'équation ci-dessous :

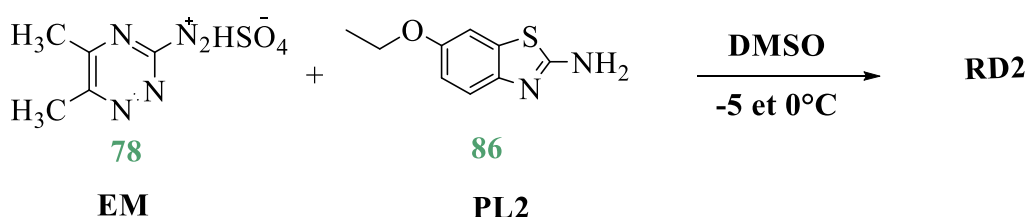


Schéma 17: Réaction de synthèse de RD2

Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD2** de masse **m = 1,985 g** soit un rendement de **60,33 %**. **RD2** se présente sous forme d'une poudre de couleur marron soluble dans le DMSO avec un **R_f=0,8** dans le système MeOH/H₂O (10%).

Au cours de la réaction de **EM** avec le dérivé de 2-aminobenzothiazole **87** il peut se produire deux types de réactions qui sont en compétition comme énoncé plus hauts. Dans ce cas les structures possibles de **RD2** sont :

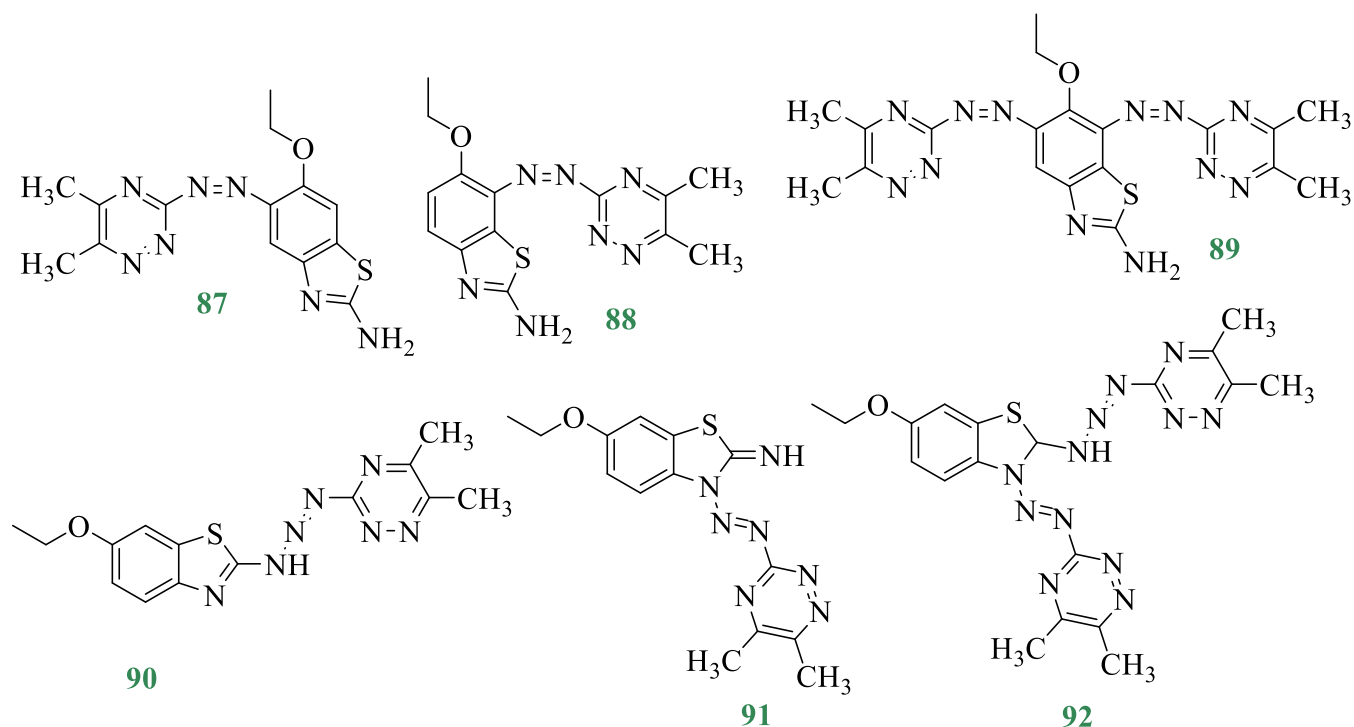


Figure 14: Structures possibles de RD2

❖ Analyse du spectre IR

Le spectre IR (**figure 15**) du composé **RD2** nous présente deux bandes d'élongation à $\nu_{\max}$ 3357 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} caractéristiques des vibrations symétriques et asymétriques de la fonction -NH_2 des amines primaires. La présence de cette bande permet d'exclure les structures **90**, **91**, **92** car dans ces dernières on ne retrouve pas la fonction amine primaire -NH_2 .

Ce spectre présente également : les bandes vers 1532 cm^{-1} et 1081 cm^{-1} , attribuables respectivement à la vibration des liaisons $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}-\text{S}$ du noyau thiazole, la bande à 815 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation de la liaison $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$. Les bandes à 3167 cm^{-1} et 1629 cm^{-1} , sont respectivement attribuables aux vibrations d'élongation $\text{C}-\text{H}$ et $\text{C}=\text{C}$ du cycle benzénique. La bande à 1492 cm^{-1} , due à la vibration du groupement azo $\text{-N}=\text{N}-$.

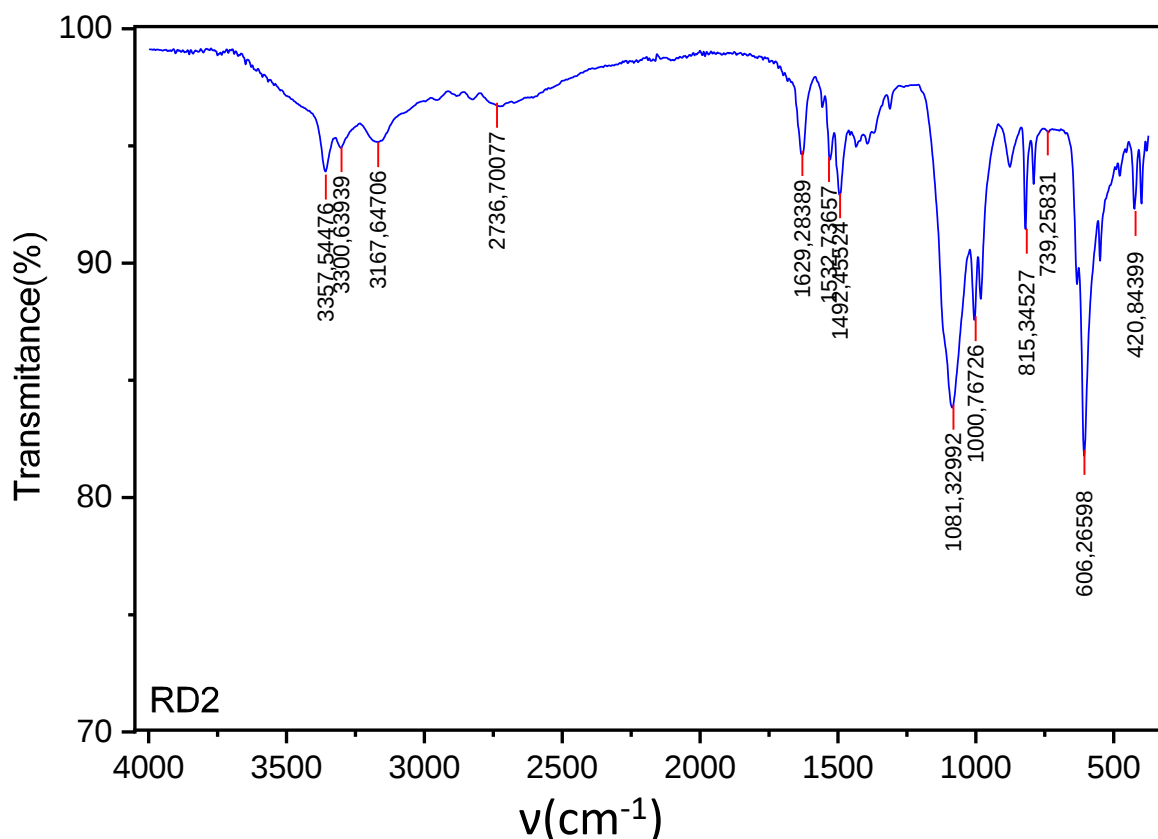


Figure 15: Spectre IR du composé RD2

❖ Analyse du spectre UV

Le spectre UV-visible du composé **RD2** (figure 16) enregistré dans le méthanol, nous montre des bandes d'absorption entre 250-550 nm, suggérant que ce composé absorbe dans le domaine de l'ultra-violet proche du visible et du visible. Connaissant la concentration de la solution du composé **RD2**, nous avons utilisé la formule de Beer-Lambert ($A = \epsilon LC$) pour calculer le coefficient d'absorption molaire à différentes longueurs d'onde. Le tableau VII donne les coefficients d'absorption en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ et leurs logarithmes décimaux :

Tableau VII: Données du spectre UV-visible du composé RD2

λ (nm)	A	ϵ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	$\log \epsilon$
271	0,736	36800	4,56
348	0,498	24900	4,39

Les valeurs des logarithmes des coefficients d'extinction molaire comprises entre 3 et 4 sont typiques des molécules à conjugaison π multiples

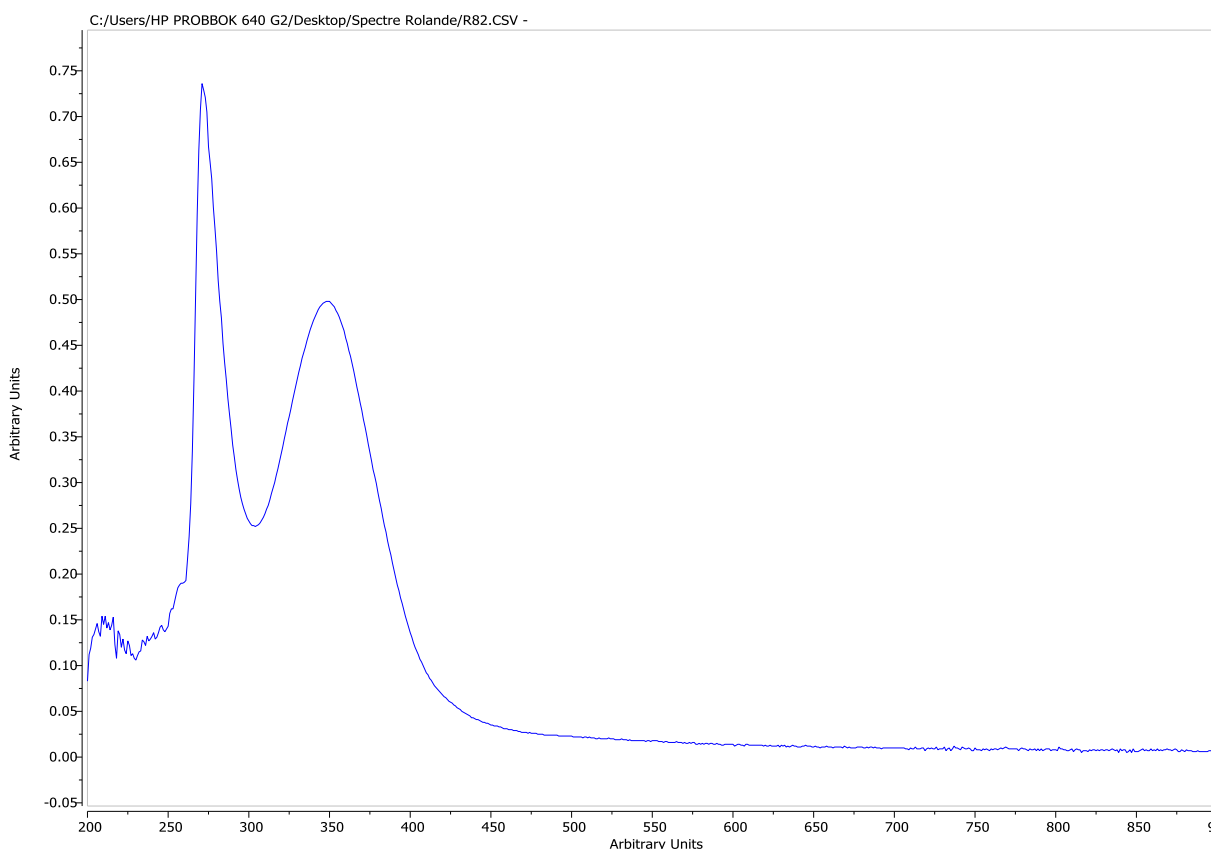


Figure 16: Spectre UV-visible du composé RD2

❖ Analyse du spectre RMN ^1H couplé au spectre HSQC

L'analyse du spectre RMN ^1H (**figure 17**) couplé au spectre HSQC (**figure 18**) nous montre sept familles de protons dont six sont portés par des atomes de carbone notamment :

- Un singulet de deux protons à δ_{H} 12,38 (2H, s) attribuable aux protons $-\text{NH}_2$ de la fonction amine des 2-aminobenzothiazoles.
- Deux singulets d'un proton chacun résonant à δ_{H} 7,98 (1H, s) / δ_{C} 145,61 et δ_{H} 7,04 (1H, s) / δ_{C} 143,04 attribuable respectivement aux protons H-4 et H-7 de la partie aromatique du squelette du 2-aminobenzothiazole.
- Un quadruplet de deux protons à δ_{H} 4,02 (2H, q) / δ_{C} 59,9 assignable aux protons de l'oxyméthylène ($-\text{OCH}_2-$) du groupe éthoxy en position 6.
- deux singulets de trois protons à δ_{H} 2,57 (3H, s) / δ_{C} 21,69 et 2,37 (3H, s) / δ_{C} 20,57 attribuable aux deux groupements méthyle ($-\text{CH}_3$) du squelette triazine de départ.

-Un triplet de trois protons à δ_H 1,20 (3H, t) / δ_C 18,59 assignable aux protons du méthyle appartenant au groupement éthoxy en position 6.

Au regard de ces signaux et notamment des deux singulets d'un proton chacun à δ_H 7,98 (1H, s, H-4) / δ_C 145,61 et δ_H 7,04 (1H, s, H-7) / δ_C 143,04, la structure **87** a été attribué au composé **RD2**.

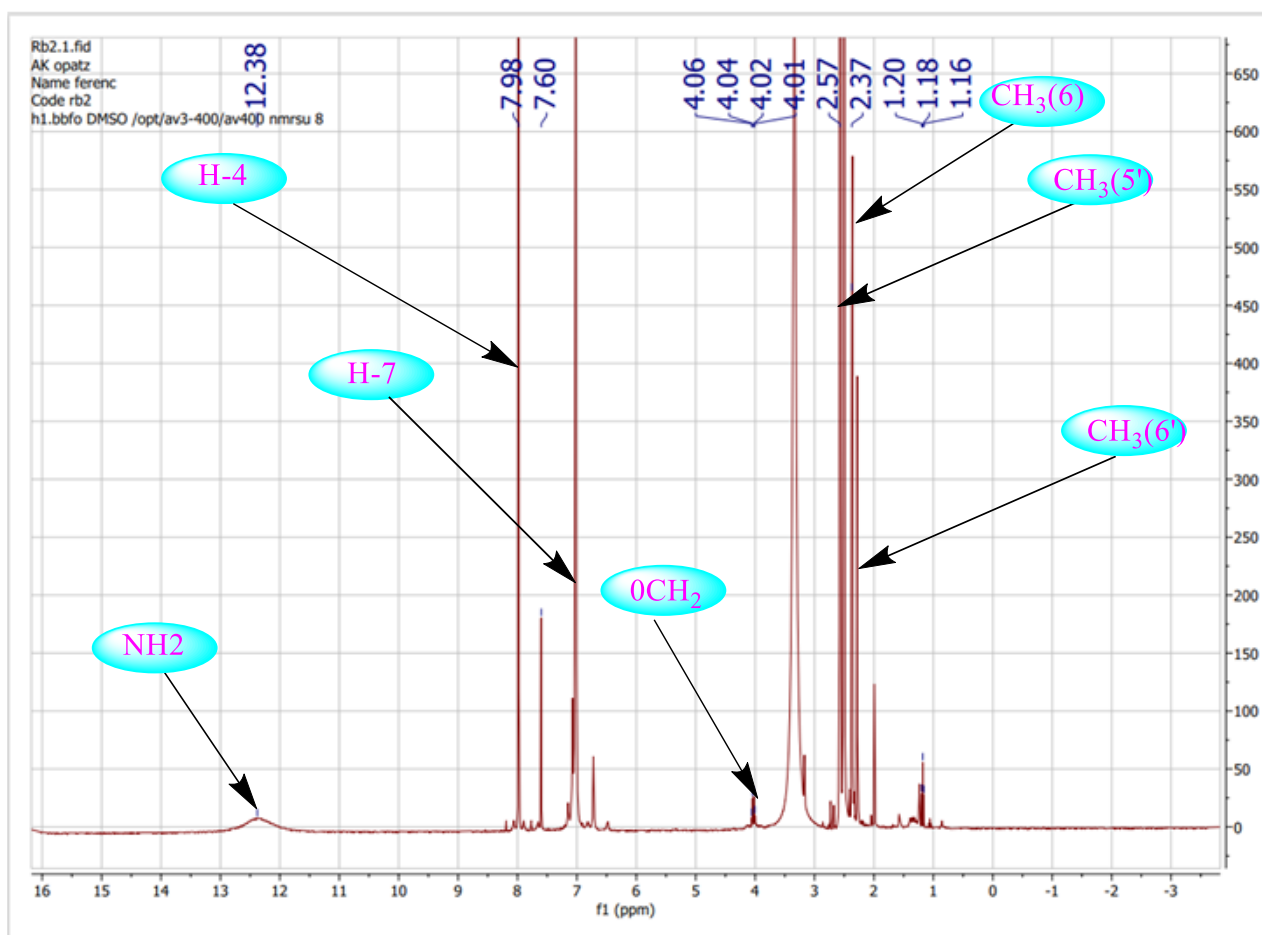
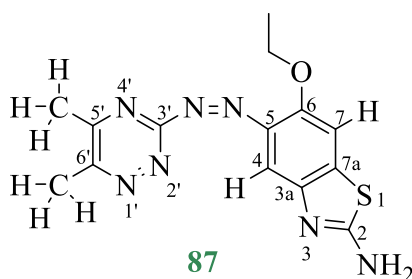


Figure 17: Spectre RMN ¹H du composé RD2 dans le DMSO-*d*₆ à 400MHz

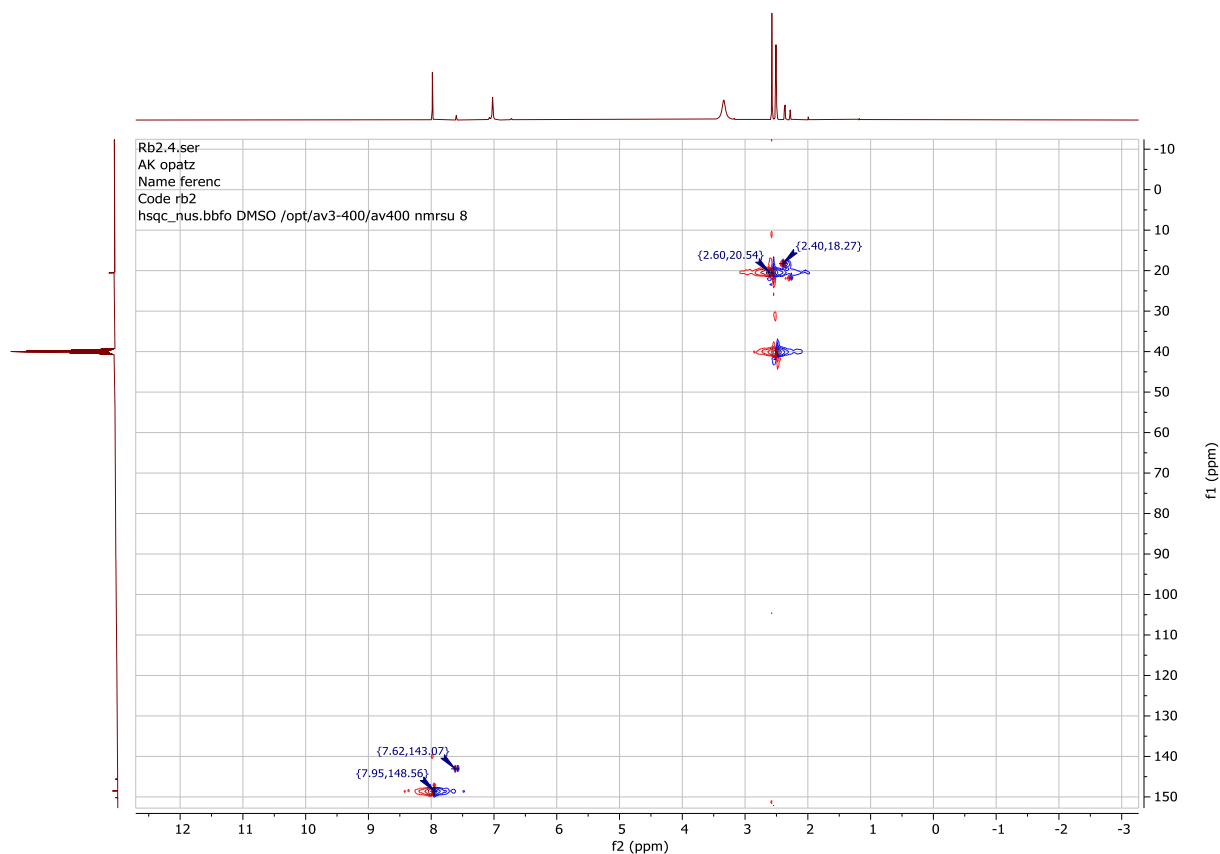


Figure 18: Spectre HSQC du composé RD2

❖ Analyse du spectre RMN ^{13}C du composé RD2

L'analyse du spectre RMN ^{13}C (**figure 19**) du composé **RD2** montre 14 signaux de carbones tel que prédit par la formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{OS}$. Les attributions ont été faites grâce aux corrélations observées sur les spectres HMBC et HSQC, et aussi par comparaison aux données obtenues par simulation.

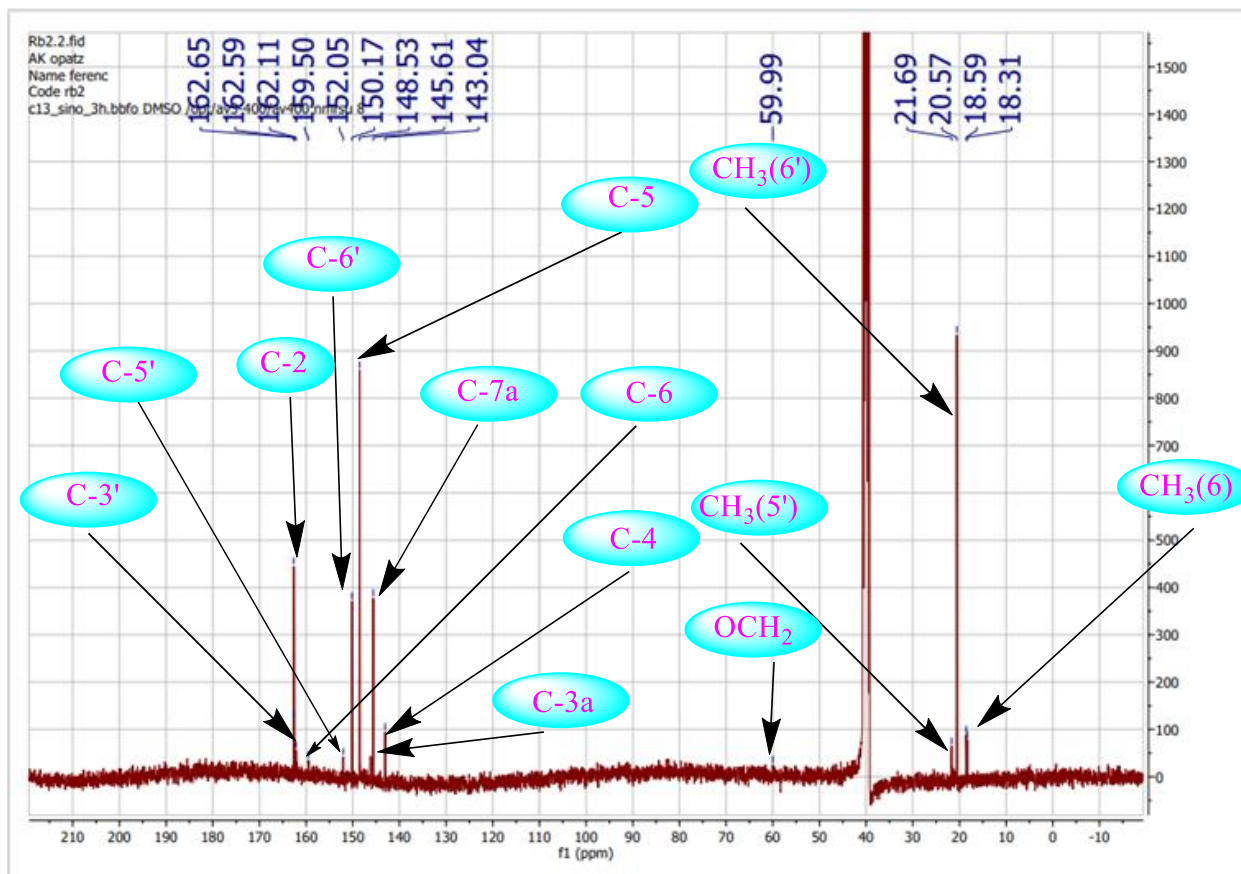


Figure 19: Spectre RMN ^{13}C du composé RD2 dans le DMSO- d_6 à 100MHz

❖ Analyse du spectre HMBC du composé RD2

Le spectre HMBC (figure 20) nous montre plusieurs tâches de corrélations dont l'exploitation nous a permis de consolider les attributions de ^1H et ^{13}C . Quelques corrélations sont résumées dans le tableau VIII :

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

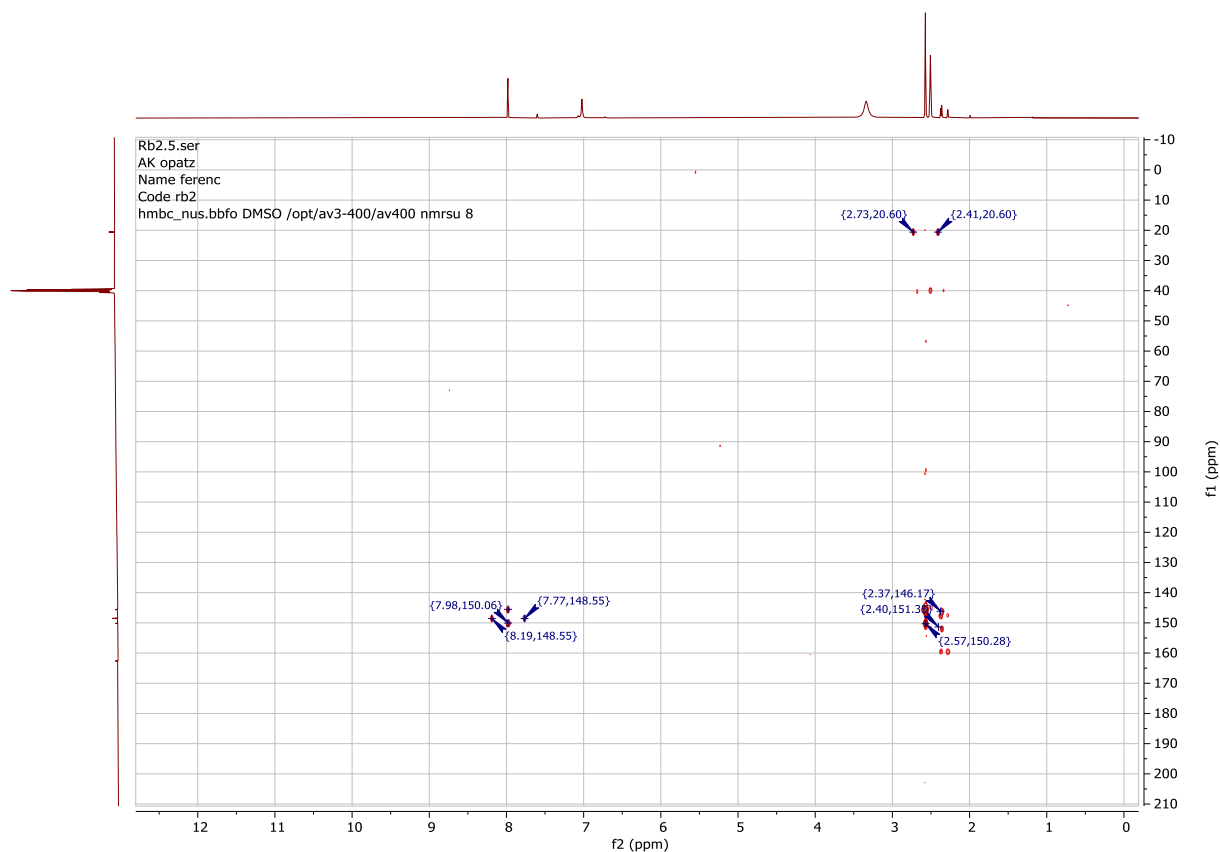


Figure 20: Spectre HMBC du composé RD2

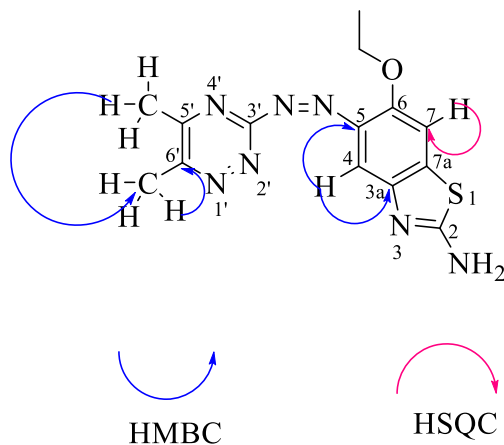


Figure 21: Corrélation HMBC, HSQC

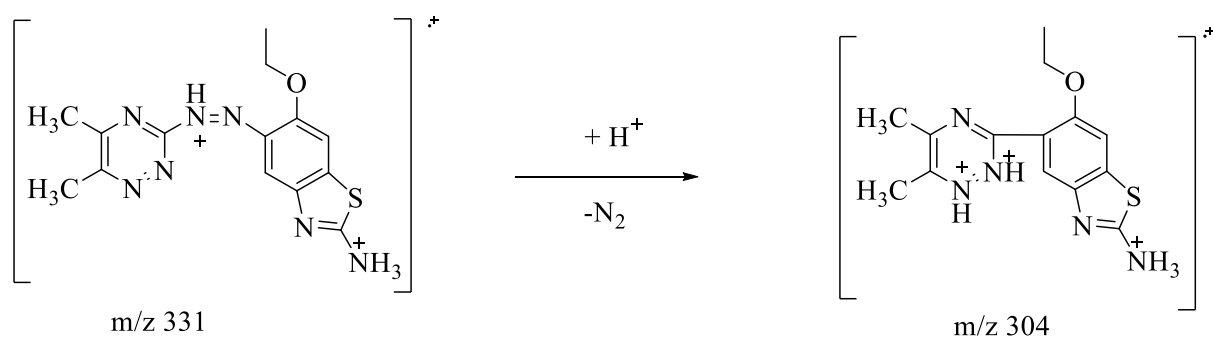
Les attributions des signaux de RMN ^{13}C , ^1H et HMBC ont été faites dans le tableau suivant :

Tableau VIII: Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et HMBC du composé RD2

N°	δC en ppm	δH en ppm	HMBC
2	162,6	/	/
3a	148,5	/	/
4	145,6	7,98 (1H, s)	150,1 ;148,5
5	150,1	/	/
6	162,1	/	/
7	143,0	7,60 (1H, s)	148,5
7a	146,2	/	/
3'	162,5	/	/
5'	159,5	/	/
6'	152,0	/	/
-OCH ₂	59,9	4,02 (2H, q)	/
-CH _{3a}	21,6	2,57 (3H, s)	20,5
-CH _{3b}	20,5	2,37 (3H, s)	152,0
-CH _{3c}	18,5	1,20(3H, t)	/
-NH ₂	/	12,37(2H, s)	/

❖ Analyse du spectre de masse du composé RD2

Le spectre de masse du composé RD2 montre le pic de l'ion moléculaire $[\text{M}+2\text{H}]^+$ à m/z 331. L'ion fragment à m/z 304 se forme par perte d'une molécule de diazote N_2 suivant le schéma ci-dessous :



Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

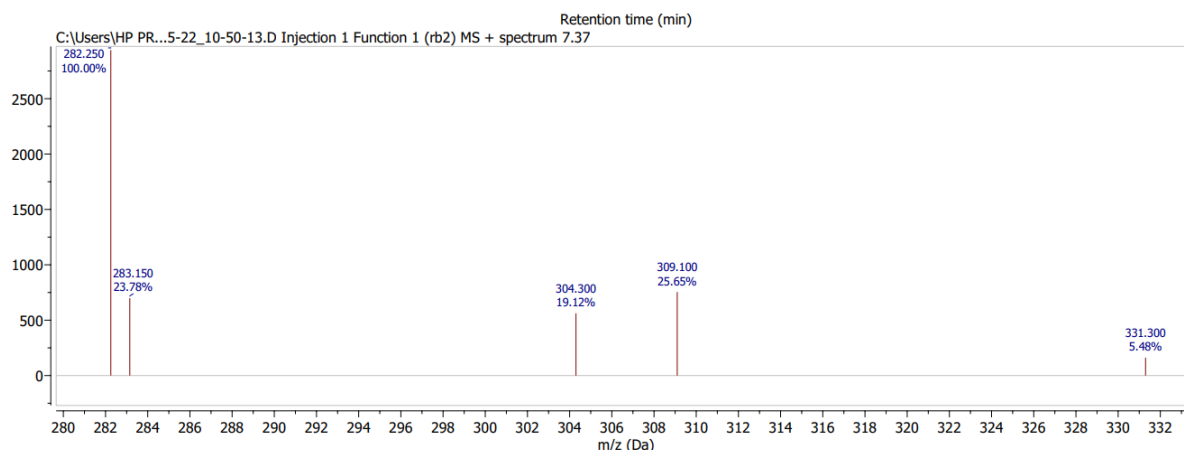


Figure 22: Spectre de masse du composé RD2

II.1.3. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-amino-6-nitrobenzothiazole PL3

Nous avons fait réagir l'ion diazonium **EM 78** avec le 2-amino-6-nitrobenzothiazole **PL3** suivant l'équation ci-dessous :

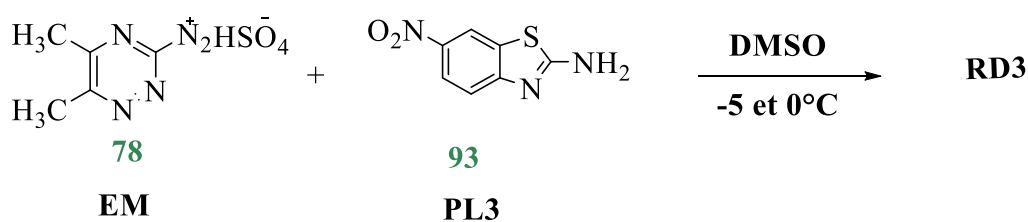


Schéma 18: Réaction de synthèse de RD3

Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD3** de masse **m = 2,316 g** soit un rendement de **70,16 %**. **RD3** se présente sous forme d'une poudre de couleur jaune soluble dans le DMSO, et un **R_f**=0,6 dans le système Hex/AcOEt 70%.

Au cours de la réaction de **EM** avec le dérivé de 2-aminobenzothiazole **93**, il peut se produire deux types de réactions qui sont en compétition comme énoncé plus haut. Dans ce cas les structures possibles de **RD3** sont :

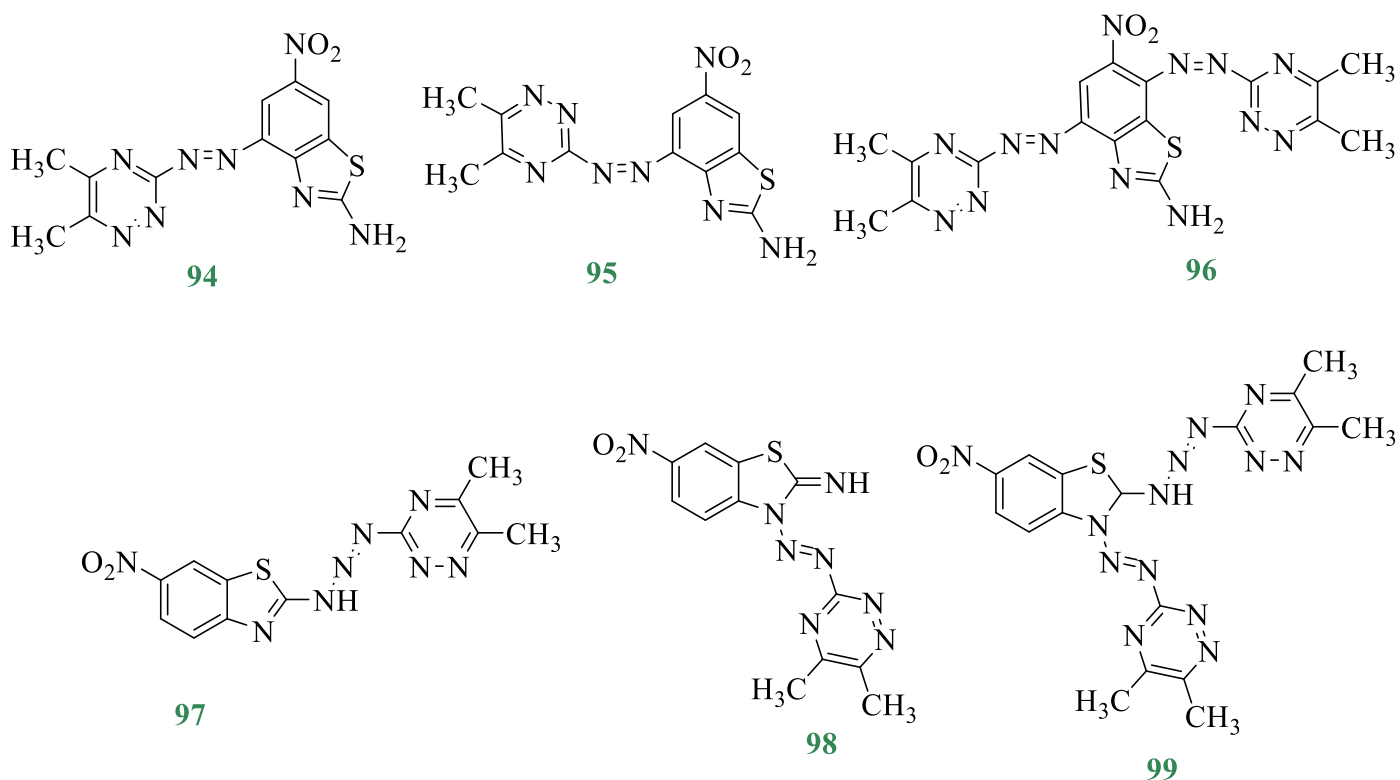


Figure 23: Structures possibles de RD3

❖ Analyse du spectre IR

Le spectre IR (**figure 24**) du composé **RD3** nous présente une bande à 1335 cm^{-1} attribuable à la liaison (N-N=N) des triazènes. On remarque également sur ce spectre l'absence des bandes de vibration caractéristiques de la fonction amine primaire ainsi que la présence de la bande à 1335 cm^{-1} permet d'exclure les structures **94**, **95**, et **96** car dans ces dernières on ne retrouve pas cette fonction mais plutôt celle des amines primaires.

Ce spectre fait également ressortir les bandes de vibration à : 3103 cm^{-1} et 1508 cm^{-1} , correspondant respectivement aux vibrations des liaisons C-H et C=C du cycle benzénique, 1580 cm^{-1} et 1057 cm^{-1} , attribuables respectivement aux vibrations des liaisons C=N et C-S du

noyau thiazole, 710 cm^{-1} , due à la déformation des liaisons C-H du cycle benzénique.

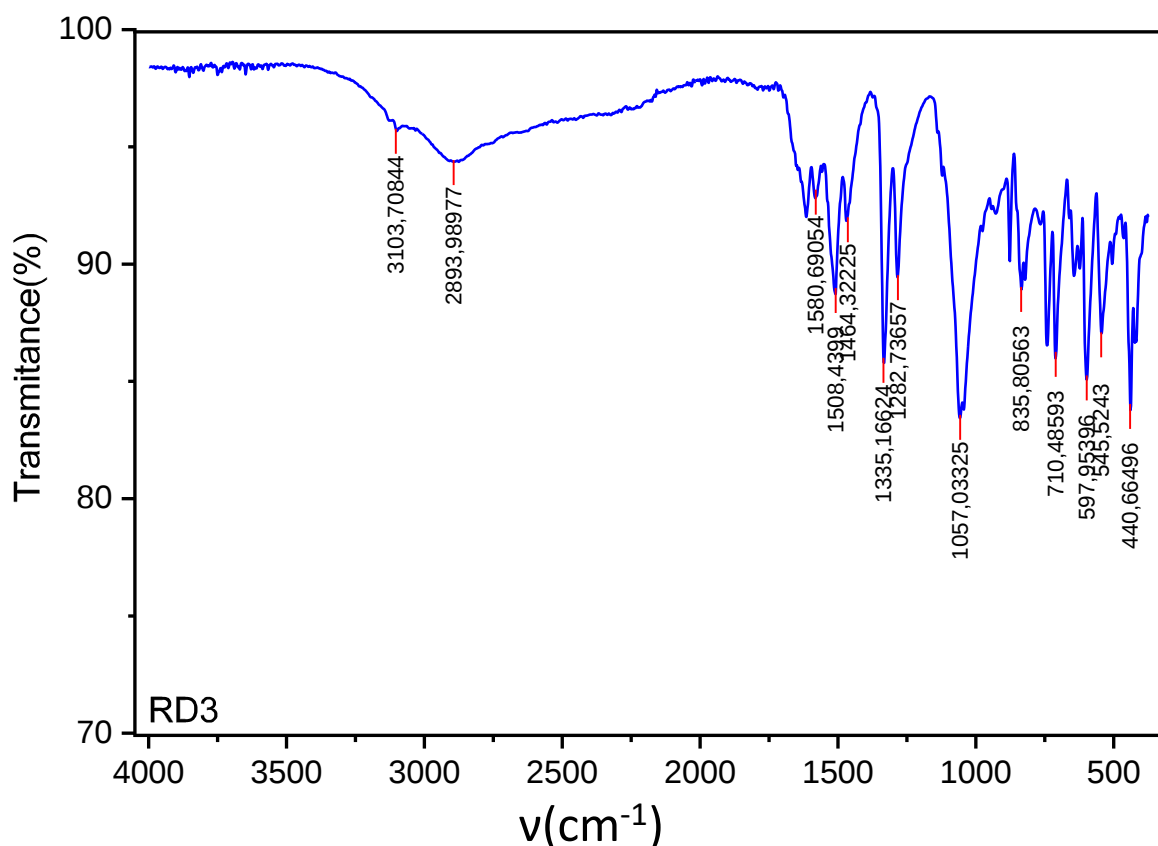


Figure 24: Spectre IR du composé RD3

❖ Analyse du spectre UV

Le spectre UV-visible du composé **RD3** (figure 25) enregistré dans le méthanol, nous montre des bandes d'absorption entre 250-450 nm, suggérant que ce composé absorbe dans le domaine allant du proche UV au visible. Connaissant la concentration de la solution du composé **RD3**, nous avons utilisé la formule de Beer-Lambert ($A = \epsilon LC$) pour calculer le coefficient d'absorption molaire à différentes longueurs d'onde. Le tableau ci-dessous donne les coefficients d'absorption en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et leurs logarithmes décimaux :

Tableau IX: Données du spectre UV-visible du composé RD3

λ (nm)	A	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	$\log \epsilon$
268	0,461	23050	4,36
351	1,777	88850	4,94

Les valeurs des logarithmes des coefficients d'extinction molaire comprises entre 4 et 5 sont typiques des molécules à conjugaison π multiples.

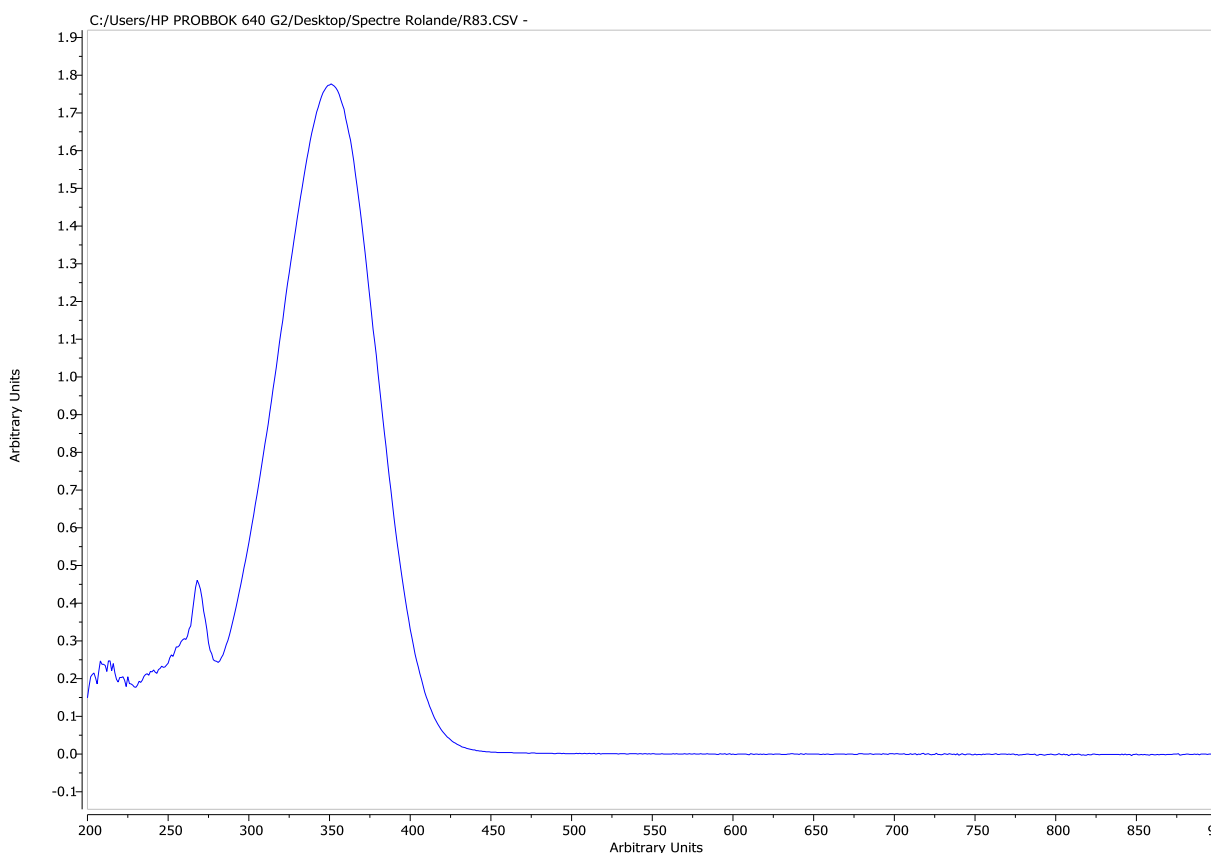


Figure 25: Spectre UV-visible du composé RD3

❖ Analyse du spectre RMN ^1H couplé au spectre HSQC

L'analyse du spectre RMN ^1H (figures 26 et 27) en conjonction avec le spectre HSQC (figures 28) nous montre cinq familles de protons dont quatre sont portés par des atomes de carbone notamment :

- un singulet d'un proton à δ_{H} 8,25 (1H, s) attribuable aux protons $\text{H}-\text{N}=\text{C}-$ de la fonction imine;
- Un système ABX constitué de trois protons aromatiques résonant à δ_{H} 8,68 (1H, d, $J=2,44\text{Hz}$, H-7) / δ_{C} 118,17; à δ_{H} 8,09 (1H, dd, $J=2,44$ et $J=8,92\text{Hz}$, H-5) / δ_{C} 122,3 et à δ_{H} 7,41 (1H, d, $J=8,92\text{Hz}$, H-4) / δ_{C} 117,2 attribuables aux protons en position 7, 5 et 4 du 2-amino-6-nitrobenzothiazole;
- un singulet de six protons à δ_{H} 2,57 (6H, s) / δ_{C} 20,5 attribuables aux deux groupements méthyles ($-\text{CH}_3$) du squelette triazine de départ.

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

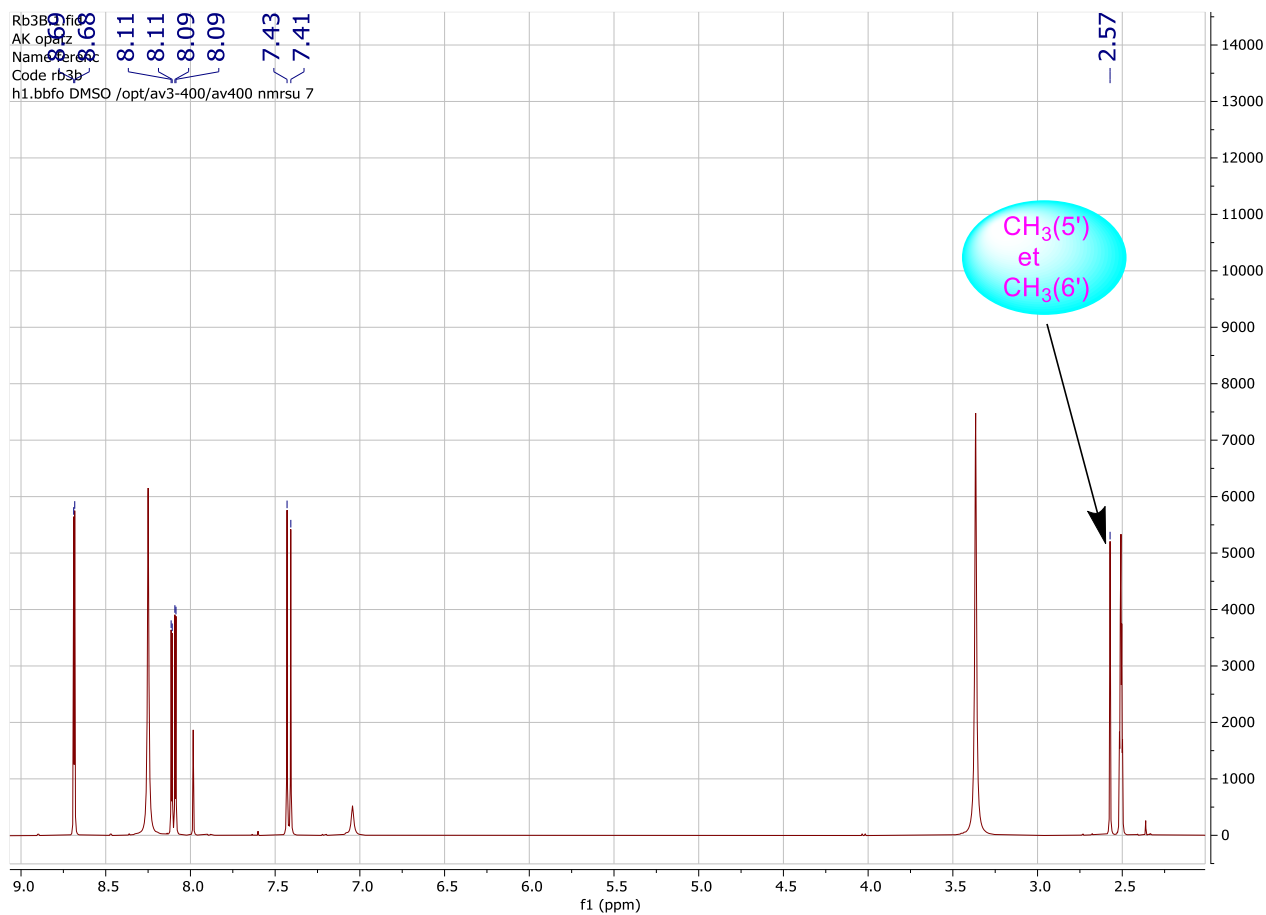


Figure 26: Spectre RMN ^1H complet du composé RD3 dans le DMSO- d_6 à 400 Hz

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

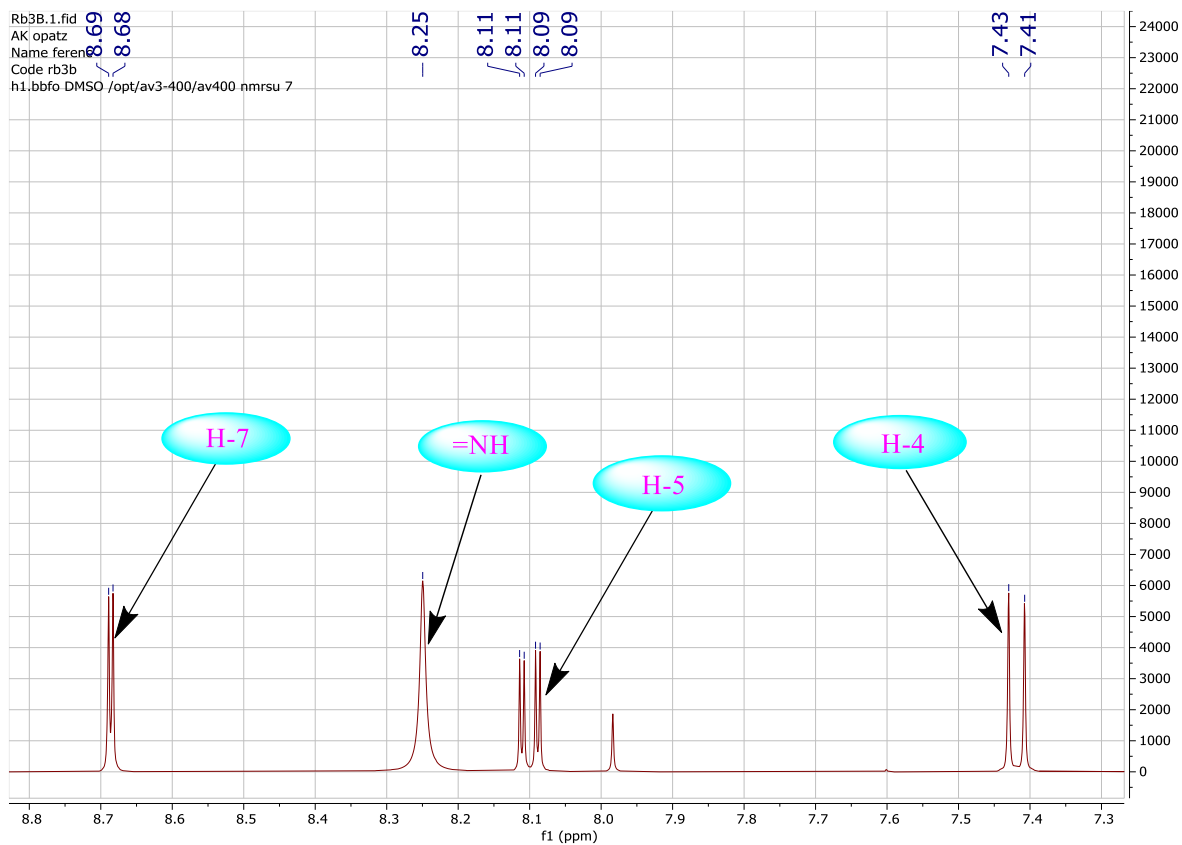


Figure 27: Spectre RMN ^1H champ faible du composé RD3 dans le DMSO- d_6 à 400 Hz

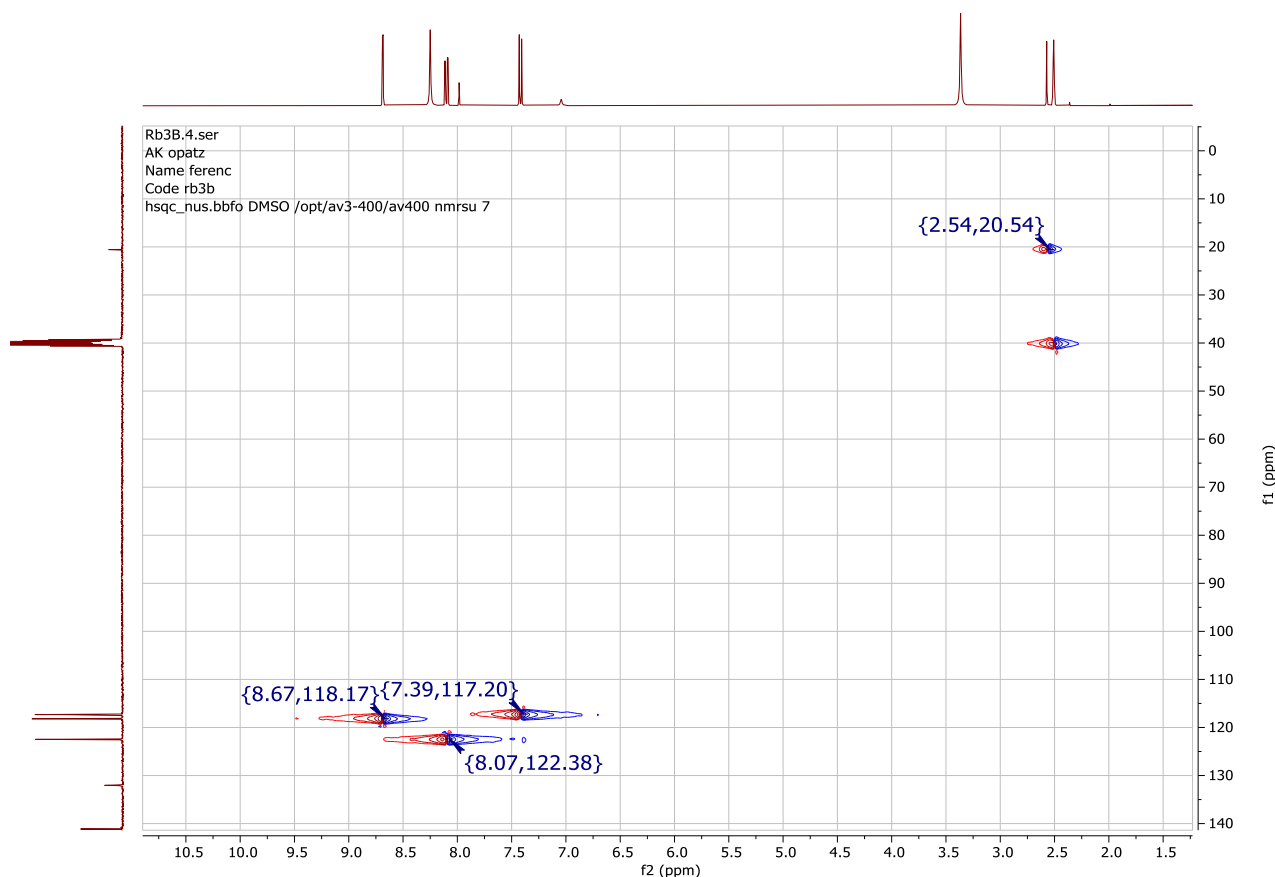
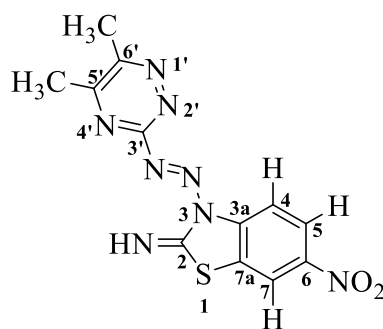


Figure 28: Spectre HSQC du composé RD3

L'analyse de ces spectres nous a permis d'attribuer au composé **RD3** la structure **98** correspondant à la formule brute : $C_{12}H_{10}O_2N_8S$



❖ Analyse du spectre RMN ^{13}C du composé RD3

Le spectre RMN ^{13}C (figure 29) du composé **RD3** montre 11 signaux de carbone au lieu de 12 comme indiqué par la formule brute $C_{12}H_{10}O_2N_8S$. Ceci est dû à la présence au sein de cette molécule, de deux carbones isochrones C-5' et C-6', résonant à δ_C 20,5. Les attributions ont été faites d'une part grâce aux corrélations observées sur les spectres HMBC et HSQC, et d'autre part par comparaison aux données obtenues par simulation.

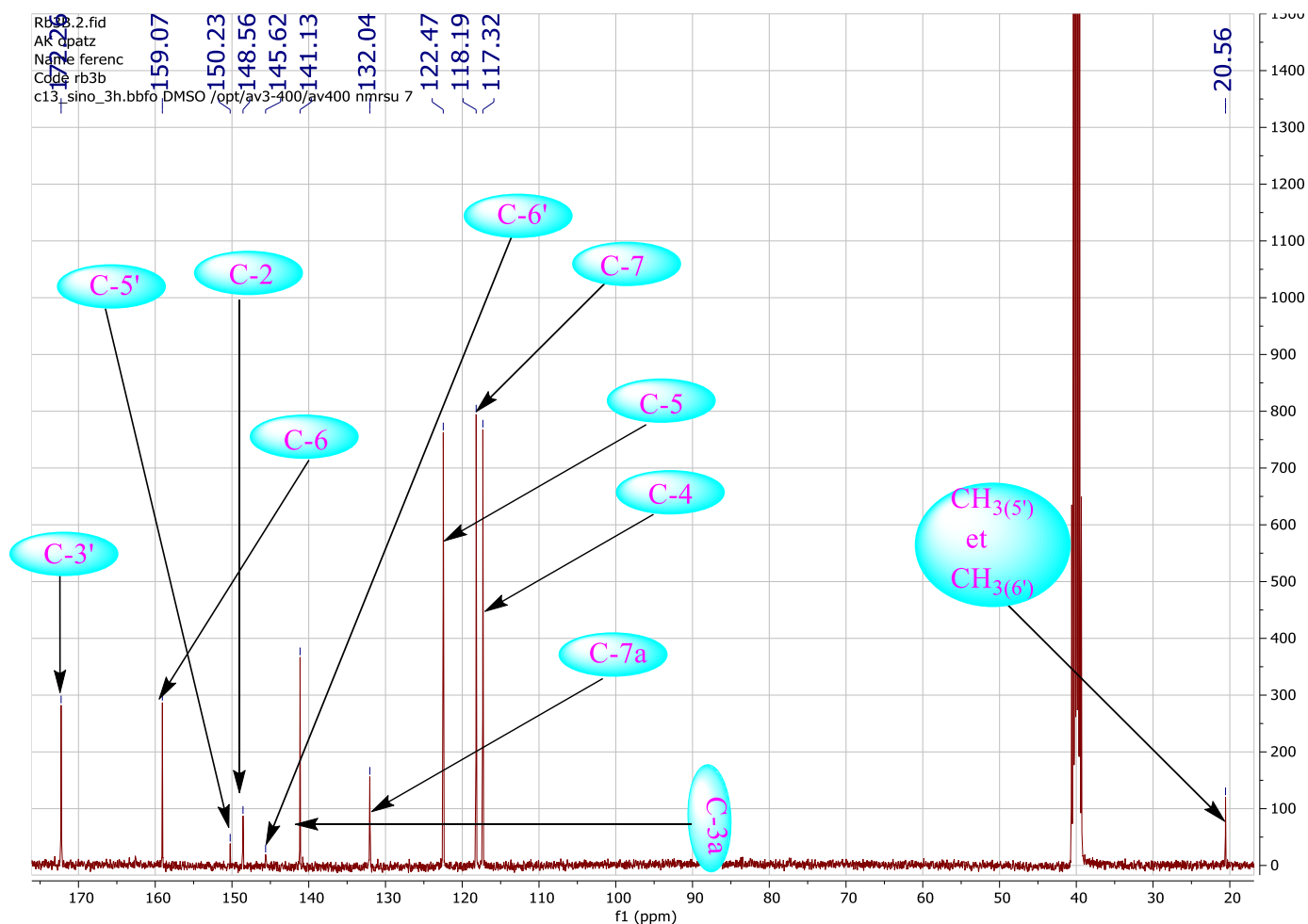


Figure 29: Spectre RMN ^{13}C du composé RD3

❖ Analyse du spectre COSY du composé RD3

Le spectre COSY confirme la présence du système ABX par les corrélations observées entre les protons H-5 et H-7, et entre les protons H-5 et H-4.

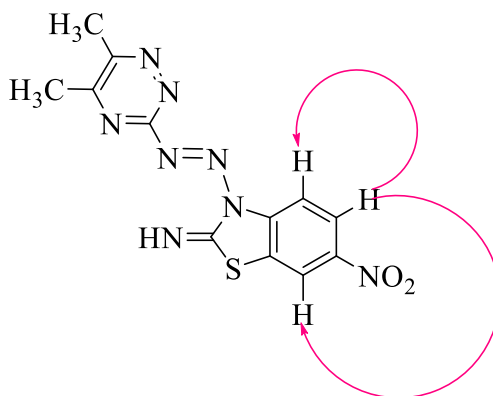


Figure 30: Corrélation COSY du composé RD3

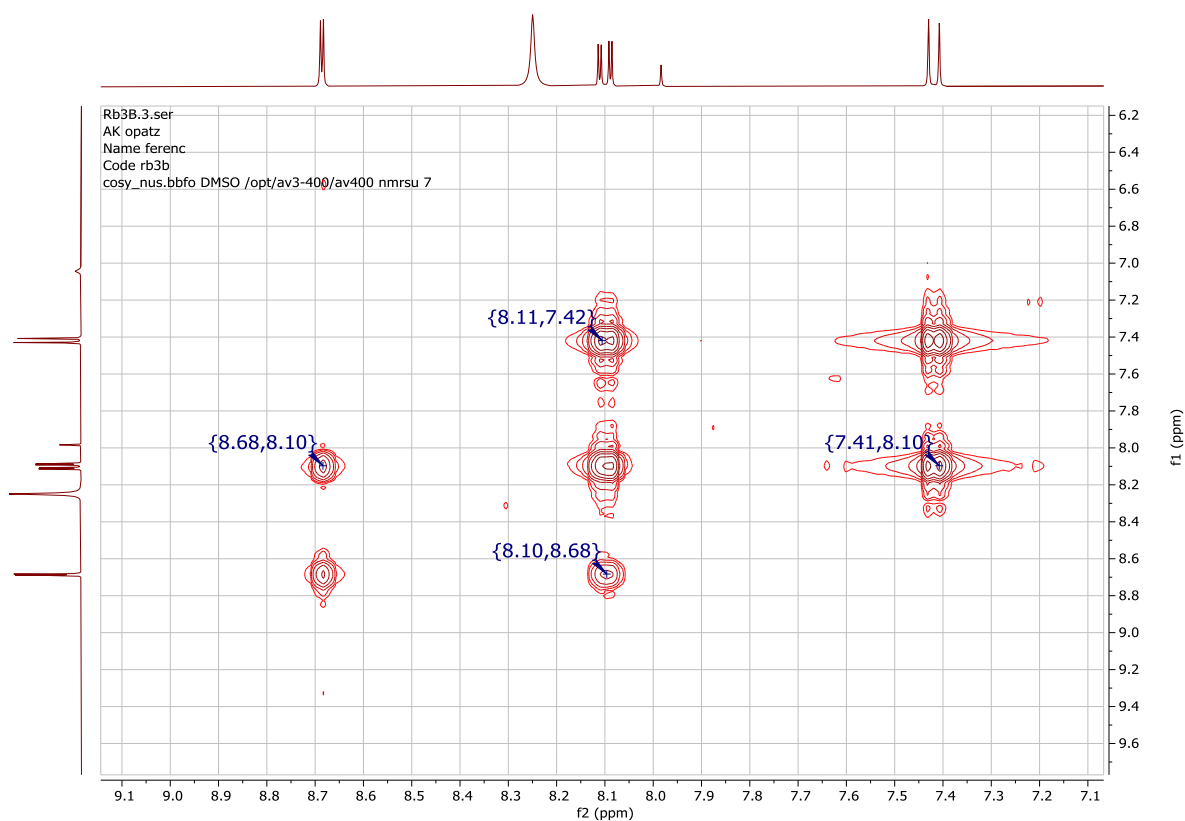


Figure 31: Spectre COSY du composé RD3

❖ Analyse du spectre HMBC du composé RD3

Le spectre HMBC (**figure 32**) révèle plusieurs corrélations qui ont permis de confirmer les attributions des signaux de ^1H et ^{13}C . Quelques-unes de ces corrélations sont illustrées dans le tableau X :

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

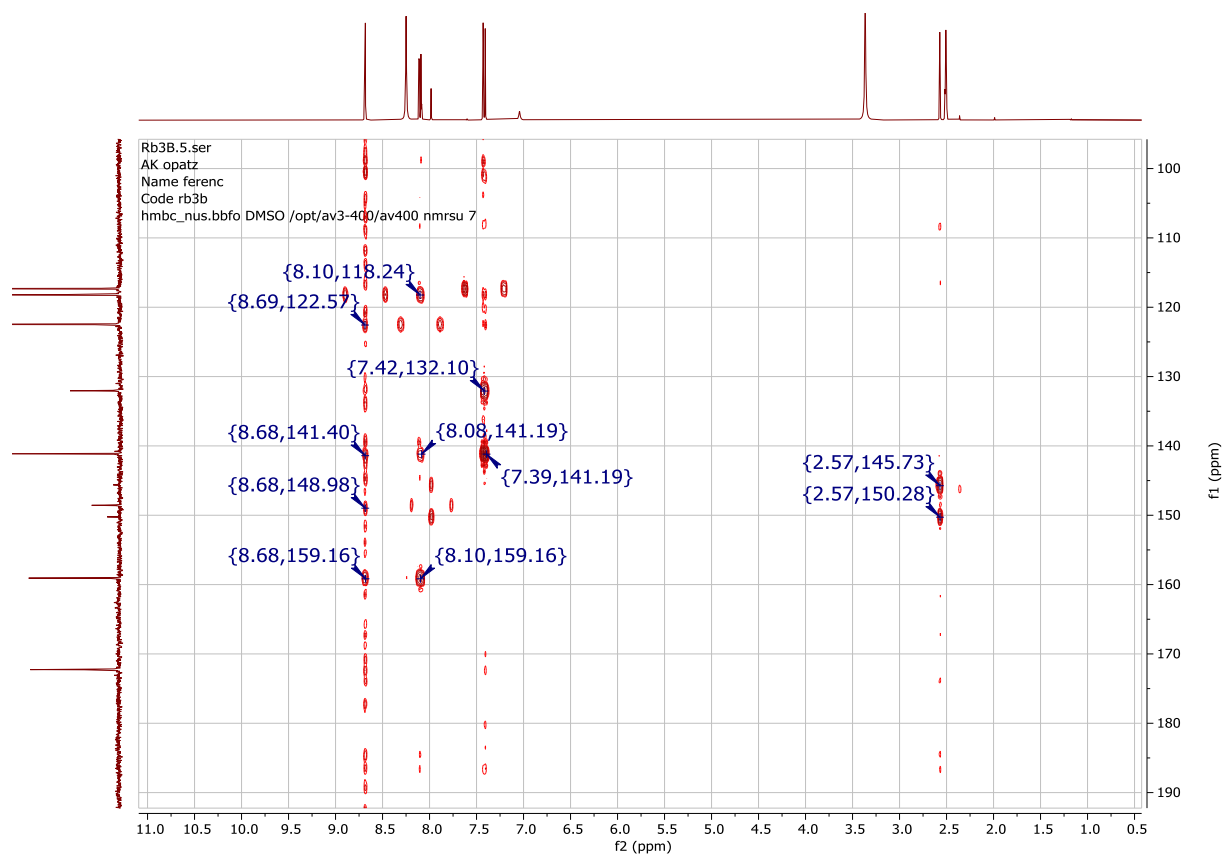


Figure 32: Spectre HMBC du composé RD3

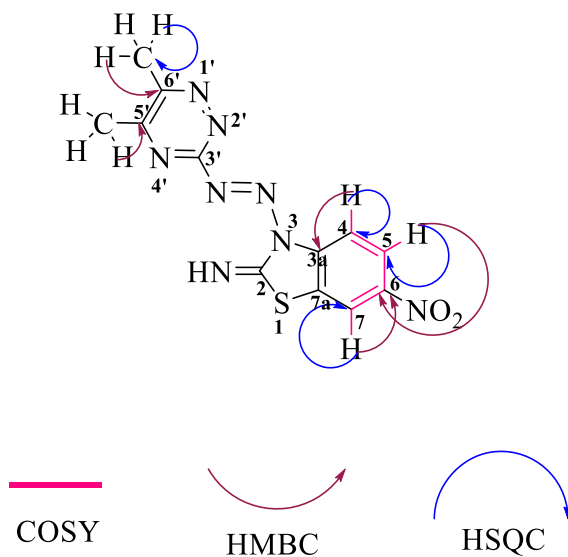


Figure 33: Corrélation COSY, HMBC, HSQC du composé RD3

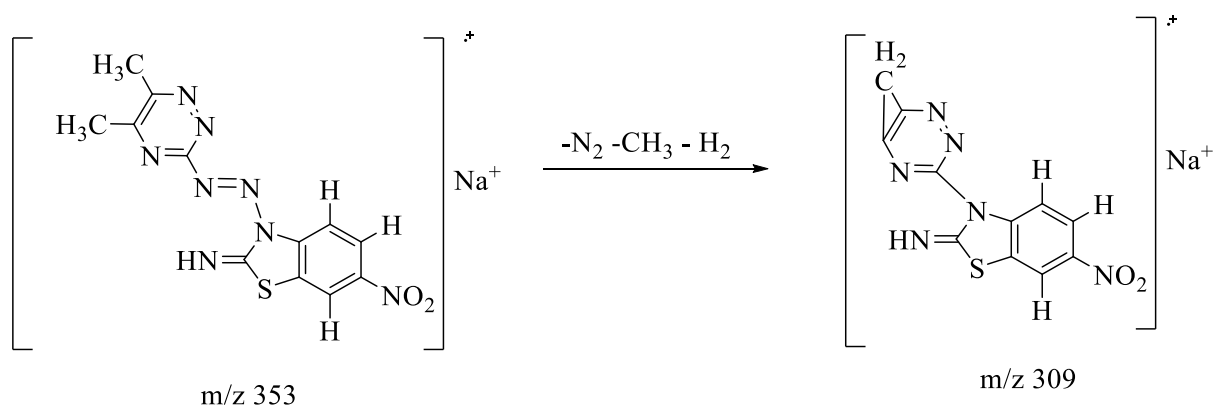
Les attributions des signaux de RMN ^{13}C , ^1H et HMBC ont été faites dans le tableau suivant :

Tableau X: Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et HMBC du composé RD3

N°	δC en ppm	δH en ppm	HMBC
2	148,5	/	/
3a	141,1	/	/
4	118,1	7,41 (1H, d, J=8,92Hz)	149,1 ; 132,0
5	122,4	8,09 (1H, dd, J=2,44 et J=8,92Hz)	159,0 ; 141,1
6	159,0	/	/
7	118,1	8,68 (1H, d, J=2,44Hz, H-7)	122,4 ; 141,1 ; 148,5 ; 159,0
7a	132,0	/	/
3'	172,2	/	/
5'	150,2	/	/
6'	145,6	/	/
-CH _{3a} et -CH _{3b}	20,5	2,57 (6H, s)	20,5
=NH	/	8,25 (1H, s)	/

❖ Analyse du spectre de masse du composé RD3

Le spectre de masse du composé RD3 montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire $[\text{M}^+ + \text{Na}^+]$ à m/z 353. Le schéma ci-dessous rationalise une fragmentation observée sur le spectre de masse :



Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

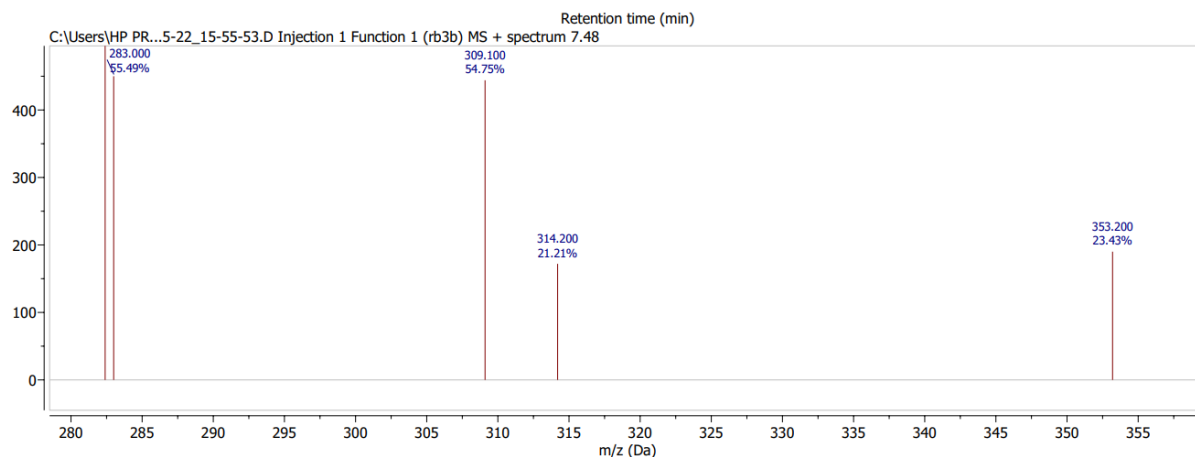


Figure 34: Spectre de masse du composé RD3

II.1.4. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et le 2-aminobenzothiazole PL4

Nous avons fait réagir l'ion diazonium **EM 78** avec le 2-aminobenzothiazole **PL4** suivant l'équation ci-dessous :

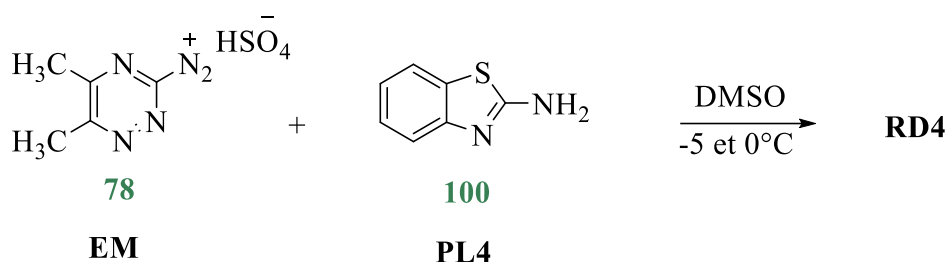


Schéma 19: Réaction de synthèse de RD4

Au terme de la réaction, nous avons obtenu une poudre de couleur marron de masse **m** = **2,908g** soluble dans le DMSO. Le produit est en cours d'analyse.

II.1.5. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM et 2-amino-5,6-diméthylbenzothiazole PL5

Nous avons fait réagir l'ion diazonium **EM 78** avec le 2-amino-5,6-diméthylbenzothiazole **PL5** suivant l'équation ci-dessous :

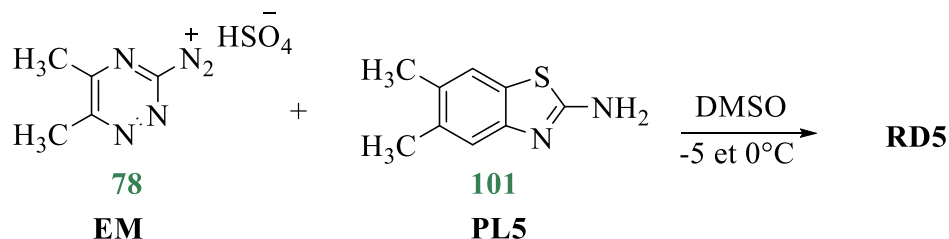


Schéma 20: Réaction de synthèse de RD5

Au terme de la réaction nous avons obtenu une poudre de couleur marron ayant une masse **m** = **3,102 g**, soluble dans le DMSO. Le produit est en cours d'analyse.

II.1.6. Couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine EM le 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine PL6

Nous avons fait réagir l'ion diazonium **EM 78** avec le 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine **HL** suivant l'équation ci-dessous :

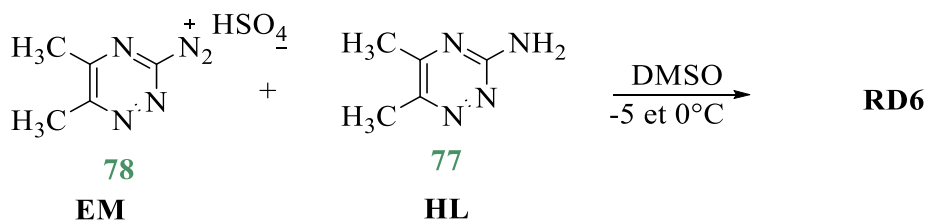


Schéma 21: Réaction de synthèse de RD6

Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD6** de masse **m** = **1,952 g**, soit un rendement de **95,73 %**. **RD6** se présente sous la forme d'une poudre de couleur jaune soluble dans le DMSO, Rf=0,83 dans l'acétate d'éthyle.

❖ Analyse du spectre UV

Le spectre UV-visible du composé **RD6** (**figure 35**) enregistré dans le méthanol, nous montre des bandes d'absorption entre 250-450 nm, suggérant que ce composé absorbe dans le domaine du proche UV et du visible. Connaissant la concentration de la solution du composé **RD6**, nous avons utilisé la formule de Beer-Lambert ($A = \epsilon LC$) pour calculer le coefficient d'absorption molaire à différentes longueurs d'onde. Le tableau ci-dessous donne les coefficients d'absorption en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et leurs logarithmes décimaux :

Tableau XI: Données du spectre UV-visible du composé RD6

λ (nm)	A	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	log ϵ
273	1,163	58150	4,76
343	0,872	43600	4,63

Les valeurs des logarithmes des coefficients d'extinction molaire comprises entre 4 et 5 sont typiques des molécules à conjugaison π multiples.

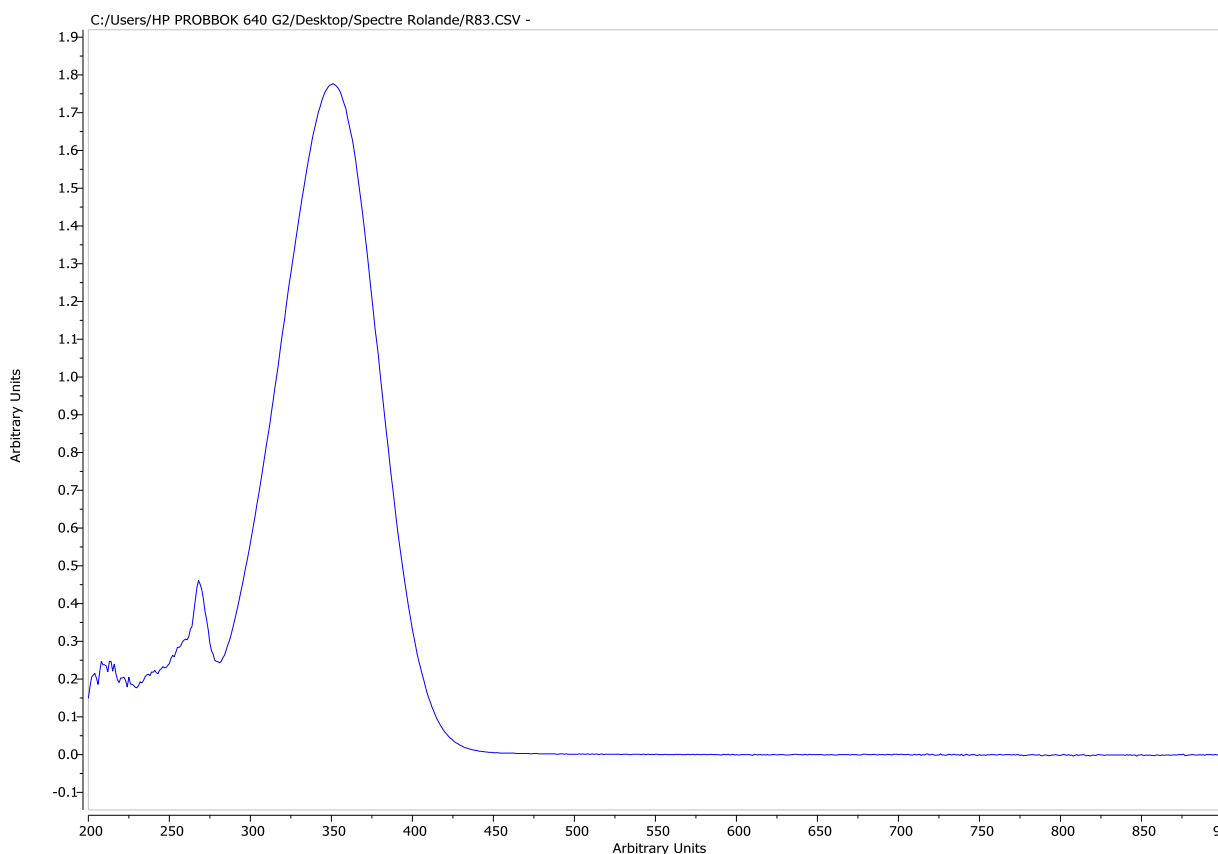


Figure 35: Spectre UV-visible du composé RD6

❖ Analyse du spectre IR

Le spectre IR (**figure 35**) du composé **RD6** montre plusieurs bandes caractéristiques du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine. La bande caractéristique de la vibration des liaisons -NH_2 s'observe sous la forme de deux bandes asymétrique et symétrique à 3305 et 3361cm^{-1} . La bande à 3167cm^{-1} est caractéristique de la présence des groupements alkyls (-CH_3) dans la molécule. La présence de la double liaison -C=C- ainsi que la liaison -C=N- du triazine sont responsables de la présence des bandes à 1528cm^{-1} et 1629cm^{-1} . La bande à 1484cm^{-1} est due à la présence du groupement azo (N=N). La présence de la bande -NH_2 montre que ce dernier n'a pas participé à la réaction chimique. Etant donné que notre copulant **RD6** ne présente aucun autre site potentiel de substitution électrophile, nous avons envisagé qu'au cours de la réaction

de l'ion diazonium **EM** avec le triazine **PL6**, ce dernier réagit avec l'une de ses formes mésomères via l'un des méthyls de son squelette pour donner le produit final. Au cours de cette réaction, on peut assister à une substitution nucléophile du groupement $-N_2$, dans ce cas, on obtiendrait le composé **RD6** ou à une addition électrophile sur la triple liaison $N \equiv N$ qui conduirait alors au produit **RD6'**. Le mécanisme que nous proposons est donc le suivant :

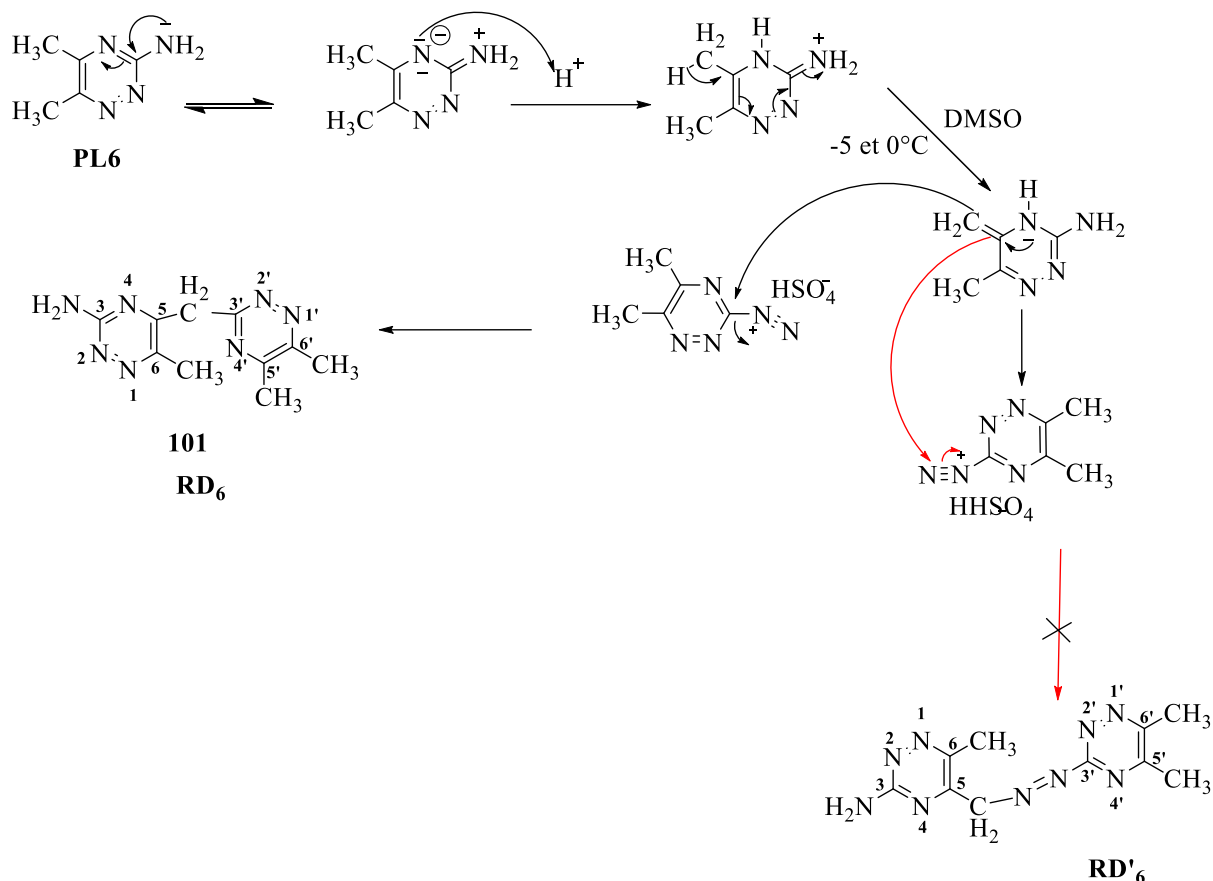


Schéma 22: Mécanisme de formation de **RD6**

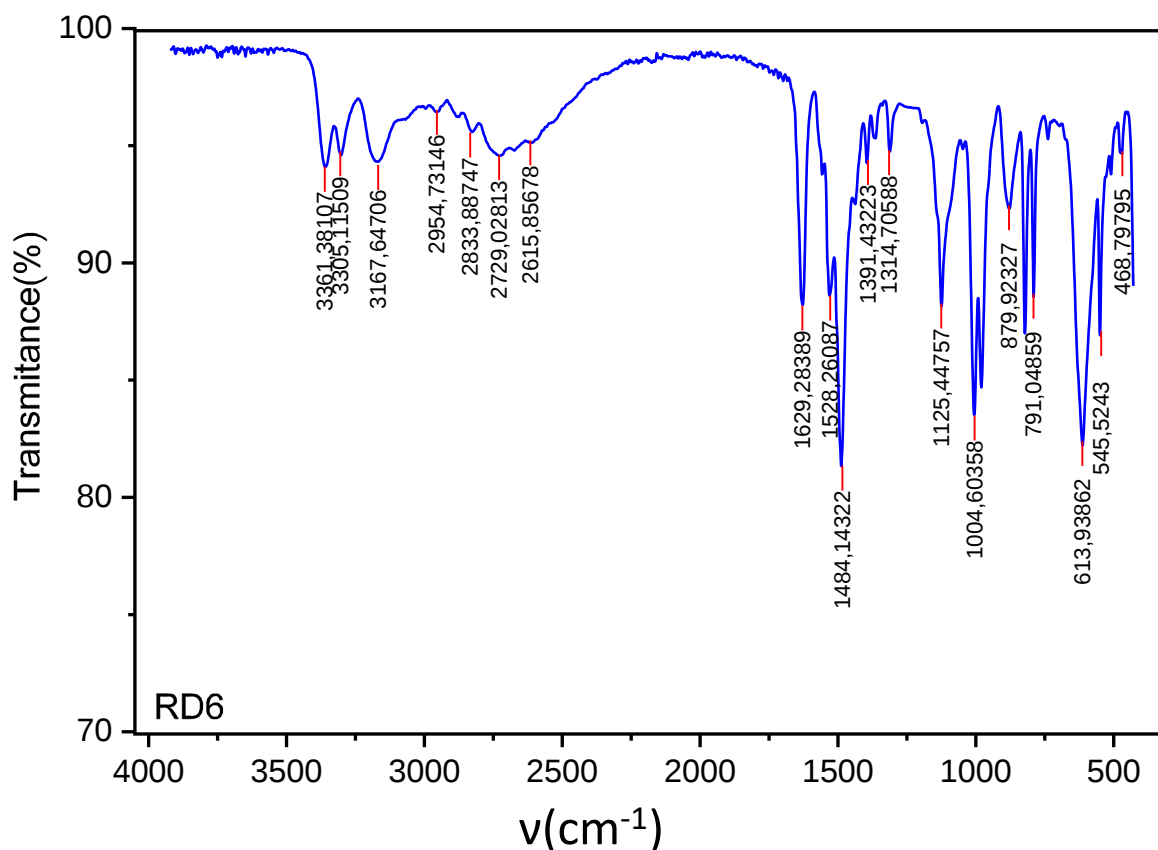


Figure 36: Spectre IR du composé RD6

❖ Analyse du spectre RMN ¹H

L'analyse du spectre RMN ¹H (**figure 37**) du composé **RD6** nous montre trois signaux de protons dans les champs forts attribuables aux trois méthyls et au méthylène de notre molécule. En effet les deux méthyls de l'ion diazonium **EM** résonnent sous forme d'un singulet d'un signal à δ_H 2,57. Les hydrogènes du méthylène et ceux du méthyl du copulant **HL** résonnent respectivement sous forme de singulet à δ_H 2,37 et 2,28.

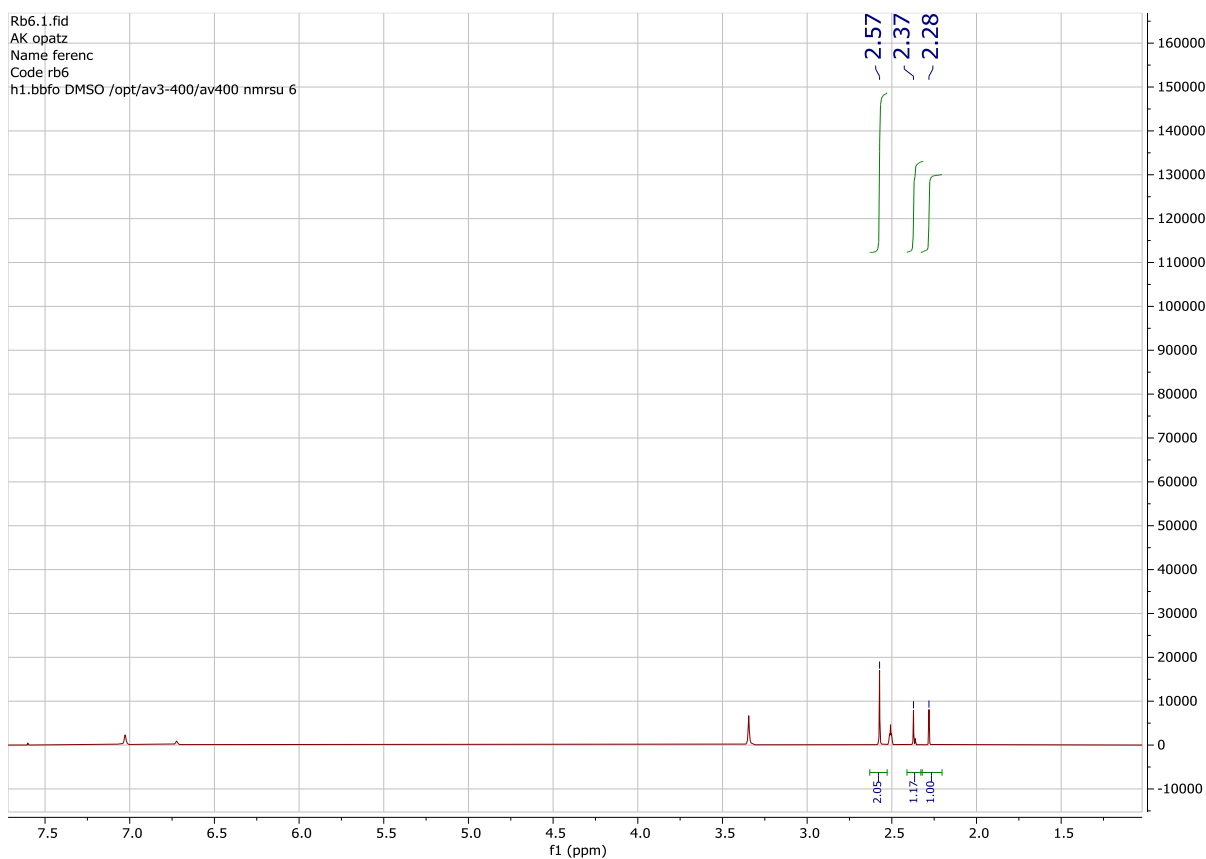


Figure 37: Spectre RMN ^1H du composé RD6 dans le DMSO- d_6 à 400MHz

❖ Analyse du spectre HSQC

Le spectre HSQC (**figure 38**) du composé **RD6** montre quatre taches de corrélation correspondant aux trois méthyls et au méthylène de la molécule. On observe sur ce spectre que les trois méthyls résonnent à des déplacements chimiques différents contrairement à ce que nous avons observé dans le spectre RMN ^1H .

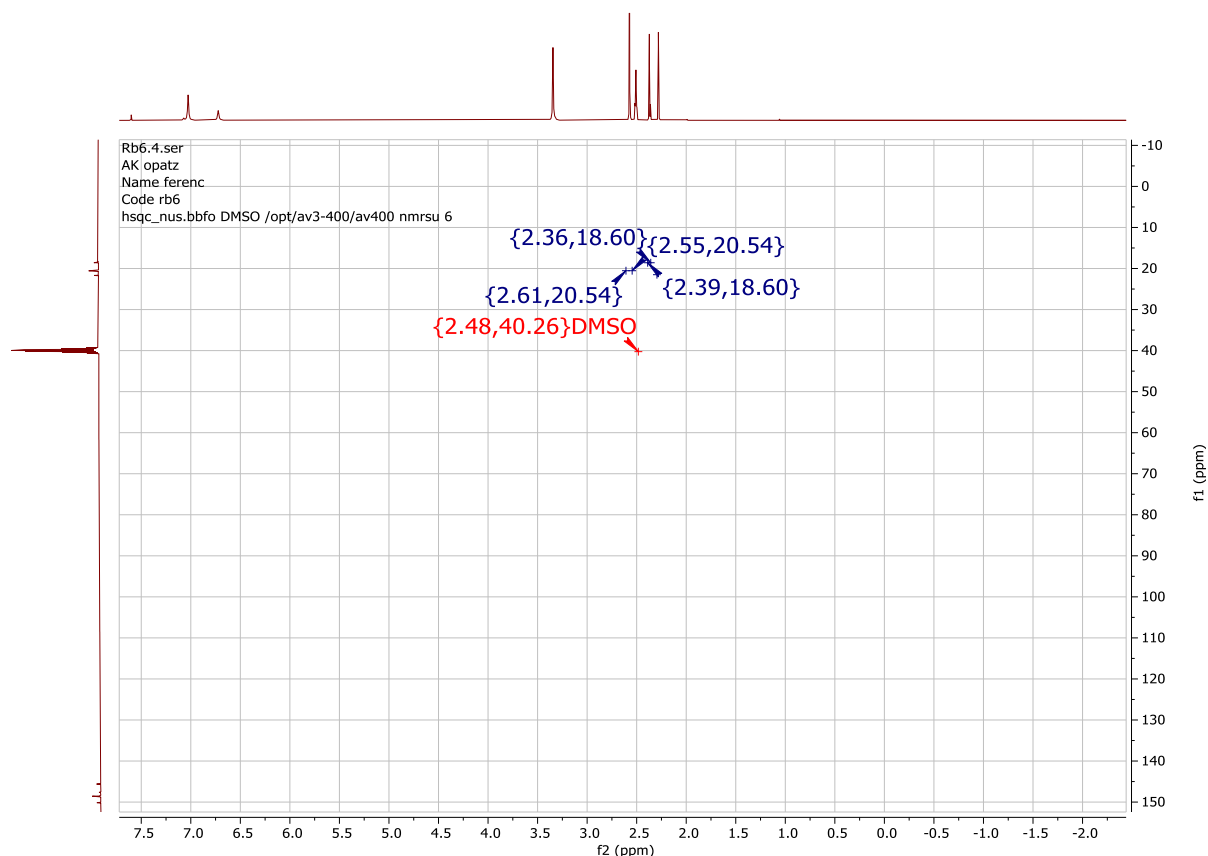


Figure 38: Spectre HSQC du composé RD6

❖ Analyse du spectre RMN ^{13}C du composé RD6

Le spectre RMN ^{13}C (**figure 39**) montre 9 signaux avec 6 dans les champs faibles qui correspondent aux six atomes de carbones aromatiques de la molécule et les trois autres signaux dans les champs forts attribuables respectivement aux deux méthyles de **EM**, au méthyle et au méthylène de **PL6** avec les deux méthyles du noyau EM ayant un environnement chimique pratiquement identique (ils sont isochrones). Les attributions ont été faites grâce aux corrélations observées sur les spectres HMBC et HSQC, et aussi par comparaison aux données obtenues par simulation.

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

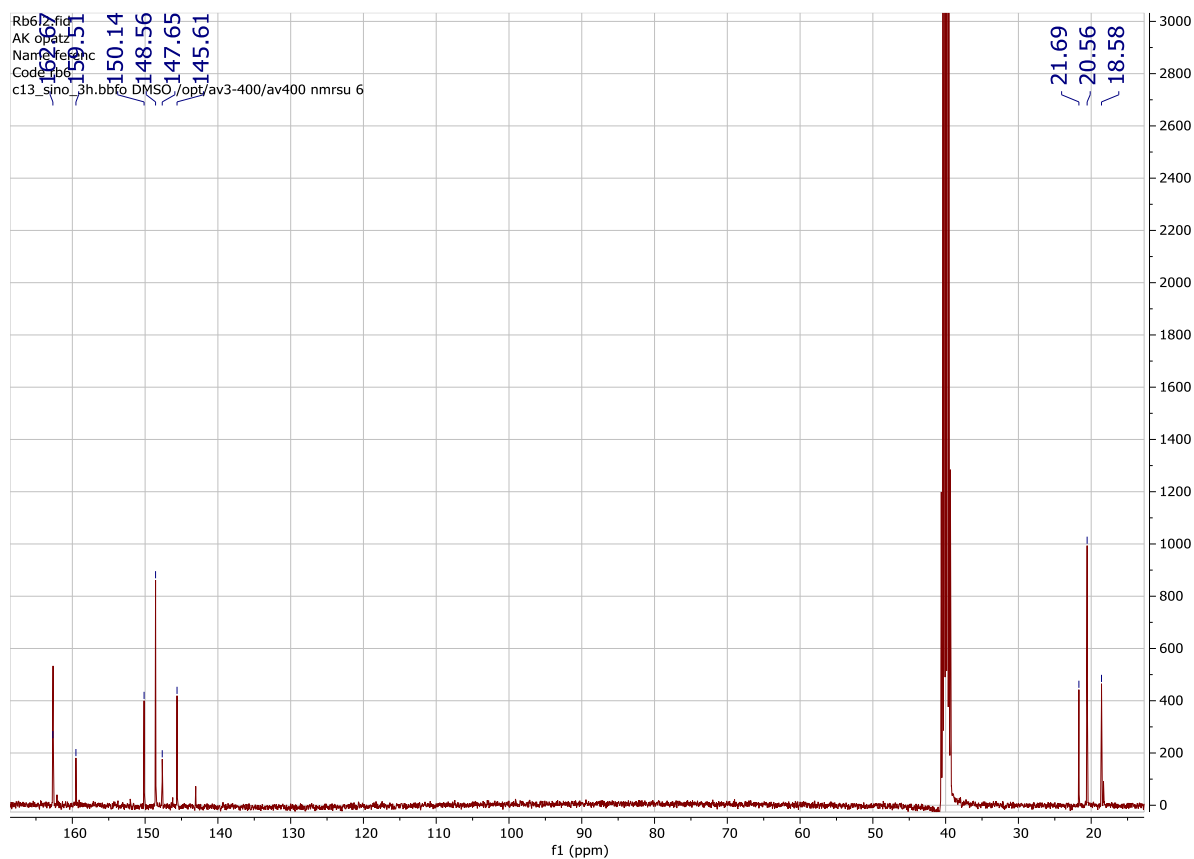


Figure 39: Spectre RMN ^{13}C du composé RD6 dans le DMSO-d6 à 100MHz

Réaction de couplage de l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazoles

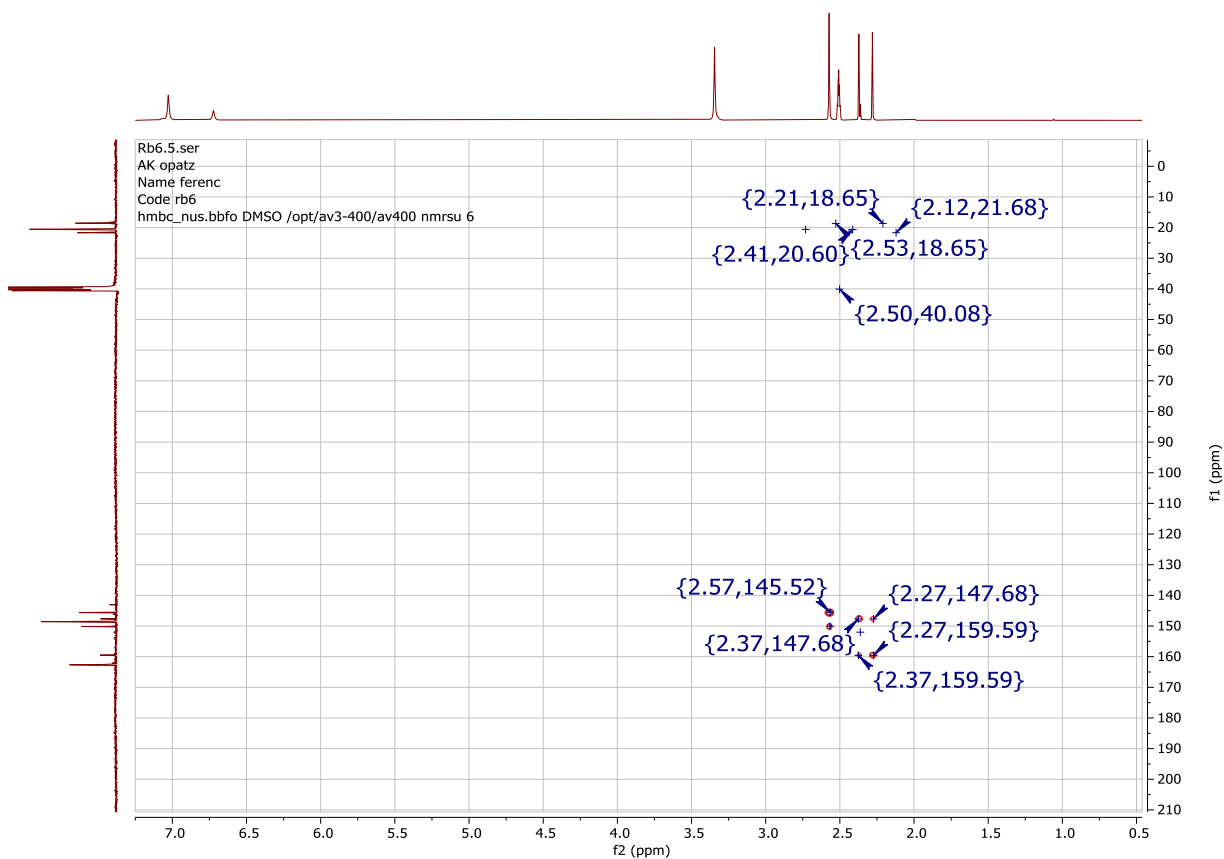


Figure 40: Spectre HMBC du composé RD6

Tableau XII : Données récapitulatives des spectres RMN ^1H , RMN ^{13}C et HMBC du composé RD6

N°	δC en ppm	δH en ppm	HMBC
3	159,5	/	/
5	147,6	/	/
6	150,1	/	/
3'	162,6	/	/
5'	148,5	/	/
6'	145,6	/	/
-CH ₂	21,69	2,37	147,6 ; 150,1
-CH ₃ en C-6	18,5	2,28	18,5 ; 21,6
-CH ₃ en C-5'	20,56	2,57	147,6 ; 150,1
-CH ₃ en C-6'	20,56	2,57	147,6 ; 150,1
-NH ₂	/	/	/

❖ Analyse du spectre de masse du composé RD6

Le spectre de masse du composé RD6 montre le pic de l'ion pseudo-moléculaire $[M^+ + 2K^+]$ à m/z 309. Le schéma ci-dessous rationalise quelques fragmentations observées sur le spectre de masse :

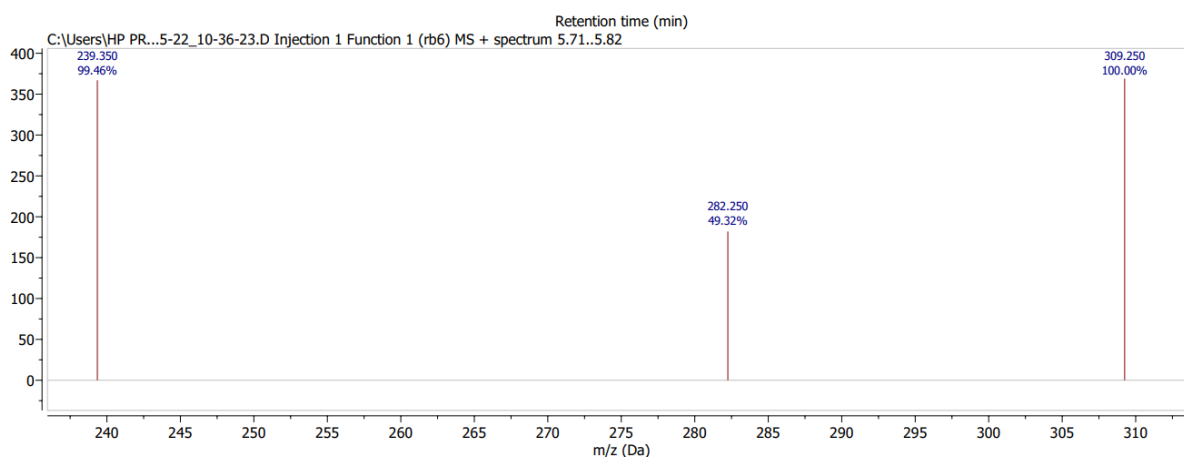
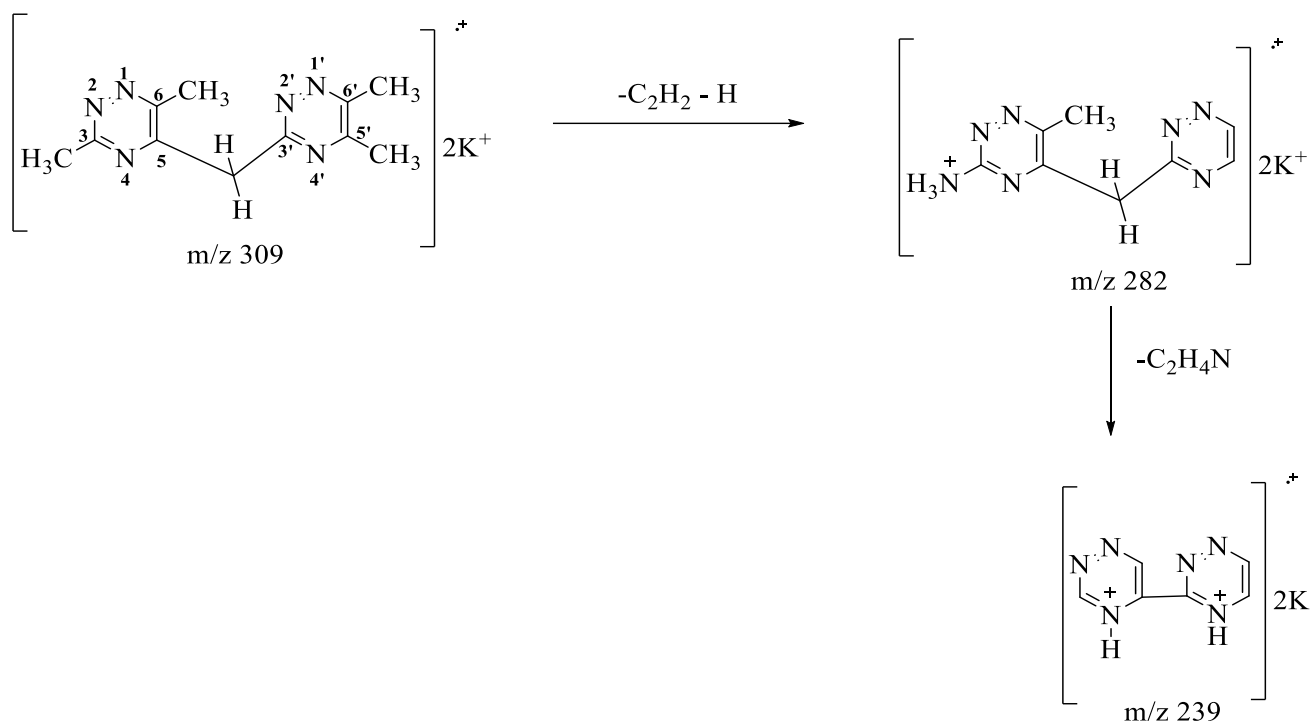


Figure 41: Spectre de masse du composé RD6

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III-1. Spectroscopie d'adsorption Infra-Rouge (IR)

Les spectres infrarouges des produits synthétisés ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type Perkin Elmer FT-IR 2000.

III-2. Spectroscopie d'adsorption Ultra-violet (UV)

Les spectres UV ont été enregistrés avec un spectrophotomètre de type Beckman U-640 utilisant des solutions d'échantillons de concentration $0,2 \times 10^{-4}$ mol/L.

III-3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les plaques de silices ont été utilisées pour déterminer la pureté des composés. Ces plaques de silices en feuilles d'aluminium recouvertes de gel de silices de type 60 F254, d'épaisseur 0,2 mm et de dimension 20 cm x 20 cm ont été développées dans des cuves chromatographiques de forme cylindriques et éluées avec les systèmes de solvants MeOH/H₂O et Hex/AcOEt à différente polarité. La révélation de ces plaques a été faite sur une lampe UV (254 et 365 μ m) puis, par vapeurs d'iode.

III-4. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés à 400 MHz sur un appareil de type BRUCKER Advance 400. Le DMSO-d₆ a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm avec le TMS (Triméthylsilane) comme référence interne et les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz. Les spectres RMN ¹³C ont été enregistrés sur un appareil de type BRUCKER Advance 400 dans du DMSO avec une fréquence de 100 MHz.

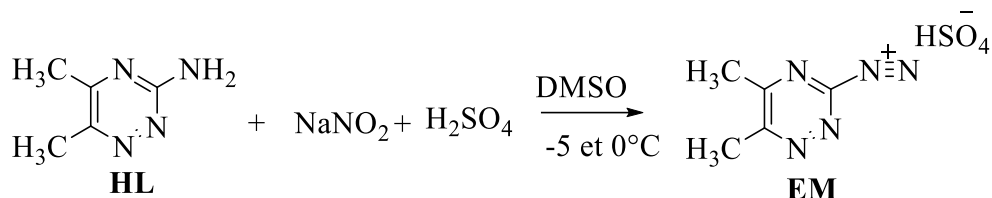
III-5. Réactifs et solvants

Pour nos manipulations, nous avons utilisés les réactifs suivants : Nitrite de Sodium (NaNO₂), Diméthylsulfoxyde (DMSO), Acide Sulfurique concentré (H₂SO₄, 98%), Bicarbonate de Sodium (NaHCO₃), Hexane (Hex), Acétate d'éthyle (AcOEt), 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine (**HL**), 2-Amino-6-méthoxybenzothiazole (**PL**₁), 2-amino-6-éthoxybenzotiazole (**PL**₂), 2-amino-6-nitrobenzotiazole (**PL**₃), 2-aminobenzothiazole (**PL**₄) et le 2-amino-5,6-diméthylbenzothiazole (**PL**₅) achetés à Aldrich et/ou Fluka.

III-6. Préparation de l'ion diazonium

❖ Protocole :

3ml de DMSO sont utilisés pour dissoudre 1,24g (10mmol) du réactif **HL** qui est introduit dans un erlenmeyer de 100ml. La solution est refroidie dans un mélange de glace et de chlorure de sodium (NaCl) à une température comprise entre -5 et 0°C. 0,68g (10mmol) de nitrite de sodium (NaNO₂) est ajouté à la solution précédente. 3ml d'acide sulfurique concentré est ensuite ajouté goutte à goutte en remuant et en maintenant la température du milieu entre -5 et 0°C. La solution de l'ion diazonium **EM** se présente sous forme d'un liquide visqueux de coloration orange.

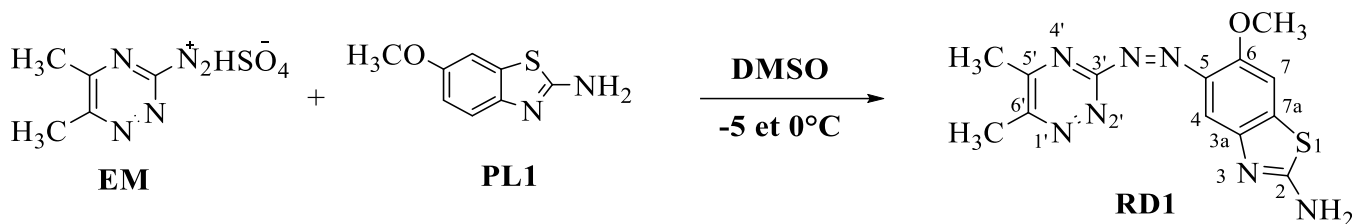


III-7. Réactions de couplages de l'ion diazonium avec quelques dérivés de 2-aminobenzothiazole

❖ Protocole général :

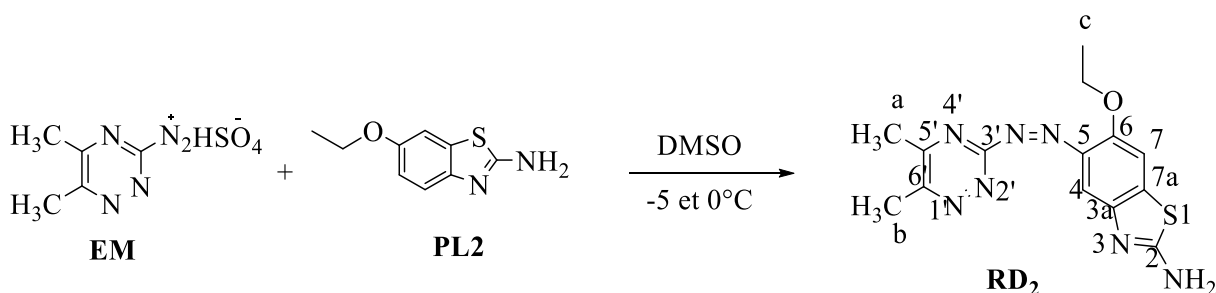
10mmol des dérivés de 2-aminobenzothiazole **PL1-5** ou **HL**, sont dissout dans 3ml de DMSO dans un bécher. La solution est refroidie dans un bain de glace salée à une température comprise entre -5° et 0°C, puis ajoutée par petite portion à notre solution d'ion diazonium **EM** précédemment préparée tout en remuant le mélange pendant une heure. A la fin de la réaction, la solution tampon de bicarbonate de sodium (Na₂CO₃) a été ajouté à notre mélange pour neutraliser l'excès d'acide sulfurique dans la solution. Le produit de réaction est filtré, le résidu obtenu est séché et le filtrat laissé au repos pendant 24h puis filtré une seconde fois. Les résidus et les filtrats recueillis ont été recristallisés dans le méthanol.

III-7-1. Synthèse de 5-((5',6'-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazenyl)-6-méthoxybenzo[d]thiazol-2-amine



Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD1** (**m** = 2,205g et **Rdt** = 69,98%) sous forme d'une poudre de couleur marron soluble dans le DMSO, **Rf**=0,86 dans le système Hex/AcOEt 30%; **IR (KBr)** $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3364 et 3305 (-NH₂), 3191 (CAr-H), 1598 (C=N), 1531 (C=C), 1487 (N=N), , 1124 (C-S), 735 (CAr-H); **UV-Visible (MeOH)** λ_{max} (**log** ϵ): 271 (4,26), 342 (4,17), 438 (3,80), 592 (3,31) **RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz)** : 12,42 (2H,s,NH₂); 7,98 (1H,s,H-4); 7,04 (1H,s, H-7); 3,86 (3H,s,-OCH₃); 2,57 (6H,s,CH_{3a} et CH_{3b}); **RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100MHz)**: 164,4 (C-2); 158,8 (C-3'); 150,2 (C-6); 148,5 (C-5'); 145,8 (C-6'); 142,9 (C-5); 123,1 (C-3a); 121,6 (C-7a); 116,7 (C-4); 100,0 (C-7); 56,1 (-OCH₃); 20,5 (CH₃-5' et CH₃-6').

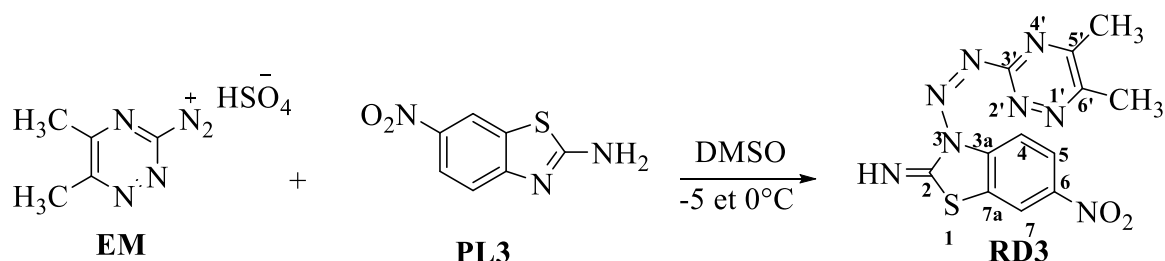
III-7-2. Synthèse de 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazenyl)-6-éthoxybenzo[d]thiazol-2-amine



Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD2** (**m** = 1,985g et **Rdt** = 60,33%) sous forme d'une poudre de couleur marron soluble dans le DMSO, **Rf**=0,8 dans le système **MeOH/H₂O** 10%; **IR (KBr)** $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3358 et 3302 (-NH₂), 3172 (CAr-H), 1557 (C=N), 1529 (C=C), 1494 (N=N), 1085 (C-S), 790 (CAr-H); **UV-Visible (MeOH)** λ_{max} (**log** ϵ): 271 (4,56), 348 (4,39); **RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz)**: 12,38 (2H,s,NH₂); 7,98 (1H,s,H-4); 7,04 (1H,s, H-7); 4,02 (2H,q,-OCH₂); 2,57 (3H,s,CH₃-5'); 2,37(3H,s,CH₃-6'); 1,20(3H,t,CH₃-6); **RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100MHz)**: 162,6 (C-2); 162,5 (C-3'); 162,1 (C-6);

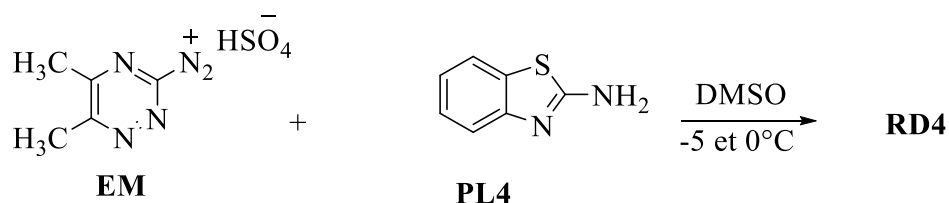
159,5 (C-5'); 152,0 (C-6'); 150,1 (C-5); 148,5 (C-3a); 145,6 (C-7); 143,0 (C-4); 59,9 (-OCH₂); 21,6 (CH₃-5'); 20,5 (CH₃-6'); 18,3 (CH₃-6).

III-7-3. Synthèse de 3-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-nitrobenzo[d]thiazol-2(3H)-imine



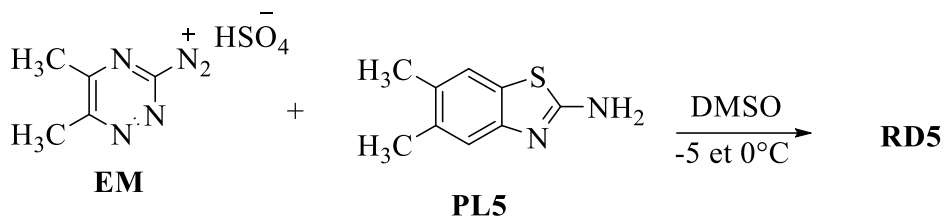
Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD3** (**m** = 2,316g et **Rdt** = 70,16%) sous forme d'une poudre de couleur jaune soluble dans le DMSO, Rf=0,6 dans le système Hex/AcOEt 70%; **IR (KBr)** $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 1335 (N-N=N), 3103 (CAr-H), 1580 (C=N), 1508 (C=C), 1464 (N=N), 1057 (C-S), 710 (CAr-H); **UV-Visible (MeOH)** λ_{max} (**log ϵ**): 268 (4,36), 351 (4,94); **RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz)** : 8,25(1H, s, NH) ; 8,68 (1H, *d*, *J*= 2,44, *H*-7) ; 8,09 (1H, *dd*, *J*= 2,44 et *J*= 8,92, *H*-5); 7,41 (1H, *d*, *J*=8,92, *H*-4) ; 2,57 (6H, s, CH_{3a}, CH_{3b}); **RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100MHz)**: 172,2 (C-3'); 159,0 (C-6); 150,2 (C-5'); 148,5 (C-2); 145,6 (C-6'); 141,1 (C-3a); 132,0 (C-7a); 122,4 (C-5); 118,1 (C-7); 117,3 (C-4); 20,5 (CH_{3a} et CH_{3b}).

III-7-4. Réaction de couplage entre EM et PL4



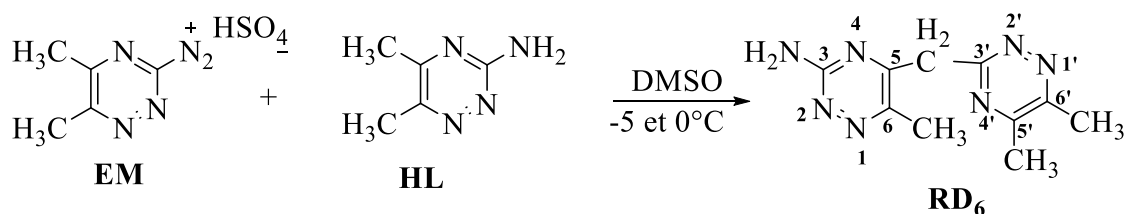
Au terme de la réaction nous avons obtenu une poudre de couleur marron (**m**= 2,908g), soluble dans le DMSO. Le produit est en cours d'analyse.

III-7-5. Réaction de couplage entre EM et PL5



Au terme de la réaction nous avons obtenu une poudre de couleur marron (**m**= **3,102g**), soluble dans le DMSO. Le produit est en cours d'analyse

III-7-6. Synthèse de 2-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazenyl)-5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3(2H)-imine



Au terme de la réaction, nous avons obtenu un composé indexé **RD6** (**m** = **1,952g** et **Rdt** = **95,73%**) sous forme d'une poudre de couleur jaune soluble dans le DMSO, **Rf**= 0,83 dans l'acétate d'éthyle; **IR (KBr)** $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3361 et 3305 (-NH₂), 3167 (-CH₃), 1626 (C=N), 1528 (C=C), 1484 (N=N); **UV-Visible (MeOH)** λ_{max} (**logε**): 273 (4,76), 343 (4,63); **RMN ¹H (DMSO-d₆, 400MHz)**: 2,57(6H,s,CH₃5' et CH₃6'), 2,37 (2H,s,CH₂), 2,28 (3H,s,CH₃6); **RMN ¹³C (DMSO-d₆, 100MHz)**: 162,6 (C-3'), 159,5 (C-3), 150,1 (C-6), 148,5 (C-5'), 147,6 (C-5), 145,6 (C-6'), 21,6 (CH₂), 20,5 (CH₃5' et CH₃6'), 18,5 (CH₃5).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le présent travail de recherche, centré sur la réaction de couplage entre l'ion diazonium du 3-amino-5,6-diméthyl-1,2,4-triazine et divers dérivés de 2-aminobenzothiazoles, a abouti à la synthèse de six produits. Parmi ceux-ci, quatre ont été entièrement caractérisés à l'aide des méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN 1D et 2D) et spectrométriques (SM).

Les composés **RD1** et **RD2** ont été identifiés comme étant, respectivement, le 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-méthoxybenzo[d]thiazol-2-amine et le 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-éthoxybenzo[d]thiazol-2-amine. Ces diazènes, décrits ici, résultent des réactions de substitution électrophile entre l'ion diazonium de la triazine et, respectivement, le 2-amino-6-méthoxybenzothiazole et le 2-amino-6-éthoxybenzothiazole utilisés comme copulant.

Le composé **RD3**, identifié comme étant le 3-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)diazényl)-6-nitrobenzo[d]thiazol-2(3H)-imine, est un triazène. Il se forme via la réaction d'addition entre l'ion diazonium de la triazine et le 2-amino-6-nitrobenzothiazole.

Le composé **RD6**, caractérisé comme étant la 5-((5,6-diméthyl-1,2,4-triazin-3-yl)méthyl)-6-méthyl-1,2,4-triazin-3-amine, résulte d'une substitution électrophile impliquant l'ion diazonium dérivé de la triazine et la triazine elle-même.

Les composés **RD4** et **RD5**, dont les données spectroscopiques et spectrométriques sont en cours de collecte, ils n'ont pas été caractérisés.

Les perspectives de ce travail incluent :

- ❖ L'élucidation structurale finale des composés **RD4** et **RD5**.
- ❖ La détermination des propriétés optoélectroniques des composés synthétisés.
- ❖ La recherche des applications potentielles des composés synthétisés (activité biologique, colorant textile et alimentaire).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **Akhilesh G. and Swati R.**, Synthesis and Cyclization of Benzothiazole: Review, *Journal of Current Pharmaceutical Research*, **2010**. Vol 3(1), 13-23.
- **Ali I., Fozia B., Syeda A., Amjad I., Sameh M., Alessio N., Siham A. and Claudiu T.**, Benzothiazole Derivatives as Anticancer Agents, *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, **2019**. Vol 35, 265-279.
- **Amin Z., Leila K., Hamidreza A., Ghobad A., Alireza N. and Abdol R.**, Synthesis of Triazenes by Using Aryl Diazonium Silica Sulfates Under Mild Conditions, *Dyes and Pigments*, **2014**. Vol 101, 295-302.
- **Arya K and Dandia A.**, Synthesis and Cytotoxic Activity of Trisubstituted-1,3,5-Triazines. *Bioorganic Medicinal Chemistry Letter*, **2007**. 17, 3298-304.
- **Assia S.**, Synthèse des Amino-dérivés des Sym-triazines Contenant des Résidus de Phénols Stériquement encombrés et Leurs applications, Mémoire, Génie chimique, *Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Boumerdes, Algérie*, **2006**. 46-47.
- **Ban K., Duffy S., Khakham Y., Avery V.M., Hughes A., Montagnat O., Katneni K., Ryan E., Baell J.B.**, 3-Alkylthio-1,2,4-Triazine Dimers With Potent Antimalarial Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **2010**. Vol 20, 6024–6029.
- **Butler R and Fahy A.**, New Reactive Fluorophores in the 1,2,3-Triazine Series, *Tetrahedron Letters*, **2006**. Vol 47, 1721-4.
- **Che J., Meng X., Xu X., Jiang S., Gu Y. and Shi D.**, Synthesis and Herbicidal Evaluation of Novel Uracil Derivatives Containing Benzothiazole-2-yl moiety. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. **2016**. Vol 53, 1494–1498.
- **Chung King-Thom**, Azo Dyes and Human Health: A Review, Department of Biological Sciences, *Journal of Environmental Science and Health*, **2016**. Vol 34, 233-261.
- **Delmas, Avellaneda A and Giorgio C.**, Synthesis and Antileishmanial Activity of (1, 3-benzothiazol-2-yl) Amino-9-(10H)-Acridinone Derivatives, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2004**. Vol 39, 685–690.
- **Dogruer, D., Unlu S., Sahin M. and Simageahin E.**, Anti-nociceptive and Anti-Inflammatory Activity of Some (2-benzoxazolone-3-yl and 2 benzothiazolone-3-yl) Acetic Acid Derivatives, *Farmaco*, **1998**. Vol 53, 80-84.

- **Ehret A., Stuhl L. and Spitler M.**, Variation of carboxylate functionalized cyanine dyes to produce efficient spectral sensitization of nanocrystalline solar cells, *Electrochimica Acta*, **2000**. Vol 45, 4553 – 4557.
- **Enders D., Rijksen C., Bremus E., Gillner A. and Kobberling J.**, A Triazene Based New Photolabile Linker in Solid Phase Chemistry, *Tetrahedron Letters* **2004**. Vol 45, 2839-2841.
- **Gregor K., Tina R., Paul J., Rosario S. and Kay S.** Synthesis of Triazenes with Nitrous Oxide, *Angewandte International Edition Chemie*, **2014**. Vol 53, 1–5.
- **Griess P. and Martius A.**, *Z. Chem.* **1866**. 132–137.
- **Gross M., Blank D. and Welch W.**, The triazene moiety as a protecting group for aromatic amine, *Journal Organic Chemistry*, **1993**. Vol 58, 2104-2019.
- **Gupta S., Moorthi N. and Sanyal U.**, Synthesis, cytotoxic evaluation, in silico pharmacokinetic and QSAR study of some benzothiazole derivatives, *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2010**. Vol 2(3), 57-62.6.
- **Habib U., Khalil A., Hafiza A., Sajidah P., Muhammad A., Tariq A., Salma S., Afshain B., Amir S.**, Synthetic routes of azo derivatives: A brief overview, *Journal of Molecular Structure*, **2021**.
- **Hao L., Long S., Rakesh K., Zha G.**, Relations structure-activité (SAR) des dérivés de triazine : agents antimicrobiens prometteurs, *European Journal of Medicinal Chemistry* **2019**.
- **Hassner A, Namboothiri I.** Organic Syntheses Based name reactions. *Elsevier*, **2012**. 46-47.
- **Hassner A, Stumer C.** Organic synthesis based on name reactions, 2nd Ed. Tetrahedron Organic Chemistry Series, **2002**. Vol 22, Pergamon, Oxford.
- **Irannejad H., Kebriaieezadeh A., Zarghi A., Montazer-Sadegh F., Shafiee A., Asadieskandar A., Amini M.**; Synthesis, Docking Simulation, Biological Evaluations and 3D-QSAR Study of 5-Aryl-6-(4-methylsulfonyl)-3-(methylthio)-1,2,4-Triazine As Selective Cyclooxygenase-2 Inhibitors, *Bioorganic. Medecinal. Chemistry*, **2014**. 22, 865–873.
- **Isaad J., Malek F. and Achari A.**, A Facile Route to the New Triazene Dyes Based on Substituted Pyrazolidin-3,5-dione Derivatives, *Dyes Pigments*, **2012**. Vol 92, 1212-1222.

- **Jordan A., Chi L. and Retiz A.**, Efficient Conversion of Substituted Aryl Thioureas to 2-Aminobenzothiazoles Using Benzyltrimethylammonium Tribromide, *Journal Organic Chemistry*, **2003**. Vol 68, 8693-8696.
- **Kimball D., Weakley T. and Haley M.**, Cyclization of 1-(2-alkynylphenyl)-3,3-Dialkyltriazenes: a Convenient, High-yield Synthesis of Substituted Cinnolines and Isoindazoles, *Journal Organic Chemistry*, **2002**. Vol 67, 6395-6405.
- **Krauth F., Dahse H.M., Ruttinger H.H., Frohberg P.**, Synthesis and Characterization of Novel 1,2,4-Triazine Derivatives With Antiproliferative Activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2010**. Vol 18, 1816–1821.
- **Laura M., Veloza L., Abonia R. and Sepúlveda J.**, Activité antiinflammatoire des dérivés de la triazine : une revue systématique, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2018**.
- **Lemke T., Williams D., Roche V. and Zito S.**, *Foy's principles of medicinal chemistry*, **2010**. 6th Ed. Wolters Kluwer Pvt Ltd, New Delhi, 521-46.
- **Maged H. Shirish P. and Eric A.**, Synthesis and applications of benzothiazole containing cyanine dyes. *Heterocycl. Commun*, **2013**.
- **McLaren K.**, The Colour Science of Dyes and Pigments, *Adam Hilger Ltd* 1983.
- **Mohammad A., Taki A. K. and Meraj A. K.**, 1,2,4-Triazine Derivatives: Synthesis and Biological Applications, *International Journal of Pharma Sciences and Research*, **2015**. Vol 5, 04, 149.
- **Mohammed A., Abdul R., Kwon K., Inho C., Fareeda A.**, Synthesis, Characterization and Antibacterial Screening of Some Novel 1,2,4-Triazine Derivatives. *Chinese Chemical Letters*, **2017**. Vol 28, 7, 1559–1565.
- **Moreno D., Villalobos M. and Ortiz A.**, Antidiabetic activity of N (6-substituted-1,3-benzothiazol-2-yl)benzenesulfonamides, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2008**. Vol 9, 2871–2877.
- **Nagham M., and Huda S.**, Review on Azo-Compounds and Their Applications, *Journal of Catalyst & Catalysis*, **2021**. Vol 8, 8-13.
- **Naim S., Singh S. and Sharma S.**, Synthesis of 2-cylamino-6-Substituted Benzothiazoles as Potential Anthelminic Agents, *India Journal Chemistry*, **1991**. 30B: 494-498

- **Negwer M** Organic Chemical Drugs and Their Synonyms (an International Survey), *Akademie*, Berlin, **1987**. 2.
- **Ouafae Ninis**, Nouveaux matériaux moléculaires π -conjugués pour des applications photovoltaïques : Conception, Modélisation, et Caractérisation, Thèse de doctorat, Physique des matériaux et nanostructures, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fes, Maroc, **2016**. 8-27.
- **Pereira A. Massabni C. and Castellano E.**, A broad study of two new promising antimycobacterial drugs: Ag (I) and Au (I) complexes with 2-(2-thienyl) benzothiazole, *Polyhedron*, 38, **2012**. vol 1: 291–296.
- **Qun L., Guo-Liang L., Bi-Xian P. and Zheng-Xin L.**, Synthesis, characterization and photographic properties of some new styryl cyanine dyes, *Dyes and Pigments*, **1998**. Vol 38, 211-218.
- **Rajeev K., Neeraj K., Ram K. R. and Anita S.**, Triazines – A comprehensive review of their synthesis and diverse biological importance. *Curr Med Drug Res*, **2017**. Vol 1 (1), 1-12.
- **Rangappa S., Mahadeo R., Siddappa A., Srinivasa and B.**, A Comprehensive Review in Current Developments of Benzothiazole Based Molecules in Medicinal Chemistry, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2014**. Vol 89, 207-251.
- **Rapp L, Diallo A., Nénon S., Alloncle A., Videlot C. and Fages F.**, Laser Printing of a Semiconducting Oligomer as Active Layer in Organic Thin Film Transistors: Impact of a Protecting Triazene Layer, *Thin Solid Films*, **2012**. Vol 520, 3043-3047.
- **Renaud Demadrille**, Élaborer des Architectures Moléculaires Conjuguées pour le Photovoltaïque Organique, *Chimie pour les énergies alternatives*, **2011**.
- **Richard N., Aoife M., Anthony F., John C., P. McArdle, D. Cunningham and Alan G.**, New Reactive Fluorophores in the 1,2,3-Triazine Series, *Elsevier* **2006**. Vol 47, 1721-1724.
- **Rivera A and Gonzalez D.**, Synthesis and Characterization of Novel Triazenes from the Reaction of the Cyclic Amino 1,3,6,8-Tetraazatricyclo[4.3.1.13,8] Undecane (TATU) With Diazonium Ions. *Tetrahedron Lett*, **2010**. Vol 51, 2500-2504.
- **Sareen V., Khatri V., Garg U., Jain P. and Sharma K.**, Synthesis of Some New 2-(4-Nitrobenzothiazol-2-ylamino)-4-(2-chloro-4-trifluoromethylanilino)-6-(substituted Thioureido)-1,3,5-Triazines as Antifungal Agents. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. **2007**. Vol 182, 2943–2948.

- **Schotten C., Leprevost S., Ming Y., Colan E., Kenneth D. and Duncan L.,** Comparison of the Thermal Stabilities of Diazonium Salts and Their Corresponding Triazenes, *Organic Process Research & Development*, **2020**.
- **Shafi, Alam M. and Mulakayala N.,** Synthesis of novel 2-mercapto benzothiazole and 1, 2, 3-triazole based bis-heterocycles: their anti-inflammatory and anti-nociceptive activities, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2012**. Vol 49, 324–333.
- **Shanmugam P., Govindharaj S., Nagaraj E., Kasivisvanathan S., Selvaraj K., Ramamurthy D., Magudeeswaran S., Poomani K., Chinnasamy T., Venugopal S.,** Synthesis and Characterization of Novel Bioactive Azo Compounds Fused With Benzothiazole and Their Versatile Biological Applications, *Journal of Molecular Structure*, **2020**.
- **Shayma M., Zahraa S., Mohammed H., Rana A., Mulia R., Muna B., Emad Y.,** An Overview of Preparation for Different Azo Compounds, *Al-Nahrain Journal of Science*, **2024**. Vol.27 (1), 1-13.
- **Siddappa P. and Alejandro B.,** Fifty Years of π -Conjugated Triazenes, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2016**. 860-870.
- **Stanton H., Gambari R, Chung H., Johny C., Filly C and Albert S.** Synthesis and Anti-Cancer Activity of Benzothiazole Containing Phthalimide on Human Carcinoma Cell lines, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **2008**. Vol 16, 3626- 3631.
- **Tabone R. and Barra M.,** Thermal cis-to-trans Isomerisation of Triazene Dyes in Doped Polymer Films, *Dyes Pigments* **2011**. Vol 88, 180-186.
- **Tsemeugne J., Kemda N., Mkounga P., Tamokou J., Kengne I., Edwards G., Sopbué E., Nkengfack A.,** Synthesis, characteristic fragmentation patterns, and antibacterial activity of new azo compounds from the coupling reaction of diazobenzothiazole ions and acetaminophen, *Heterocyclic Communications*, **2021**. Vol 27, 79-89.
- **Valeria D., Luis A. and Braulio I.,** Triazine: An Important Building Block of Organic Materials for Solar Cell Application, *Multidisciplinary Digital Publishing institute*, **2022**. Vol 28, 257.
- **Wang D., Xie X., Gao D., Chen K., Chen, Z., Jin L., Li X. and Song B.,** Dufulin Intervenes the Viroplasmic Proteins as The Mechanism of Action Against Southern Rice Black-streaked Dwarf Virus, *Journal of Agriculture Food and Chemistry*, **2019**. Vol 67, 11380–11387.

- **Xiang G., Jiao L., Xin Z., Xinyue F. and Ying G.,** Recent Advances in Synthesis of Benzothiazole Compounds Related to Green Chemistry, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, **2020**. Vol 25, 1675.
- **Yue Z., Yong Z., Xing L., Hongyi S., Qingfeng C., Sheng W., Chongfen Y. and Jixiang C.,** Research Progress of Benzothiazole and Benzoxazole Derivatives in the Discovery of Agricultural Chemicals, *International Journal of Molecular Sciences*, **2023**. Vol 24, 10807.
- **Zhao P., Wang F., Huang W., Chen Q. and Liu Z.,** Synthesis and Fungicidal Activities of Novel Thioethers Containing Benzothiazole Moiety, *Chinese Journal of Organic Chemistry*, **2010**. Vol 30, 1567–1573.