



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – Tiaret –



Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Département des Sciences et de la Technologie

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE MAGISTERE

SPECIALITE: Chimie-physique

OPTION : Physico-chimie des matériaux

Présenté par

M^{elle} ELKEBICH Moumena

SUJET DU MEMOIRE :

***SYNTHESE DES CHROMOPHORES ORGANIQUES
POUR CELLULES SOLAIRES***

SOUTENU LE **10 janvier 2013** Devant Le Jury Composé de :

Mr M.RAHMOUNI	Professeur	Université de Tiaret	Président
Mme S.KASMI-MIR	Maitre de conférences A	Université de Blida	Rapporteur
Mme H. HARKAT	Maitre de conférences A	Université de Batna	Examineur
Mme F-Z. ZRADNI	Maitre de conférences A	Université d'Oran	Examineur

Année Universitaire : 2011/2012

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire « Synthèse et Catalyse » (LSCT) à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret. Il s'inscrit dans le cadre d'un projet national de recherche (PNR), portant sur la synthèse des colorants organiques utilisés dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur M.RAHMOUNI recteur de l'université de Tiaret pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de synthèse organique. Je le remercie aussi pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Ce travail s'est effectué sous la direction de Madame KASMI_MIR, chef d'équipe au sein du laboratoire LSCT et Maître de Conférences à l'université Saâd DAHLAB de Blida, que je remercie pour m'avoir confié ce travail et m'avoir guidée tout au long de sa réalisation.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du jury :

Au Dr F.Z. ZRADNI, Maître de conférences A à l'université de l'USTO.

Au Dr H. HARKAT, Maître de conférences A à l'université de Batna.

Je souhaite adresser mes remerciements au Doyen de la Faculté Mr H.BELARBI et au responsable du Magister Mr A.HAOUZI, l'actuel Directeur de laboratoire de LSCT.

Je tiens à remercier aussi Melle C .BENHAOUA, enseignante de chimie et membre au laboratoire pour son aide précieuse dans l'achat des réactifs et pour sa disponibilité au laboratoire.

Je n'oublie pas de remercier, le Pr BELBACHIR, pour les analyses (Maldi-Tof, IR et RMN) et Mr BAGHDAD pour les analyses d'IR.

J'associe mes remerciements aux doctorants ; Mr FETOUHI, Mme MAACHI, Melle BOUMEFRED, Mr LABADI , Melle DALACH, Mr BENABDALLAH, Mr KHAROUBI, Mr BADAOUI. Pour leurs conseils et leurs bonnes humeurs.

Je suis aussi, très reconnaissante aux techniciens de laboratoire de la Faculté des Sciences et Sciences de la Matière et le technicien de laboratoire de la Faculté des sciences et sciences de la nature et de la vie, qui m'ont aidée avec les moyens disponibles aux laboratoires, afin de réaliser mes expériences.

Merci à mes camarades: Meriem, Amel, Soumia, Hadjer, Fatiha, Imane, Taher, Karim et Kada pour l'ambiance chaleureuse qui régnait au laboratoire. Je souhaite bonne chance et bonne continuation pour l'avenir à tous les étudiants du Magister.

Merci à mes coéquipières de « Volley- ball », mes collègues pianistes et guitaristes, et mes amis : Amina, Naima, Fatiha, Hadj, Ibrahim, Amine et mon cousin Abdelillah, pour leurs encouragements et leur gentillesse.

Merci à Mr. MAKHLOUF que je remercie pour sa présence à tous les instants (difficiles et joyeux) pour son soutien et ses encouragements.

J'adresse mes plus profonds remerciements à ma famille, plus particulièrement à ma Mère pour ses prières, mes frères Abdelhamid, Mohamed, Abdelmadjid et Larbi-Habib et les mots ne suffisent pas pour remercier mes sœurs Khalida et Hafida qui m'ont soutenue moralement grâce à leur bonne humeur contagieuse au quotidien. Je souhaite à mes chères sœurs bonne chance pour leur avenir professionnel et privé.

Je dédie ce travail :

A ma mère qui m'a soutenue tout au long de ma vie, dans les moments difficiles, dans mes études et en ce moment particulier.

A mes frères et sœurs.

A mes belles sœurs Fatiha et Leila.

A mes nièces Wafa et Kamar et à mes neveux Abdellah et Abdelkader.

« Le succès n'est pas définitif, l'échec n'est pas fatal.

C'est le courage de continuer qui compte »

“ Winston Churchill”

A la mémoire de mon père

« *Que Dieu l'Accueille dans Son Vaste Paradis* »

TABLE DES MATIERES

Abréviations

Résumé1

Introduction générale2

Références bibliographiques5

CHAPITRE I : Généralités sur les Cellules Solaires Organiques (CSO)

1-L'énergie solaire7

2-Principe de la conversion photovoltaïque.....9

2-1- Cellules photovoltaïques inorganiques9

Les cellules à base de silicium9

Les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs)9

Les cellules CIS ou CISG.....9

Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe).....9

2- 2- Les cellules photovoltaïques organiques (CPVO).....9

3-Processus physique de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques.....10

3-1- Les cellules de type Schottky12

3-2- Les cellules hétérojonctions de type bicouche13

3-3- Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés13

3-4- Les cellules de Grätzel.....14

4- Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque15

4-1- Matériaux Accepteurs.....15

4-2- Matériaux Donneurs16

4-2-1- Petites molécules16

<i>Phthalocyanines</i>	16
<i>Pentacène</i>	16
<i>Oligothiophènes</i>	17
Références bibliographiques	19

Chapitre II : Synthèse des Iminomérocyanines pour Cellules Organiques Photovoltaïques (COPV)

1-Bref rappel bibliographique sur les mérocyanines	22
Introduction	22
2- Synthèse des mérocyanines	22
2-1- Les mérocyanines simples (n=0)	23
*A partir des sels benzothiazoliums	23
*A partir des sels thiazoliums	24
2-2- Merocarbocyanines (n=1)	24
2-3- Les meropolycarbocyanines (n > 1)	25
3- Les propriétés et applications des mérocyanines	25
3-1- L'énergie solaire	26
3-2- Les ions capteurs.....	27
3-3- En médecine.....	27
4-Synthèses des iminomérocyanines pour cellules solaires	28
4-1- Synthèse des produits de départ	29
a) L'aminothione.....	29
b) Synthèse de la rhodanine acétique	32
*Spectroscopie IR.....	32
*Spectroscopie résonance magnétique nucléaire du proton RMN^1H	32

4-2- Synthèse des iminothiazolinethiones.....	33
4-3- Les propriétés spectroscopiques	35
4-4- Détermination structurale des iminothiazolinetiones	36
<i>a) Spectroscopie IR</i>	<i>36</i>
<i>b) Spectroscopie RMN¹H.....</i>	<i>36</i>
4-5- Synthèses des sels d'iminothiazoliums.....	36
5-Etude comparée des caractéristiques spectroscopiques des sels et des imines correspondantes.....	38
* <i>RMN¹H.....</i>	<i>38</i>
6- Synthèse des iminomérocyanines.....	38
7- Résultats et discussions	40
<i>a)RMN¹H</i>	<i>40</i>
<i>b)RMN¹³C</i>	<i>40</i>
8- Propriétés optiques	41
9- Caractérisation optique des composés 5(a-e)	42
10- Résultats et discussions.....	43
Conclusion	45
Références bibliographiques	46

PARTIE EXPERIMENTALE

1- Appareillage.....	51
1-1-Spectroscopie	51
<i>a)Spectroscopie UV-Visible.....</i>	<i>51</i>
<i>b)Spectroscopie IR</i>	<i>51</i>
<i>c)Spectroscopie RMN</i>	<i>51</i>
<i>d)Caractéristique physiques</i>	<i>52</i>

<i>e)Four micro-onde</i>	52
<i>f)Produits</i>	52
2-Synthèse de produits de départ	53
1-L'aminothione	53
<i>a)Mode opératoire</i>	53
<i>b)Description de l'aminothione</i>	53
2-La rhodanine acétique	54
<i>a)Mode opératoire</i>	54
<i>b)Description de la rhodanine</i>	54
3-Synthèse des iminothiazolinethiones	55
<i>a)Mode opératoire</i>	55
<i>b)Description d'iminothiazolinethione</i>	55
4-Synthèse des sels iminothiazoliums	63
<i>a)Mode opératoire</i>	63
<i>b)Description de sels d'iminothiazolium</i>	63
5-Synthèse des iminomérocyanines	67
<i>a)Mode opératoire</i>	67
<i>b)Description des iminomérocyanines</i>	67
Chapitre III : Synthèse des Bis(Indolyl)Méthanes (BIM) sur support solide	
Introduction	74
1-Rappel sur la famille des bis(indolyl)méthanes	76
1-1-Bis indoles naturels	76
<i>a)La famille du Topsentin</i>	76

<i>b)La famille du Dragmacidin.....</i>	<i>78</i>
2- Méthode d'obtention des bisindoles.....	80
<i>2-1-Extraction des bis indoles.....</i>	<i>80</i>
<i>2-2-Différentes voies de synthèse des Bisindoles.....</i>	<i>80</i>
Introduction.....	80
Synthèse des bisindoles.....	80
A)Le catalyseur est un organométallique	81
B)Le catalyseur est un solide.....	82
<i>a)La zéolite.....</i>	<i>82</i>
<i>b)Al₂O₃ acide.....</i>	<i>82</i>
<i>c)SiO₂/HBF₄.....</i>	<i>83</i>
C)Le catalyseur est un acide organique.....	83
<i>a) ABS(acide dodécylbenzènesulfonique).....</i>	<i>83</i>
<i>b) ACOH.....</i>	<i>84</i>
3-Introduction.....	84
3-1- La bentonite de Maghnia	84
3-2- Stratégie de synthèse.....	86
3-3- Rappels sur les précurseurs des Bis(indoly)méthanes	86
<i>a)Le 2-méthyle indole.....</i>	<i>86</i>
<i>b)Mécanisme de la synthèse de Fischer.....</i>	<i>87</i>
<i>*Mode opératoire</i>	<i>87</i>
<i>*Description de l'indole.....</i>	<i>88</i>
3-4- Synthèse des bisindolylméthane.....	88
3-5- Mécanisme réactionnel.....	89

3-6- Mode opératoire	89
<i>a) Traitement de la bentonite.....</i>	<i>89</i>
<i>b) Méthode A au Ultra-Sons.....</i>	<i>90</i>
<i>c) Méthode B au Micro-Onde.....</i>	<i>90</i>
<i>d) Méthode C au chauffage conventionnel.....</i>	<i>90</i>
3-7- Description des Bis(indolyl)méthanes.....	92
3-8- Détermination structurale	101
3-9- Spectroscopie Infrarouge (IR)	103
3-10- Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H)	103
3-11- Résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN¹³C)	103
4-Etude comparative des caractères spectroscopiques des Bis(indolyl)méthanes.....	104
*En RMN ¹ H.....	104
*En RMN ¹³ C.....	104
<i>Conclusion.....</i>	<i>104</i>
Références bibliographiques	105
<i>Conclusion Générale</i>	<i>111</i>
ANNEXE	
Formulaire des produits.....	113
Les spectres IR, RMN¹H, RMN¹³C, UV-Visible, Le Maldi Tof.....	117

Abréviations

ABS	Acide dodécylbenzènesulfonique
ACOH	Acide acétique
Al₂O₃	Oxyde d'aluminium
Ar	Aromatique
°C	Degré Celsius
C	Vitesse de la lumière 310 ⁸ m/s
CHCl₃	Chloroforme
CH₂Cl₂	Dichloromethane
CH₃CN	Acétonitrile
CdTe	Tellure de cadmium
CIS	Diséléniure de cuivre et d'indium
CIGS	Diséléniure de cuivre d'indium et galium
CSO	Cellules solaires organiques
CS₂	Disulfure de Carbone
d	Doublet
D/A	Donneur/ Accepteur
DMSO-d₆	Diméthyl sulfoxide deutérié
DSSC	Cellules Solaires Sensibilisé (Dye - sensitized Solar Cells)
EtOH	Ethanol
Et₃N	Triéthyl amine
E_g^{opt}	Ecran énergétique ou gap optique
E_{HOMO}	Niveau énergétique de l'orbitale HOMO

E_{LUMO} :	Niveau énergétique de l'orbitale LUMO
ev:	Electron volt
FF :	Facteur de forme ou de remplissage
GaAs :	Arséniure de gallium
h:	Constante de Planck 6.6210^{-34} J.s
H₂SO₄ :	Acide sulfurique
HF₄ :	Acide tétrafluoroborique
HOMO :	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
Hz :	Hertz
IR:	Infra-rouge
J_{sc} :	Densité de courant de court-circuit à tension nulle
KOH :	Hydroxyde de potassium
LUMO :	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
m :	Multiplet
Me:	Méthyl
MeOH:	Méthanol
MO :	Micro- onde
MHz :	Méga hertz
M_t :	Montmorillonite
NH₄OH :	Hydroxyde d'ammonium
MW :	Méga watt
Ph:	Phényle
ppm:	Partie par million

q :	Quadruplet
qt :	Quintuplet
R :	Radical
R_d :	Rendement
R_f :	Rapport frontal
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
s :	Singulet
sl :	Singulet large
SiO₂ :	Dioxyde de silicium
t.a :	Température ambiante
T_f :	Point de fusion
t :	triplet
TWH/an :	Térawatt-Heure par an
V_{oc} :	Tension en circuit ouvert à courant nul
ΔE :	Ecart énergétique
δ :	Déplacement chimique
λ :	Longueur d'onde (nm)
Δ :	Chauffage classique
η :	Rendement de conversion énergétique

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet national de recherche (PNR) portant sur la synthèse des colorants organiques utilisés dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique par effet photovoltaïque.

Le travail est ambitieux car il présente des enjeux majeurs (forte consommation mondiale d'énergie, épuisement des réserves fossiles). Les cellules solaires à base de silicium coûtent trop cher, en revanche, les cellules photovoltaïques à colorants constituent une alternative prometteuse.

Le mémoire comprend deux parties :

La première partie est consacrée à la synthèse des iminomérocyanines chromophores obtenues après plusieurs étapes de synthèses. Ce sont de nouveaux colorants pi-conjugués purement organiques et possédant des groupes chromophores permettant d'absorber les photons solaires et possédant une fonction d'ancrage leur permettant de se greffer sur la surface des oxydes métalliques (SnO_2 , TiO_2 ...).

La caractérisation de ces molécules a été réalisée grâce à des techniques spectroscopiques (UV-Visible, IR, RMN proton et carbone 13). Les propriétés optiques et électrochimiques des iminomérocyanines chromophores seront évaluées et les plus prometteuses seront testées en dispositifs.

Dans la deuxième partie, il est question de la synthèse des bis (indolyl) méthanes sur support solide utilisant les techniques non conventionnelles (activation micro-onde, ultrason en plus du chauffage classique au bain d'huile). Ces composés connus comme étant des capteurs chimiques des cations, présentent une forte absorption dans le visible et peuvent être des candidats potentiels pour les cellules photovoltaïques.

Tous les bis (indolyl) méthanes ont été caractérisés par IR, RMN¹H et ¹³C.

Une panoplie de composés ont été synthétisés et caractérisés parfois dans des conditions difficiles (problème de solubilité). Il s'agit d'un sujet multidisciplinaire impliquant la synthèse organique, des mesures physicochimiques et photophysiques, ainsi que la conception des cellules solaires.

Mots clefs : cellules solaires, bis (indolyl) méthyle, photons solaires, oxydes métalliques

Introduction générale

L'augmentation des besoins énergétiques mondiaux, l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et la dégradation globale de l'environnement interpellent la communauté scientifique à développer des énergies propres et renouvelables telles que : l'éolien, la biomasse, le géothermique, le solaire thermique et le photovoltaïque, car ils contribuent peu à l'effet de serre.

L'énergie photovoltaïque qui consiste en la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est une des voies les plus prometteuses et s'est considérablement développée aux cours de ces dernières années avec un taux de croissance de 40% [1].

Depuis l'obtention d'un rendement voisin de 5% avec des cellules photovoltaïques à base de silicium en 1950, des travaux importants ont été entrepris afin d'améliorer le rendement de conversion et d'élargir le champ du photovoltaïque à l'échelle industrielle.

Actuellement le taux de conversion est de 10 à 20% pour les cellules photovoltaïques à base de silicium et de 3 à 6 % à base de matériaux organiques. Selon la dernière étude de l'association professionnelle de l'énergie solaire (Enerplan), la production mondiale d'électricité photovoltaïque à l'horizon 2030 pourrait couvrir 60% des besoins en électricité des pays européens, et en 2040, le photovoltaïque pourrait représenter 20 à 28 % de la production mondiale d'électricité [1].

Selon l'agence spatiale Allemande (ASA), l'Algérie possède le potentiel solaire le plus important de tout le bassin méditerranéen. Ce potentiel est estimé à 169.440 TWH/ an pour le solaire thermique et de 13.9 TWH/an pour le solaire photovoltaïque. Forte de cette étude, l'Algérie lance un programme ambitieux de développement des énergies renouvelables (En R) en créant une centrale hybride (solaire- gaz) à Hassi R'mel qui est déjà exploitable depuis juillet 2011, avec une capacité de production de 150 MW dont 120 MW produits à partir du gaz et 30MW à partir d'énergie solaire (photovoltaïque).

Dans son programme de développement des énergies renouvelables, SONALGAZ prévoit la réalisation de 67 projets de centrales électro- solaires, de 27 centrales hybrides, 6 centrales solaires thermiques et 7 centrales éoliennes [2]. L'objectif est d'assurer à l'horizon 2030 une production d'électricité destinée à la consommation nationale de l'ordre de 40%.

Afin de diminuer le coût de fabrication des cellules photovoltaïques à base de silicium, la recherche sur les cellules photovoltaïques à partir des matériaux organiques constitue une alternative prometteuse.

C'est dans ce contexte de développement des semi-conducteurs organiques pour les applications photovoltaïques que ce travail a été initié. Il porte sur la synthèse de nouveaux chromophores conjugués et qui sont connus pour être des colorants fortement absorbants aux longueurs d'ondes $\lambda > 400$ nm.

Les molécules cibles sont des composés à motifs thiazoliques, des iminomérocyanines et indoliques, les bis (indolyl) méthanes.

Le travail est ambitieux car il présente des enjeux majeurs (forte consommation mondiale d'énergie, épuisement des réserves fossiles). Les cellules solaires à base de silicium coûtent très cher, en revanche, les cellules photovoltaïques à colorants constituent une solution.

La présentation de ces résultats est exposée selon trois chapitres distincts.

Tout d'abord, le **chapitre I** nous présente un aperçu bibliographique sur les cellules solaires organiques avec quelques exemples de matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque

Le **chapitre II**, quant à lui, est consacré à la synthèse d'iminomérocyanines chromophores à motif thiazolique, obtenus après plusieurs étapes de synthèse, ce sont de nouveaux colorants pi conjugués purement organiques et possédant des groupes chromophores permettant d'absorber les photons solaires grâce à une fonction d'ancrage sur la surface des oxydes métalliques.

Dans le **chapitre III** et dont le but de chercher de nouveaux matériaux organiques pour le photovoltaïque : la synthèse sur support solide couplée à l'activation micro-onde et ultra-sons des bis (indolyl) méthanes a été abordée et s'inscrit donc dans une approche de chimie propre, soucieuse de l'environnement. Ces dérivés présentent une forte absorption dans le visible surtout lorsqu'ils se lient aux cations métalliques formant ainsi des composés complexes. Ces derniers, en plus de leur capacité à se comporter comme des capteurs chimiques sélectifs vis-à-vis des ions, peuvent être des candidats potentiels pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Ce travail est déjà confié à un étudiant dans le cadre de son master.

En conclusion, nous ferons un bilan des résultats expérimentaux susceptibles de contribuer aux performances photovoltaïques.

Références bibliographiques

[1]. B. Brousse, Thèse de Doctorat N° d'ordre : 54-2004, Université de Limoges, 2004

[2].Algérie- SONALGAZ, un premiers accord Desertic -Industrielle hhp/
www.maghrebemergent.info ou <http://portail.cder.dz> .

CHAPITRE I

Généralités sur les Cellules Solaires Organiques (CSO)

1- L'énergie solaire

Le rayonnement solaire est constitué de photons dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (0.2 μm) à l'infrarouge lointain (2.5 μm). On utilise la notion AM pour Air Mass afin de caractériser le spectre solaire en terme d'énergie émise [1, 2]. L'énergie totale transportée par le rayonnement solaire sur une distance soleil-terre est de l'ordre de 1350W/m² (AM0) dans l'espace hors atmosphère terrestre (**figure 1**). Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il subit une atténuation et une modification de son spectre, à la suite de phénomènes d'absorption et de diffusion dans les gaz, l'eau et les poussières. Ainsi, la couche d'ozone absorbe une partie du spectre lumineux provenant du soleil, et en particulier une partie des ultraviolets dangereux pour la santé.

Le rayonnement solaire direct reçu au niveau du sol (à 90° d'inclinaison) atteint 1000 W/m² du fait de l'absorption dans l'atmosphère (AM1). Cette valeur change en fonction de l'inclinaison des rayons lumineux par rapport au sol. Plus l'angle de pénétration θ est faible, plus l'épaisseur atmosphérique que les rayons auront à traverser sera grande, d'où une perte d'énergie conséquente. Par exemple, l'énergie directe transportée par le rayonnement solaire atteignant le sol avec un angle de 48° avoisine les 833 W/m² (AM1.5). Pour connaître le rayonnement global reçu au sol, il faut ajouter à ce dernier le rayonnement diffus.

Le rayonnement diffus concerne tout le rayonnement dont la trajectoire entre le soleil et le point d'observation n'est pas géométriquement rectiligne et qui est dispersé ou réfléchi par l'atmosphère ou bien le sol. En considérant ceci, on obtient une référence du spectre global notée (AM1.5) avec une puissance de 1000W/m², la **figure 1** correspondant à nos latitudes.

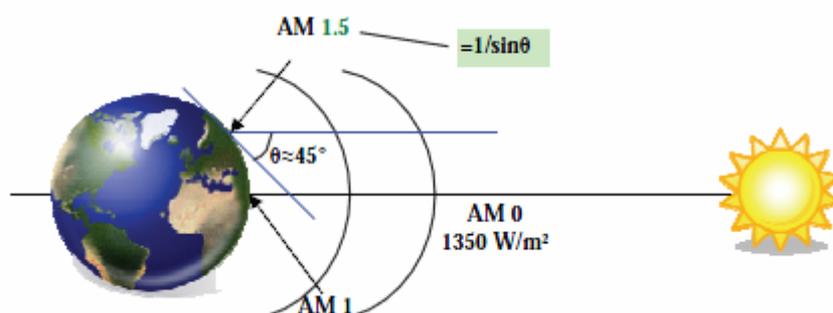


Figure 1: Normes de mesures du spectre d'énergie lumineuse émis par le soleil, notion de la convention AM.

Le scientifique français, Edmond Becquerel, fut le premier à découvrir en 1839 l'effet Photo électrique [3]. Il a trouvé que certains matériaux pouvaient produire une petite quantité de courant sous l'effet de la lumière. Par la suite, Albert Einstein a découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. L'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = h \cdot c / \lambda$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et λ sa longueur d'onde. Ainsi, plus la longueur d'onde est courte, plus l'énergie du photon est grande. Cette découverte valut à Albert Einstein le prix Nobel en 1905.

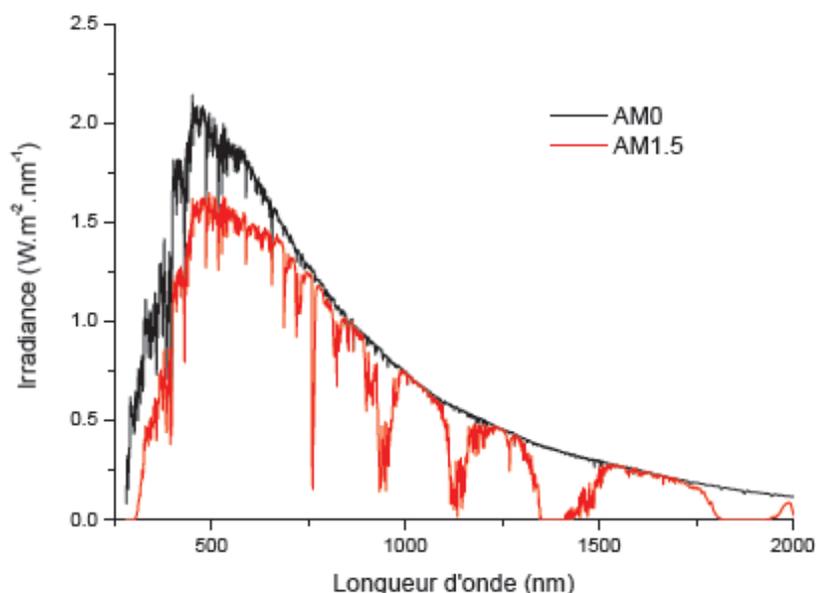


Figure 2 : Spectres d'émission solaire sous AM0 (en noir) et AM1.5 (en rouge)

La figure 2 montre le spectre d'émission solaire dans les conditions AM0 et AM1.5. On peut remarquer une diminution assez sensible de l'irradiance aux alentours de 500 nm et dans l'ultraviolet liée à l'ozone. Les bandes au-delà de 500 nm sont attribuables pour la plupart à l'effet de l'eau présente dans l'atmosphère.

Pour donner un ordre d'idée, la couverture de 7,6% de la surface du Sahara par des panneaux photovoltaïques (PV), ayant un rendement de 10%, permettrait de fournir la moitié des besoins mondiaux en énergie en 2030 (consommation extrapolée à 2.1016 kJ) (d'après une conférence de N. S. Sariciftci) [4].

2-Principes de la conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque, qui consiste en la production d'énergie électrique à partir d'énergie lumineuse. Le premier dispositif photovoltaïque date de 1883,[5] mais c'est en 1954 qu'a réellement débuté l'évolution de la conversion photovoltaïque avec le développement par les Laboratoires Bell d'une cellule solaire « réellement efficace » à base de silicium[6] .

2-1-Cellules photovoltaïques inorganiques

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photoconversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient de distinguer plusieurs types de cellules inorganiques :

- a) Les cellules à base de silicium
- b) Les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs)
- c) Les cellules CIS ou CIGS
- d) Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)

Depuis 1993, Green publie régulièrement un récapitulatif des meilleures efficacités confirmées des cellules photovoltaïques. Le tableau 1 reprend une partie des résultats obtenus jusqu'à maintenant pour les cellules photovoltaïques inorganiques [7].

Tableau 1 : Efficacités confirmées de cellules photovoltaïques inorganiques (illumination 1000 W.m⁻² sous AM1.5)

Composition des cellules photovoltaïques	Efficacité (%)
Silicium monocristallin	24.7± 0.5
Silicium polycristallin	20.3 ± 0.5
Silicium amorphe	9.5 ± 0.3
GaAs monocristallin	25.1 ± 0.8
GaAs polycristallin	18.2 ± 0.6
GaInP/gAAs/Ge	16.5± 0.5

2-2-Les Cellules Photovoltaïques Organiques (CPVO)

L'effet photovoltaïque a connu cette dernière décennie un grand essor. Initialement donnant des valeurs très faibles de rendement de conversion (<10⁻⁵ %), cette application

particulière des semi-conducteurs organiques commence à attirer l'attention en 1986 grâce aux travaux de Tang [8]. La cellule, composée alors d'une bicouche de molécules évaporées sous vide, atteint 0,95% de rendement de conversion.

L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent l'avantage de pouvoir être déposées en grande surface, à grande vitesse, par des techniques d'impression classiques. Enfin, grâce à des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles, ces cellules devraient dans l'ensemble revenir beaucoup moins chères que leurs concurrentes.

Elles possèdent en revanche à l'heure actuelle des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles [9].

Une cellule solaire photovoltaïque est un composant électronique qui, exposé à la lumière, produit de l'électricité. Le phénomène de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est appelé effet photovoltaïque.

3- Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques

Le processus de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique dans le cas des cellules organiques de type hétérojonction fait intervenir plusieurs étapes (**Figure 3**) :

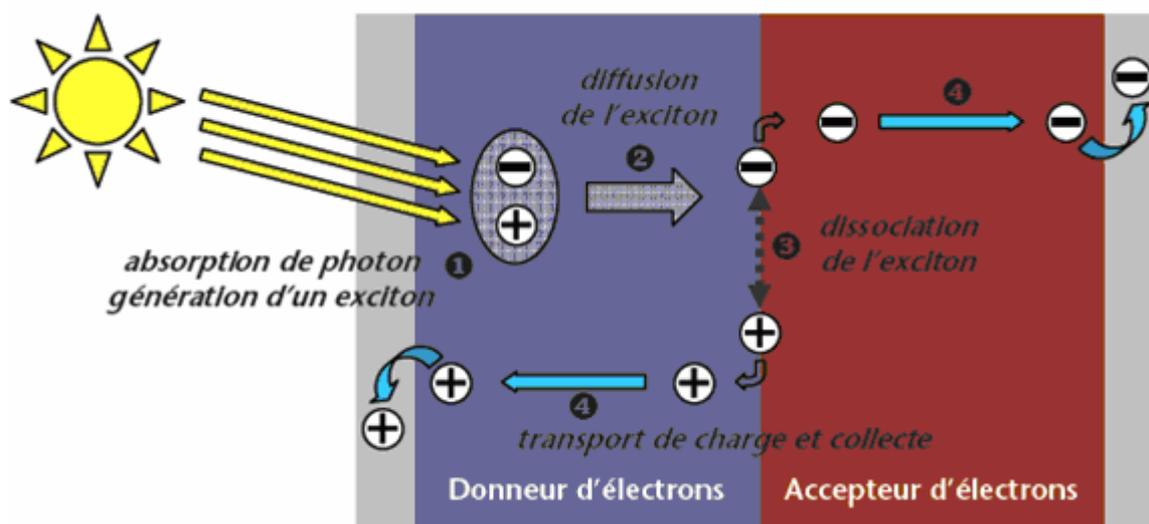


Figure 3 : Structure et fonctionnement d'une CSO [10]

- D'abord l'absorption de photon et la génération d'excitons **(1)** :

Les photons incidents sont absorbés par le matériau de la couche active ce qui provoque le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité. Le photon absorbé permet la création d'un exciton qu'on peut considérer comme une paire électron-trou.

- Puis il y a diffusion de l'exciton **(2)** dans le matériau jusqu'à l'interface entre le matériau donneur et accepteur. Notons que la durée de vie d'un exciton est variable d'un matériau à l'autre et que beaucoup se recombinent.

- La dissociation de l'exciton **(3)** en charges libres nécessite un champ électrique qui peut être obtenu soit en appliquant une tension électrique soit grâce à la différence de potentiel à l'interface des matériaux donneur et accepteur. Donc si l'exciton atteint cette interface, il se dissocie.

- Les charges alors libérées migrent à travers le matériau actif **(4)**. Une fois qu'elles ont atteint les électrodes, elles sont collectées et génèrent ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs de charges est encore une fois un paramètre important pour avoir une bonne efficacité du dispositif. Pour chaque dispositif photovoltaïque, la caractéristique densité de courant-tension $J=f(V)$ est enregistrée dans l'obscurité et sous éclairement grâce à un simulateur solaire. Dans l'obscurité la cellule se comporte comme une diode c'est-à-dire qu'il n'y a pas de courant mais si on applique une certaine tension, celui-ci augmente légèrement. Sous éclairement, des photons sont absorbés dans le matériau actif et le processus de conversion a lieu. Les courbes de densité de courant en fonction de la tension $J=f(V)$ permettent de déterminer les paramètres suivant :

- **Voc** : tension en circuit ouvert à courant nul
- **Jsc** : densité de courant de court-circuit à tension nulle
- **Vmax** et **Jmax** : la tension et le courant correspondant à la puissance maximale susceptible d'être fournie par la cellule : $P_{max}=J_{max} \times V_{max}$
- **FF** : le facteur de forme (ou facteur de remplissage) correspondant au rapport des aires des deux rectangles représentés sur la **(Figure 4)** et qui permet d'évaluer la qualité de la caractéristique $J=f(V)$

- η : le rendement de conversion photovoltaïque qui s'exprime par le rapport entre la puissance délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_i).

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_i} \times FF$$

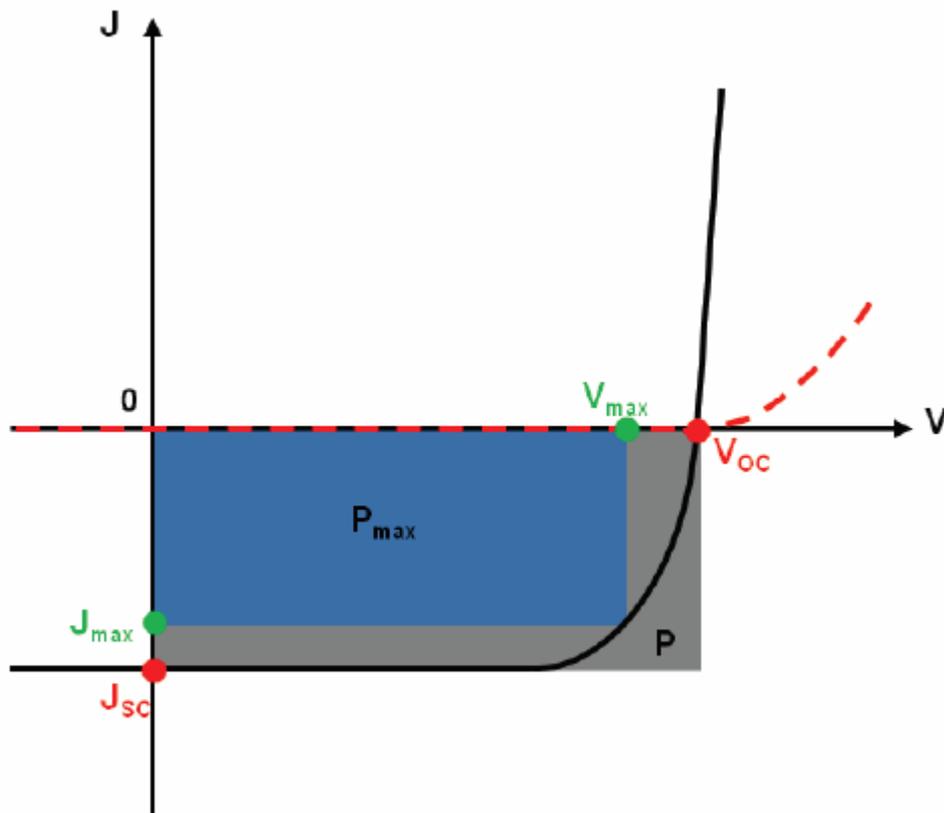


Figure 4 : Caractéristiques $J=f(V)$ d'une CSO (en rouge dans l'obscurité et en noir sous éclairage)

En 1984, l'équipe de Garnier réalise les premières cellules à base de polythiophène. Ces cellules de type Schottky utilisent du poly(3-méthylthiophène) généré de façon électrochimique, et incorporé entre une électrode d'or et une électrode d'aluminium. Sous irradiation de 1 mW.cm^{-2} , les cellules donnent un rendement de l'ordre de 0,01% [11,12].

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types :

3-1- Les cellules de type Schottky

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe à l'interface entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

3-2-Les cellules hétérojonctions de type bicouche

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont mis en contact, formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

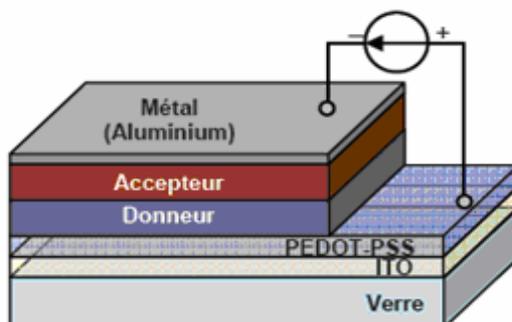
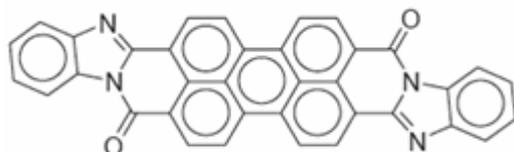


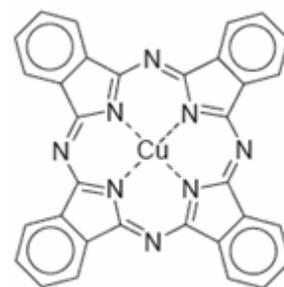
Figure 5 : Schéma d'une CSO de type bicouche

En 1986, Tang réalise la première cellule photovoltaïque bicouche tout organique à haut rendement de photoconversion [8].



(Accepteur d'électrons) PTCBI

3, 4, 9,10-pérylène tetracarboxylique bisbenzimidazole



(Donneur d'électrons) CuPc

Phthalocyanine de cuivre

3-3- Les cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés.

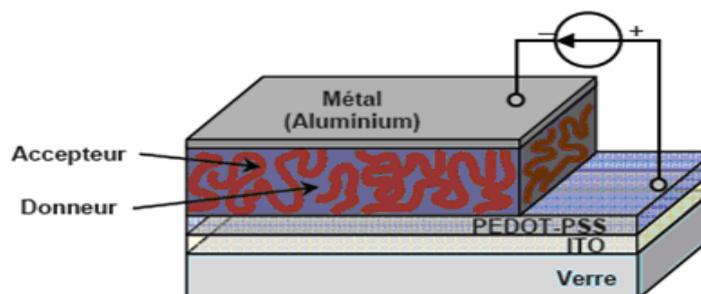


Figure 6 : Schéma d'une CSO de type réseaux interpénétrés

3-4-Les Cellules de Grätzel

Reproduisant le phénomène de la photosynthèse, ces cellules développées dans le début des années 90 par le Pr Grätzel et son équipe à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne ont depuis connues de nombreux succès. Des rendements de plus de 10% certifiés [7] ont été obtenus par Sharp grâce à ces cellules utilisant un oxyde semi-conducteur inorganique, un électrolyte et un colorant [14].

Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells)

Communément appelées cellules Grätzel

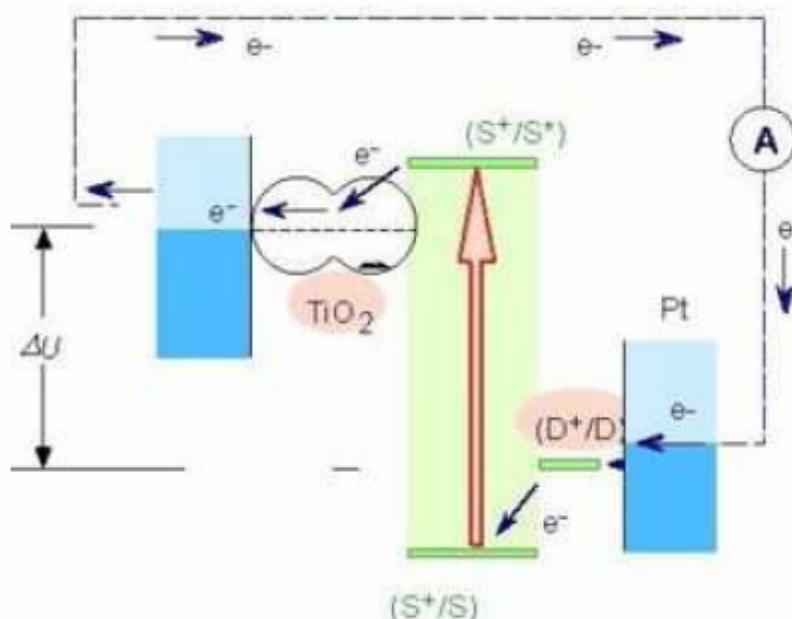


Figure 7 : Schéma de principe d'une cellule à colorant [14].

Le principe de fonctionnement de ces cellules est le suivant :

Un colorant (ou sensibilisateur, noté S dans la **(Figure 7)** est greffé sur une couche de fines particules de TiO_2 . Le rayonnement solaire excite ce sensibilisateur et le conduit à un état excité S^* , état qui lui permet de délivrer un électron directement au TiO_2 , qui joue donc le rôle de cathode. Le sensibilisateur est régénéré grâce à un médiateur D, lui-même régénère à l'anode [15].

Actuellement, des rendements supérieurs à 11% (dans les conditions standards d'illumination AM1.5) ont été obtenus à partir de cellules utilisant des complexes de ruthénium comme colorant [16]. A cause du coût élevé des complexes de ruthénium mais aussi de leur toxicité, certains groupes travaillent au développement des cellules à colorant organique sans métaux [17, 18]. Ces cellules développent des rendements de 5 à 8%.

4- Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque

De nombreux matériaux semi-conducteurs organiques sont utilisés pour des applications photovoltaïques. Il convient cependant de distinguer deux types de matériaux : les matériaux donneurs d'électrons (type p) et les matériaux accepteurs d'électrons (type n).

4-1-Matériaux Accepteurs

Un des accepteurs d'électrons les plus employés aujourd'hui est le fullerène C₆₀. Il a l'avantage de présenter des mobilités élevées ($1\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [19], mais présente une faible solubilité ce qui limite son utilisation. Des dérivés plus solubles, comme par exemple le PCBM (ou 1-(3-méthoxycarbonyl)propyl-1-phényl[6,6]C61), ont été développés[20].



Figure 8 : Structures du fullerène C₆₀ (à gauche) et du PCBM (à droite)

D'autres accepteurs comme les dérivés du pérylène, en particulier le pérylène diimide (PDI) (avec R = chaînes alkyles linéaires ou ramifiées) et le pérylène-3,4,9,10- tétracarboxylique dianhydride (PTCDA) sont également très utilisés.

Par exemple, en 1995, Wöhrle réalise une étude sur des cellules bicouches à base de phthalocyanine (comme matériau donneur) et de dérivés du pérylène, en particulier un PDI avec R = CH₃ et le PTCBI

(pérylène employé par Tang dans sa cellule bicouche à haut rendement de conversion)[21]. Il étudie les rendements de conversion en fonction de différents paramètres comme, par exemple, la nature du pérylène employé. Il obtient pour des cellules de type bicouche à base de phthalocyanine de cuivre, des rendements de 0,33% en association avec le PDI, et de 0,14% en association avec le PTCBI.

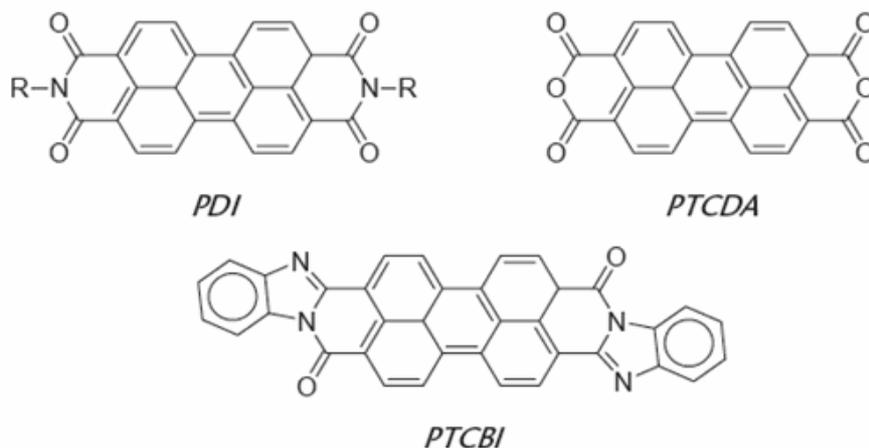


Figure 9 : Structures de pérylènes utilisées comme matériaux accepteurs

4-2-Matériaux Donneurs

2-1-Petites molécules

Dans le cas des « petites » molécules conjuguées, de fortes interactions intermoléculaires facilitent la délocalisation des électrons, ce qui est fortement désirable pour un transport de charge efficace.

a) Phthalocyanines [22]

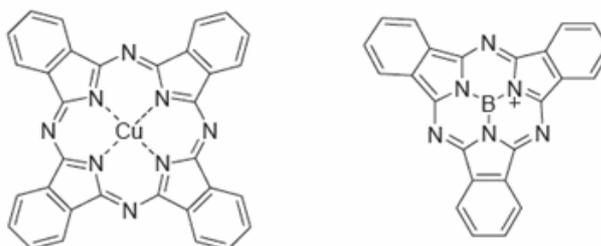


Figure 10 : Structure d'une phthalocyanine de cuivre CuPc (à gauche) et d'une subphthalocyanine de bore (à droite)

b) Pentacène [23]

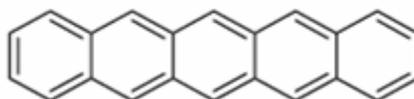


Figure 11 : structure chimique du pentacène

c) Oligothiophènes [24]

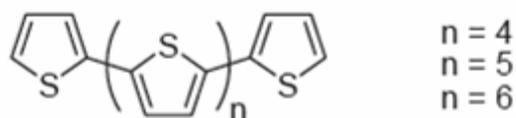


Figure 12 : structure chimique d'oligothiophènes linéaires

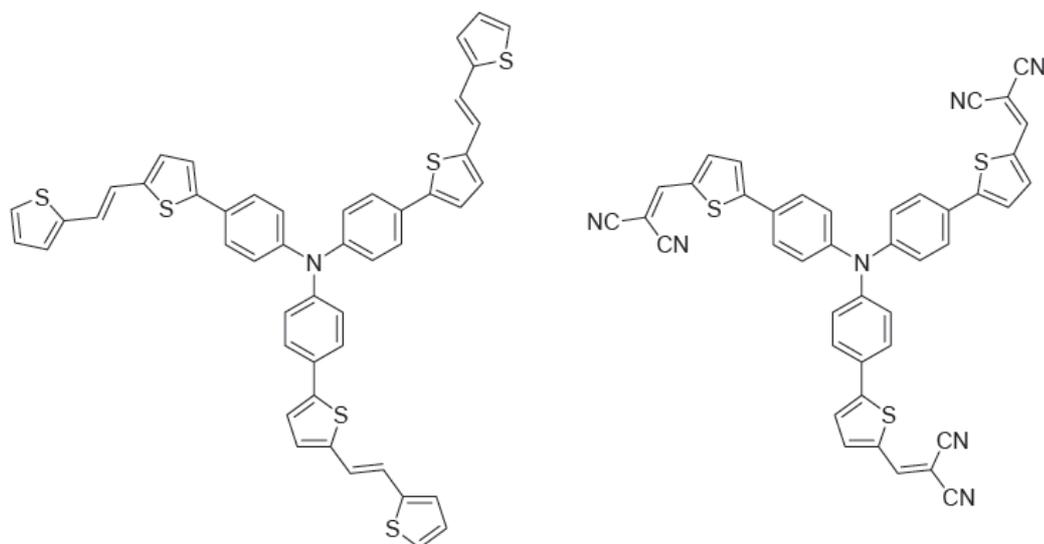
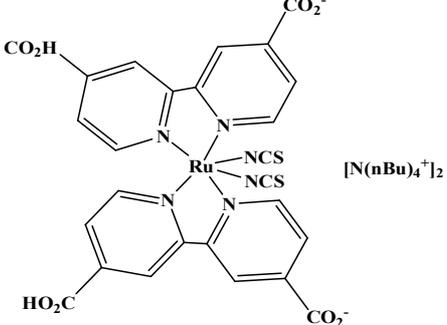
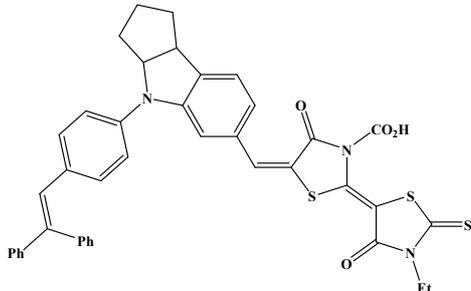
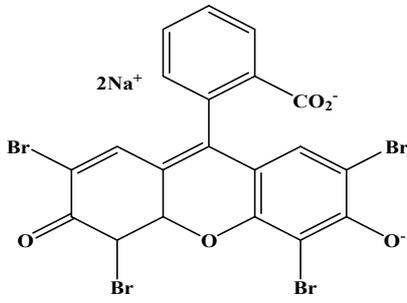
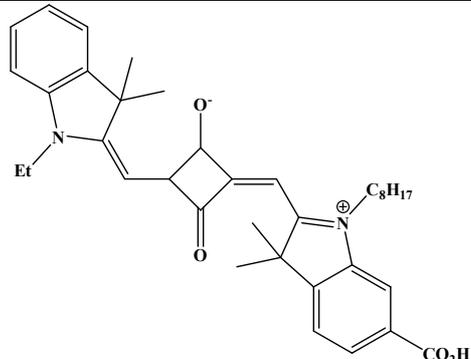


Figure 13 : Exemples d'oligothiophènes à 3D à base de triphénylamine

Un nombre très important de familles de colorants a été développé pour les applications dans les DSSC. La plus célèbre est la famille des complexes de ruthénium polypyridines dont le « N719 » est le nombre le plus célèbre [25, 26].

De nouvelles familles de colorants entièrement organiques ont aussi été développées afin de diminuer les coûts de production liés au ruthénium. Le **Tableau 2** présente quelques colorants de différentes familles ainsi que les rendements de photo conversion obtenus avec eux.

Tableau 2 : Exemple de familles de colorants. Les longueurs d'onde sont en nm et les coefficients d'absorption molaire en mol/L/cm

Famille	Exemple	λ_{\max} ($\epsilon \cdot 10^4$)	η (%)
Complexe de métaux de transition [27]	 <p>[N(nBu)₄]⁺₂</p>	535 (1.4) (EtOH)	11,0 (TiO ₂)
Indoline [28], [29]	<p>D149</p> 	550 (6.8) (CHCl ₃)	9,0 (TiO ₂) 5,6 (ZnO)
Fluoresceine [30]	<p>Eosine Y</p>  <p>2Na⁺</p>	515 (9.0) (H ₂ O)	1.6 (ZnO)
Squaraine [31]		636 (15.9) (EtOH)	4.5 (TiO ₂)

η (%) = rendement de conversion énergétique

Références bibliographiques

- [1]. American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation, ASTM G173-03 Tables: Extraterrestrial Spectrum, Terrestrial Global 37 deg South Facing Tilt & Direct Normal + Circumsolar. Disponible sur : <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
- [2]. Riordan, C.; Hulstron, R.; *Photovoltaic Specialists Conference*, **1990**, 2, 1085.
- [3]. Alonso-Garcia M. C, J. M. Ruiz, F. Chenlo.; Experimental study of mismatch and shading effects in the I-V characteristic of a photovoltaic module.; *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2006**,3, 329.
- [4]. Bricaud, Q ; *Thèse de Doctorat* ; Université d'Angers, **2008**, 920.
- [5]. Fritts, C. E. *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* **1883**, 33, 97.
- [6]. Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.
- [7]. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2008** 16, 61
- [8]. Tang, C. W.; *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.
- [9]. Hwu, J. R.; Chuang, K. S.; Chuang, S. H.; Tsay, S. C.; *Org. Lett.* **2005**, 7, 1545.
- [10]. Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F.; *Thin Solid Films* **1984**, 111, 93.
- [11]. Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F.; *Thin Solid Films* **1984**, 122, 9.
- [12]. Chamberlain, G. A.; Cooney, P. J.; Dennison, S.; *Nature* **1981**, 289, 45.
- [13]. Wang, P.; Dai, Q.; Zakeeruddin, S.M.; Forsyth, M.; MacFarlane D.R. et M. Gratzel, J.; *Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13590.
- [14]. O'Regan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, 353, 737.
- [15]. Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835.
- [16]. Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12218.
- [17]. Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L.; *Chem. Commun.* **2006**, 2245.
- [18]. Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Matt, G. J.; Günes, S.; Sariciftci, N. S.; Ramil, A. M.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwödiauer, R.; Bauer, S.; *Organic Electronics* **2005**, 6, 105.
- [19]. Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; Lepeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. J.; *Org. Chem.* **1995**, 60, 532.
- [20]. Wöhrle, D.; Kreienhoop, L.; Schnurpfeil, G.; Elbe, J.; Tennigkeit, B.; Hiller, S.; Schlettwein, D. J. ; *Mater. Chem.* **1995**, 5, 1819.

- [21]. a) Martin, M.; André, J. J.; Simon, J.; Nouv, J.; *Chim* **1981**, 5, 485.
b) Peumans, P.; Uchida, S.; Forrest, S. R.; *Nature* **2003**, 425, 158.
- [22]. a) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. ; *Adv.Mater.* **2002**, 14, 99.
b) Puigdollers, J.; Voz, C.; Orpella, A.; Martin, I.; Vetter, M.; Alcubilla, R.; *Thin Solid Films.* **2003**, 427, 367.
c) Lee, J.; Hwang, D. K.; Park, C. H.; Kim, S. S.; Im, S.; *Thin Solid Films.* **2004**, 451.
d) Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5427.
- [23]. a) Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y.; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 647.
b) Veenstra, S. C.; Malliaras, G. G.; Brouwer, H. J.; Esselink, F. J.; Krasnikov, V. V.; Van
- [24]. a) Shirota, Y. J.; *Mater. Chem.* **2005**, 15, 75.
b) Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévèque, O.; Frère, P.; Roncali, J. J. ; *Am. Chem.Soc.* **2006**, 128, 3459.
- [25] Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévèque, O.; Frère, P.; Roncali, J. J. ; *Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3459.
- [26]. Cravino, A.; Leriche, P.; Alévèque, O.; Roquet, S.; Roncali, J. ; *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3033.
- [27]. Grätzel, M. ; *Inorg. Chem.* **2005**, 44,6841.
- [28]. Yoshida, T. ; Zhang, J. ; Komatsu, D. ; Sawatani, S. ; Minoura, H. ; Pauporté, T. ; Lincot, D. ; Oekermann, T. ; Schlettwein, D. ; Tada, H. ; Wöhrle, D. ; Funabiki, K. ; Matsui, H. ; Miura ; Yanagi, H. ; *Adv. Funct. Mater.* **2009**,19, 17.
- [29]. Ito, S.; Zakeeruddin, S.M.; Humphry-Baker, R.; Liska, P.; Charvet, R.; Comte, P.; Nazeeruddin, M.K.; Péchy, P. ; Takata, M.; Miura, H. ; Uchida, S.; Grätzel, M.; *Adv. Mater.* **2006** ,18,1202.
- [30]. Guerin, V.M. ; Magne, C. ; Pauporté, T. ; Le Bahers, T. ; Rathousky, J. ; *ACS Appl. Mater.Inter.* **2010**, 2 ,3677.
- [31]. Yum, J.-H.; Walter, P.; Huber, S.; Rentsch, D.; Geiger, T.; Nüesch, FDe Angelis, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**,129,10320.

CHAPITRE II

Synthèse des Iminomérocyanines pour Cellules Organiques Photovoltaïques (COPV)

1-Bref rappel bibliographique sur les mérocyanines.

Dans ce chapitre, nous présenterons uniquement la synthèse des mérocyanines comportant le motif thiazole et benzothiazole .

La bibliographie des mérocyanines a été largement abordée au laboratoire dans le cadre du magistère [1].

En revanche, nous nous intéresserons et à leurs propriétés et leurs domaines d'application.

Introduction

Les progrès en informatique et la nanotechnologie dans la dernière décennie; ont suscité un nouvel intérêt dans la chimie des colorants. Les mérocyanines sont des colorants ayant une large application dans les différents domaines de la science et la technologie [2- 4]. Ils sont utilisés comme des capteurs optiques, sensibilisateurs spectrales en photographie et comme support d'enregistrement dans les disques optiques.

Leur application potentielle comme photosensibilisateurs en thérapie photodynamique (PDT) [5- 7] et sensibilisateurs de rayonnement pour le traitement des tumeurs solides [8] ont été largement étudiés. Les colorants mérocyanines sont des matériaux prometteurs pour l'avenir et constituent des applications technologiques, telles que l'optique non linéaire, l'énergie solaire, l'hydrogène, la technologie laser et la nanotechnologie.

2- Synthèse des mérocyanines :

Certains colorants mérocyanines sont connus et portent des noms spécifiques comme mérocyanines de Brookers et MC540 [9] (figure 1) et sont dotés d'un solvatochromisme important. Ces mérocyanines sont utilisés dans certaines applications médicales.

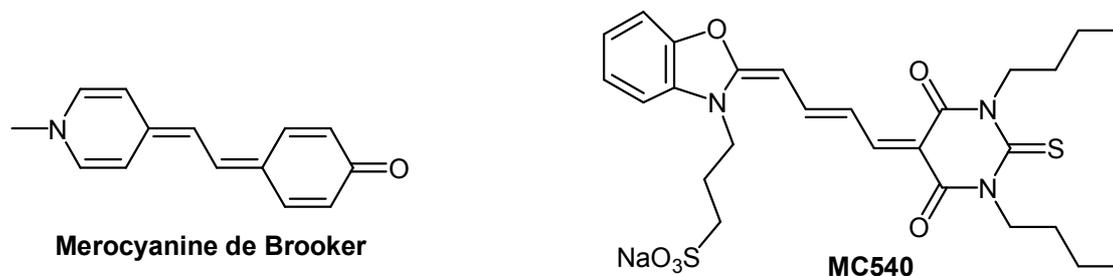


Figure 1

Les mérocyanines constituent une classe de colorants neutres composés d'un groupe donneurs azotés et d'un accepteur oxygéné reliés entre eux par une chaîne polyène (transmetteur), de telle manière qu'on observe un phénomène de résonance électronique entre le donneur et l'accepteur. Ce transfert de charge augmente la coloration et dépend à la fois de la longueur de la chaîne polyène et de la nature des groupes donneurs et accepteurs.

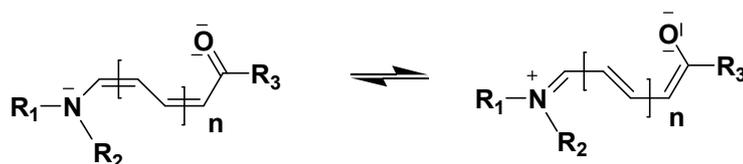


Schéma 1

Ces composés ont été développés initialement par Brooker et ses collaborateurs [10,11] lors de recherches sur de nouveaux colorants ayant des applications en photographie. Depuis, plusieurs molécules ont été synthétisées [12,13].

La littérature fournit plusieurs méthodes de synthèse des mérocyanines. Ces derniers sont divisés en trois groupes :

- . Les mérocyanines simples ($n = 0$)
- . Les mérocarbocyanines ($n = 1$)
- . Les méropolycarbocyanines ($n > 1$)

2-1-Les mérocyanines simples sont obtenus ($n = 0$)

a) A partir des sels benzothiazoliums

La littérature rapporte la synthèse d'une large gamme de mérocyanines précurseurs des colorants rhodacyanines (schéma 2). La condensation du 2- (méthyl-mercaptop) benzothiazole avec la rhodanine dans l'acétonitrile en présence d'une base la triéthylamine conduit aux mérocyanines avec un très bon rendement (Rd =87%) [14].

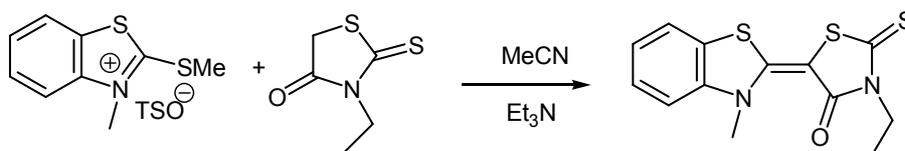


Schéma 2

b) A partir des sels thiazoliums

Des travaux antérieurs au laboratoire ont porté sur la synthèse des mérocyanines précurseurs aux rhodacyanines analogues aux MKT-077 [15], par condensation des sels thiazoliums avec la rhodanine selon deux méthodes de chauffage conventionnel au bain d'huile et par activation micro-ondes. Ces rhodacyanines sont des candidats potentiels pour le stress oxydatif (schéma 3).

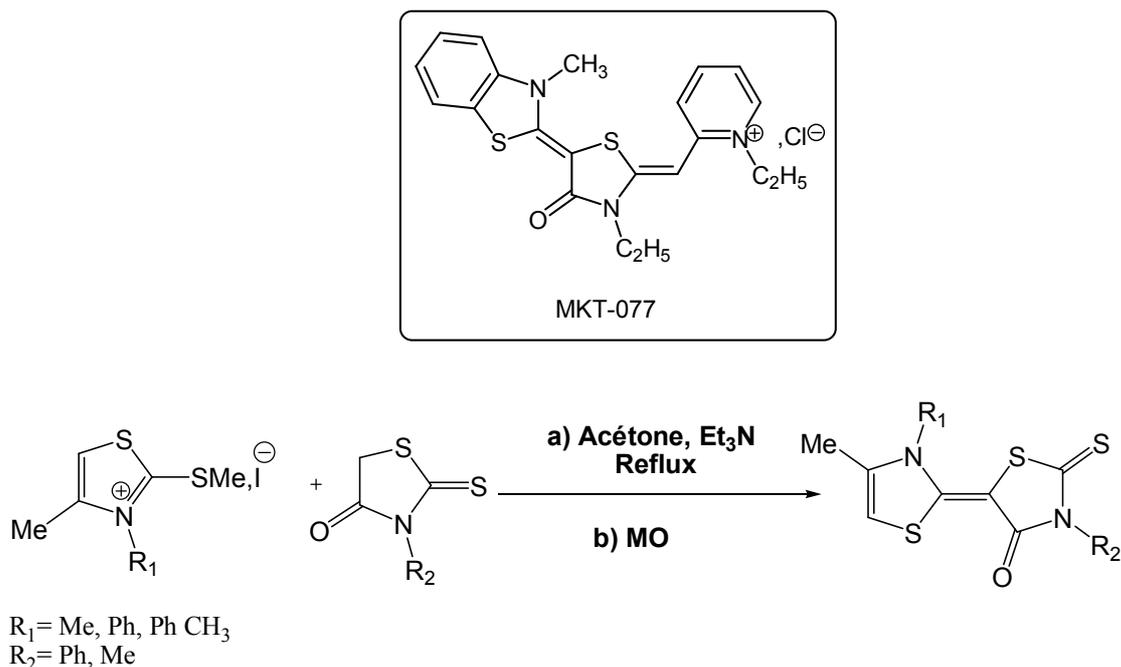


Schéma 3

La méthode au micro-ondes a permis d'obtenir des mérocyanines avec de bons rendements (Rd = 62-97%) en un temps relativement court (5-10 mn).

Une méthode similaire a été entreprise par une magistérante, au sein de notre laboratoire pour préparer une série de dérivés de mérocyanines candidates potentielles de l'hépatite C [1] (schéma 4)

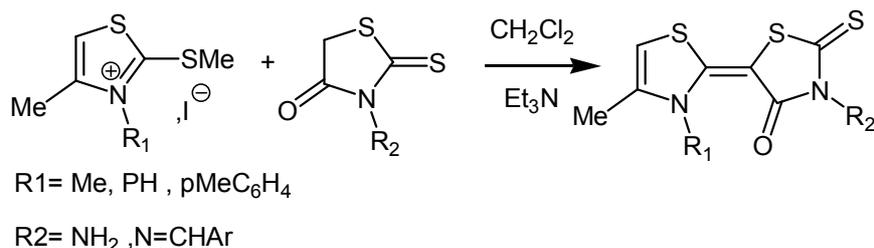


Schéma 4

2-2- Mérocarbocyanines (n=1)

La réaction des sels énamines hétérocycliques avec hydroxybenzaldéhydes conduisent aux mérocarbocyanines (schéma 5) [16].

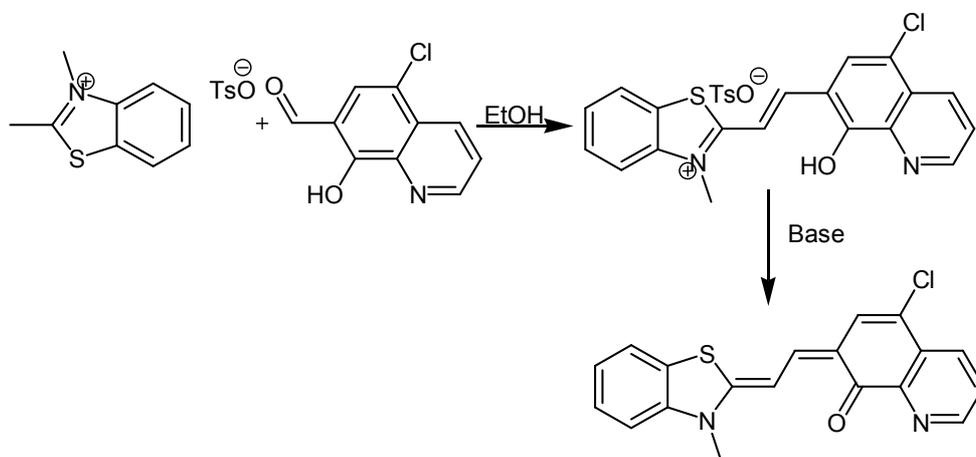


Schéma 5

2-3- Les méropolycarbocyanines (n > 1)

La même méthode a permis d'obtenir **méropolycarbocyanines** avec des rendements de (14 à 25%) comme indiqué dans le (schéma 6) [17].

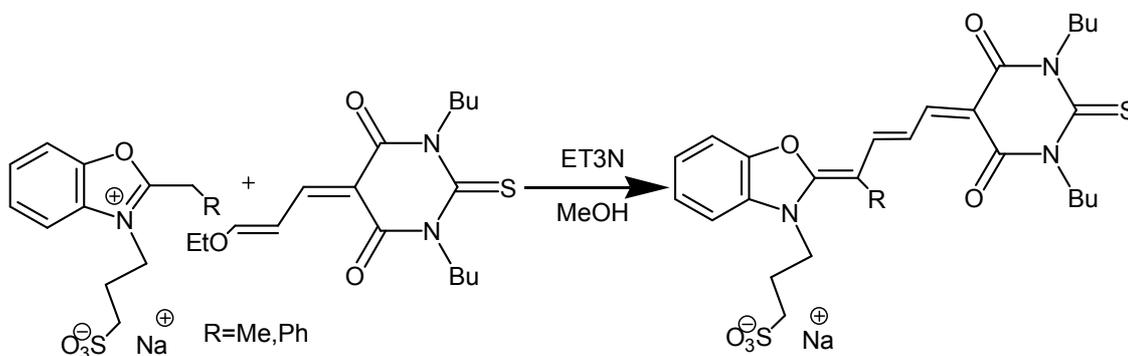


Schéma 6

3- Les propriétés et applications des mérocyanines

Les mérocyanines solvatochromiques exhibent un effet bathochrome ou hypochrome selon la polarité des solvants dans lesquels ils sont dissous. D'autres caractéristiques comme le moment dipolaire [18], la fluorescence [19], le spectre Raman [20] ainsi que les propriétés optiques non linéaire (ONL) [21] peuvent également changer.

Les colorants mérocyanines comme les 1-(4-aza-4-méthylphenyl)-2-*trans*-(4 oxyphenyl)ethene (schéma 7)(1) ont suscité un grand intérêt depuis les travaux de Brooker et ses collaborateurs [18,19] en raison de leur aptitude à changer de couleur. Ces mérocyanines deviennent bleu lorsqu'ils sont mis dans un solvant apolaire et virent vers le rouge-orangé dans un solvant protique, entraînant ainsi un changement d'absorption. A titre d'exemple, l'effet hypsochrome est observé chez ces mérocyanines, avec changement de structure lorsqu'il passe du chloroforme (620 nm) à l'eau (447nm) [11].

Depuis les travaux de Brooker, de Keyes et de Kiprianov [9] le nombre de publications sur le solvatochromisme a augmenté considérablement [22, 23, 24, 25].

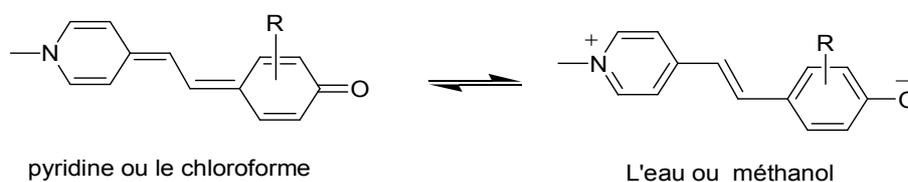


Schéma 7

3-1- L'énergie solaire :

En 1978, Morel et collaborateurs [26] ont montré que les mérocyanines (figure 2) sont de bons candidats pour la préparation de cellules photovoltaïques, avec une conversion de l'ordre de pourcentage de l'énergie solaire en électricité. Une valeur cinquante fois supérieure aux valeurs précédemment mesurées pour des cellules à colorant organique [27].

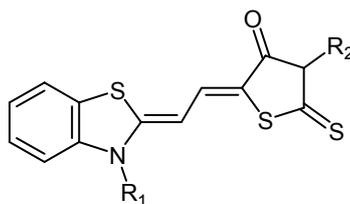


Figure 2

Depuis que Grätzel [28] et ses collaborateurs ont réalisé un rendement de conversion raisonnable en énergie électrique à partir de la lumière solaire [29], des efforts considérables ont été réalisés afin d'améliorer le rendement de conversion [30,31,32]. Lorsque le colorant mérocyanine photosensibilisant le NK 2097 est mélangé au poly (3-hexylthiophène-2,5-diyl) (P₃HT) le rendement de conversion est de **0,85 %** [33].

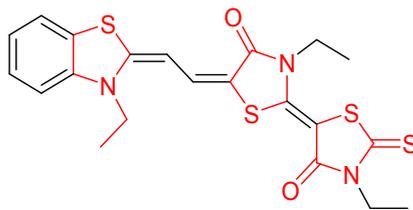


Figure 3

Récemment, Matsui et ses collaborateurs [34] ont reporté la synthèse des cellules solaires avec des colorants organiques, en utilisant un bain d'électrolyte constitué d'iode et d'iodure de 1-1-butyl-3-methylimidazolium dans un rapport de 0.2/10 moles. Les cellules solaires sont étalées sur l'électrode nanocristalline de TiO_2 . La contre électrode utilisée est le platine. Le rendement de conversion est de 2.1%.

3-2-Les ions capteurs :

Les colorants mérocyanines présentant un solvatochromisme, sont des candidats potentiels pour la polarité du solvant et les capteurs [35,36]. Ils sont aussi utilisés pour détecter la présence des cations des métaux de transitions. Ainsi la détection des cations biologiquement actifs telles que les Na^+ , K^+ , Ca^{+2} et Mg^{+2} continue d'être un domaine en plein expansion. Suzuki et ses collaborateurs [16] ont synthétisé et caractérisé des éthers couronnes greffés sur les mérocyanines de Brooker pour détecter les cations Ca^{+2} (figure 4).

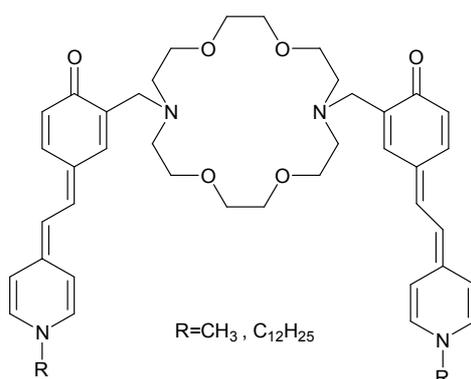


Figure 4

3-3-En médecine

Des colorants comprenant les mérocyanines ont été étudiés, pour surveiller l'activité des neurones dans le système nerveux central [32].

Les dérivés du MC540 ayant la structure générale de la (figure 5) ont été synthétisés et ont fait l'objet d'études en PDT [39, 40].

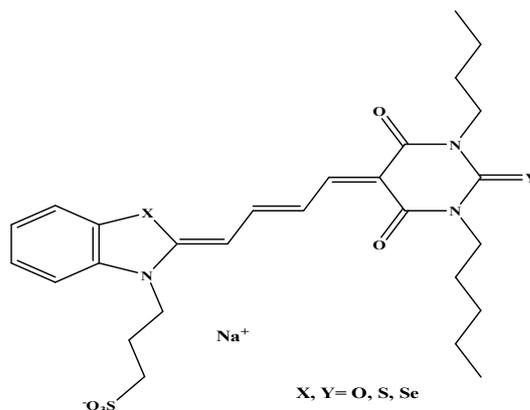


Figure 5

Des chercheurs japonais [35] ont testé des rhodacyanines pour leurs propriétés antitumorales et antimalariales (figure 6).

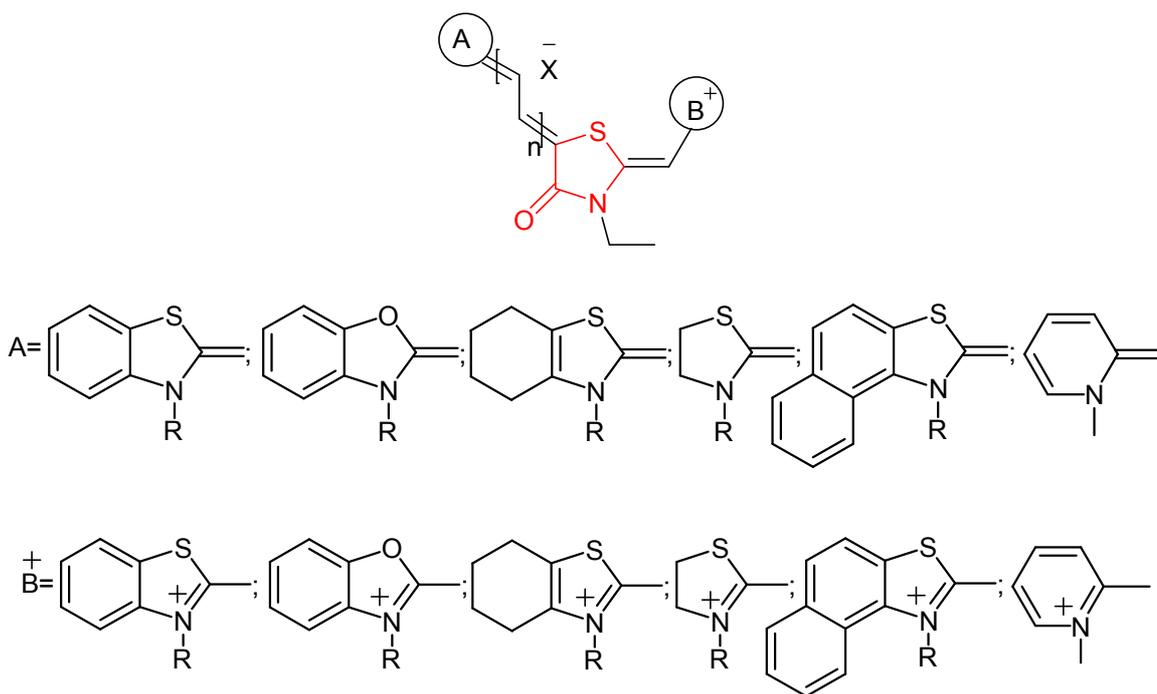


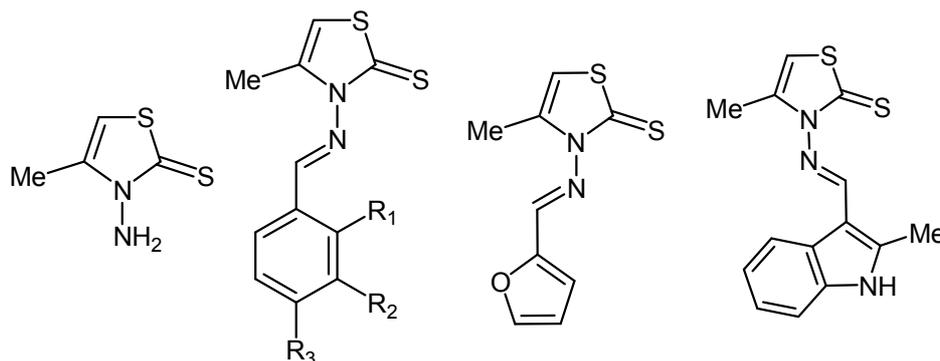
Figure 6

4-Synthèse des iminomérocyanines pour cellules solaires

Nos études se sont focalisées sur la synthèse des iminomérocyanines comportant un motif thiazole greffé à un groupement attracteur d'électrons symbolisé par la rhodanine

acétique, et une fonction imine en position 3 du même cycle thiazolique, renforçant ainsi le caractère donneur du thiazole.

Notre premier objectif a été la synthèse du composé *3-amino-4methyl-1,3thiazole-2(3H)-thione* et d'imine correspondante (figure 7). Une série d'imine a été élaborée en faisant soit varier la nature des substituants (R_1 , R_2 et R_3) du cycle aromatique, soit remplacer le cycle benzénique par un cycle d'indole et de furane afin d'étudier dans l'avenir l'influence de chacun de ces substituants sur les propriétés des matériaux.



$R_1 = \text{H, OH}$

$R_2 = \text{H, OMe,}$

$R_3 = \text{H, Cl, OMe, NO}_2, \text{N(Me)}_2$

Figure 7

4-1- Synthèse des produits de départ

a) L'aminothione

Les Δ -4 thiazolinethiones ont déjà été décrits dans la littérature et peuvent être obtenus selon plusieurs voies de synthèse, la plus utilisée et qui reste d'actualité bien que très ancienne est la cyclisation de Hantzsch [36].

Les Δ -4 thiazolinethiones peuvent également être obtenues à partir de dithiocarbamate d'ammonium et d'une acétophénone, en présence de brome au reflux dans l'éthanol. Après traitement du résidu par une solution basique NH_4OH , le produit est purifié par recristallisation dans l'éthanol avec un bon rendement (80%) [37].

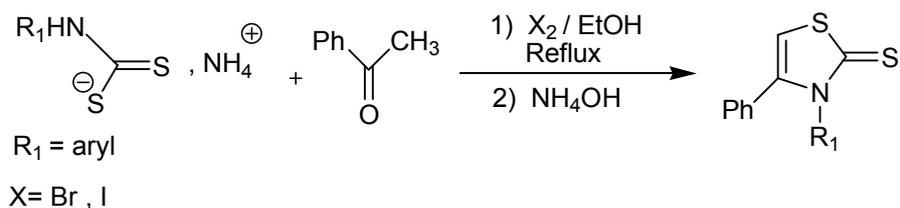


Schéma 8

Parmi les méthodes utilisées pour synthétiser les thiones, il faut citer les travaux du groupe de **Humphlett [38,39]** qui a préparé les thiazolinethiones en faisant réagir un sel de dithiocarbamate avec un dérivé carbonyle halogéné. Après cyclisation, puis déshydratation en milieu acide, les thiazolinethiones sont obtenues avec de bons rendements. Le dithiocarbamate précurseur de ces hétérocycles est obtenu par réaction du disulfure de carbone sur une amine primaire en présence d'une base organique la triéthylamine au lieu de NH_4OH (schéma 9)

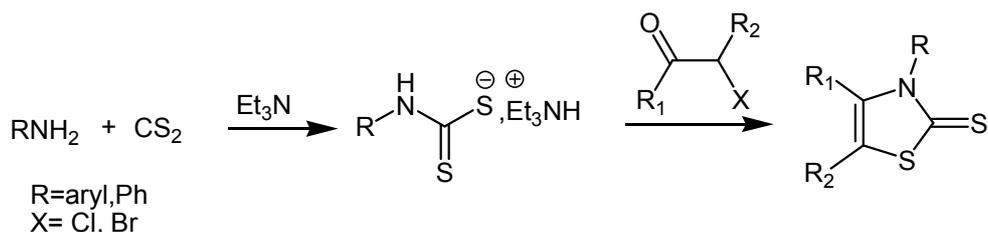


Schéma 9

Pour notre part, nous avons adopté la synthèse de l'aminothione selon la méthode développée dans notre laboratoire [1,15, 40], en nous inspirant des travaux antérieurs décrits dans la littérature [41]. Cette méthode nous a permis d'isoler l'aminothione avec un rendement moyen (35%) (Schéma 10).

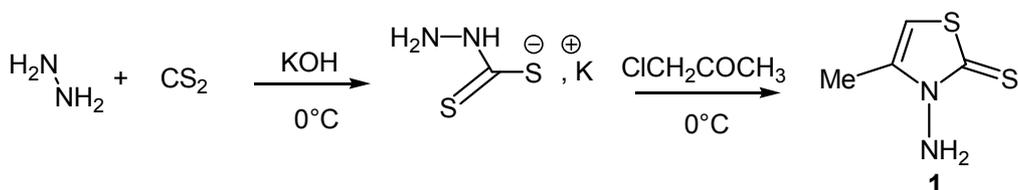


Schéma 10

La structure de l'aminothione **1** a été établie sur la base des données spectrales (IR, RM^1H , ^{13}C).

Dans le spectre IR, on observe deux bandes d'absorptions, l'une à 3260 cm^{-1} et l'autre à 3159 cm^{-1} caractéristiques de la fonction amine (N-H) (figure 8).

Dans le spectre de RMN^1H (CDCl_3), on observe trois signaux. La présence d'un signal à 2.3 ppm dû au groupement méthyle en position 4 couplé avec le proton éthylénique qui apparaît sous forme d'un quadruplet ($J=1\text{ Hz}$) vers 6.2ppm ; et d'un signal large vers 4.8ppm correspondant aux deux protons de la fonction amine (figure 9).

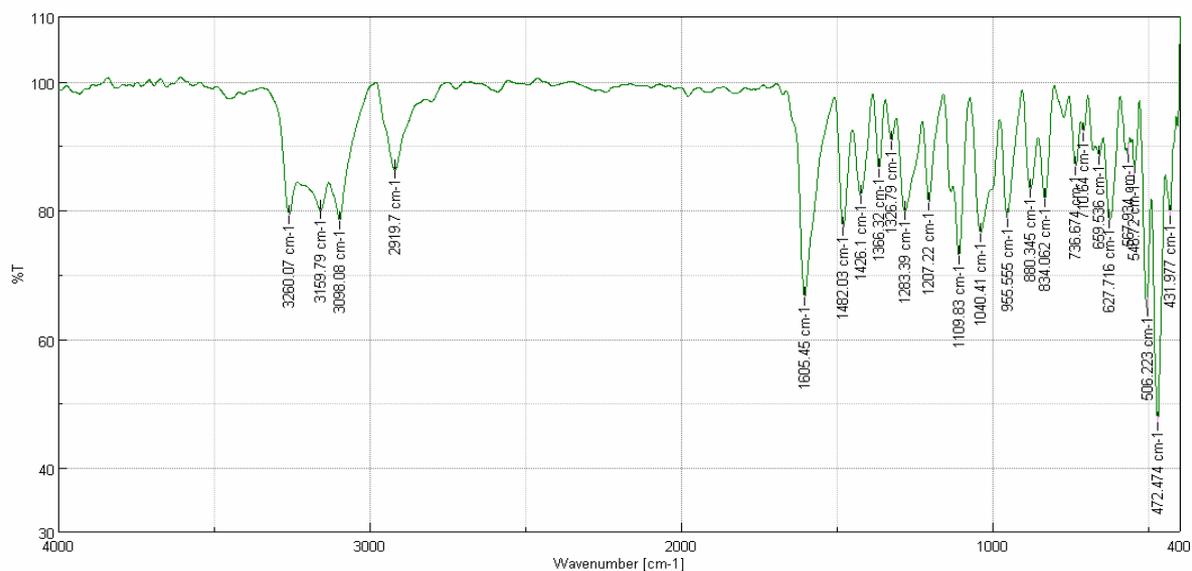


Figure 8 : Spectre IR de l'aminothione

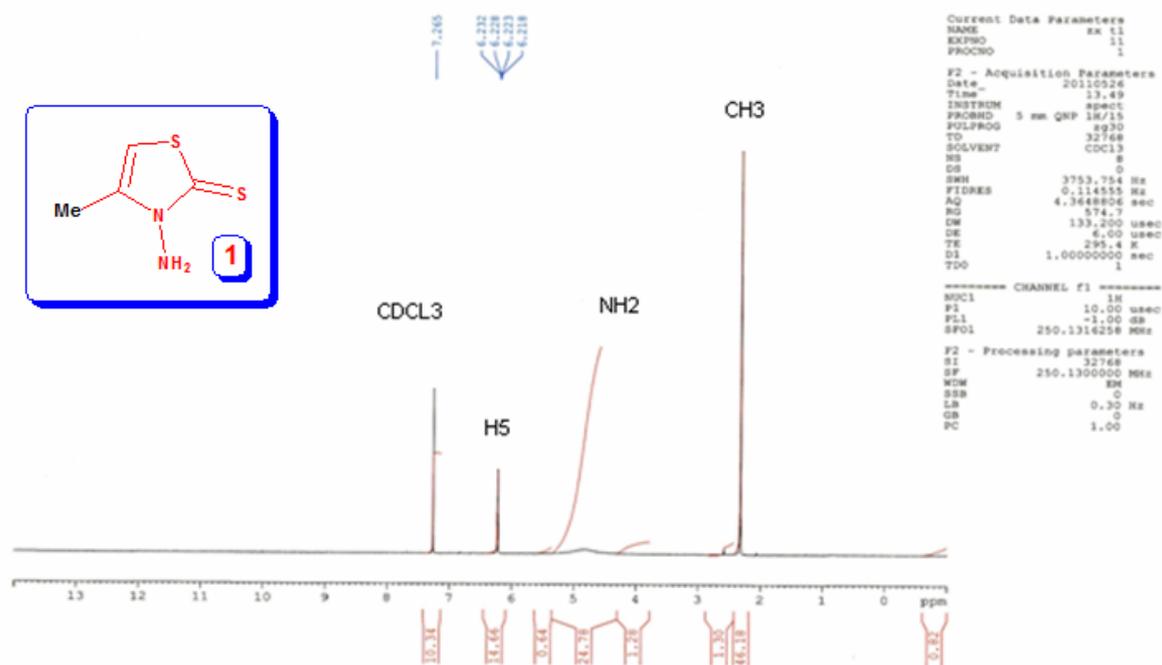


Figure 9 : Spectre RMN¹H de l'aminothione

b) Synthèse de la rhodanine acétique 2

Ce composé a été préparé selon la cyclisation de Hantzsch à partir de la glycine, du disulfure de carbone et d'ammoniac à 0°C. Le sel de dithiocarbamate d'ammonium obtenu est traité avec un excès d'acide chloroacétique pour conduire à la rhodanine acétique avec un rendement modeste de 42%. (schéma 11)

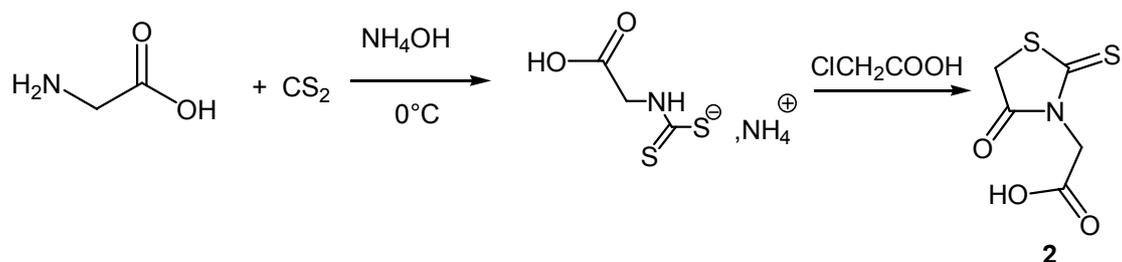


Schéma 11

La structure de la rhodanine acétique a été caractérisée par IR et RMN¹H.

- **Spectroscopie Infra-rouge (IR)**

- Une bande de vibration d'élongation située vers 3375cm⁻¹, attribuable à la fonction OH de l'acide.
- Deux bandes de vibration d'élongation situées vers 1728cm⁻¹ et vers 1677 cm⁻¹, correspondant à la fonction C=O de la rhodanine et à celle de l'acide carboxylique.

- **Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton RMN¹H.**

Ainsi sur le spectre de RMN¹H de la rhodanine acétique **2** dans D₂O, on observe, en particulier deux singulets intégrant deux protons du groupe méthylène, l'un à 4.5ppm et l'autre à 1.88ppm. (Figure 10)

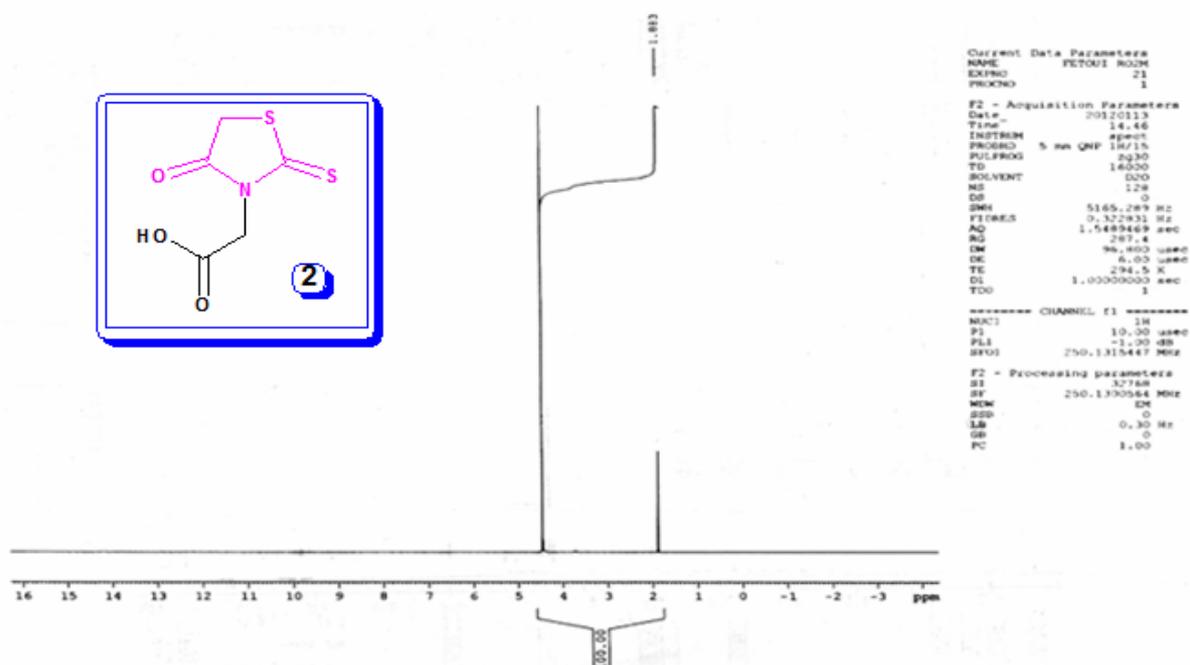


Figure 10: Spectre RMN¹H de la rhodanine acétique

4-2-Synthèse des Iminothiazolinethiones

La réaction de condensation à température ambiante de l'aminothione **1** sur différents aldéhydes aromatiques dans de l'éthanol et en présence de pipéridine pendant une nuit, conduit aisément à la formation d'imine **3** avec de bons rendements (70-92%) (schéma 12).

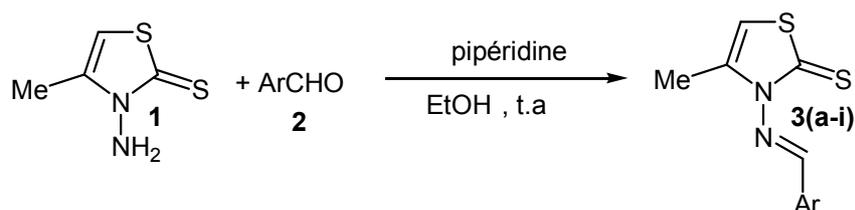
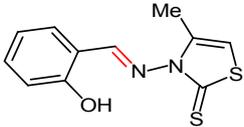
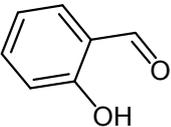
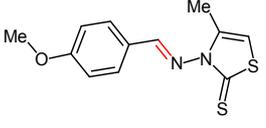
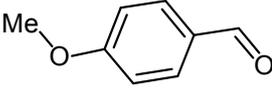
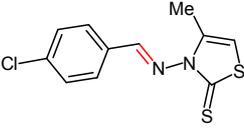
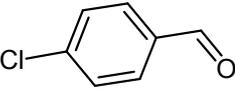
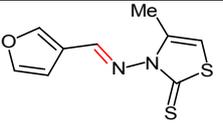
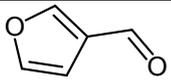
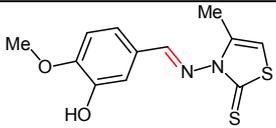
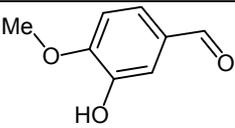
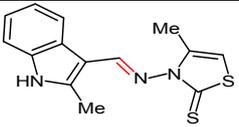
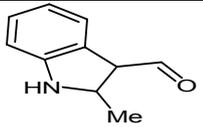
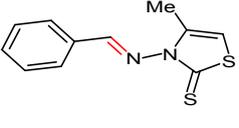
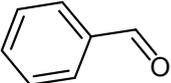
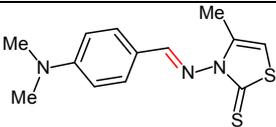
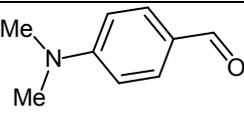
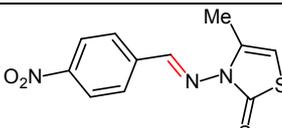
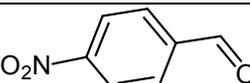


Schéma 12

Les propriétés physiques des Iminothiazolinethione sont confinées dans le **tableau 1**

Tableau 1 : Propriétés physiques des Iminothiazolinethione 3(a-i)

Composés 3	Structure	ArCHO	T _f (C°)	Rd (%)
3a			124	90
3b			130	82
3c			126	75
3d			78	73
3e			150	85
3f			200	70
3g			>260	74
3h			180	80
3i			230	92

L'identification de ces imines a été réalisée par les méthodes spectroscopiques (IR, RMN¹H)

4-3- Propriétés spectroscopiques

Les structures des composés **3(a-i)** ont été déterminés sur la base des données spectrales de RMN¹H et d'IR

Tableau 2: IR des Iminothiazolinethiones **3(a-i)**

Composés (1/γ)cm ⁻¹	C=N	C=S	C=C ar	H-C=C
3a	1619	1274	1561, 866,748	3098
3b	1607	1256	1509, 830,723	3076
3c	1589	1270	1562, 970,830	3110
3g	1618	1259	1527, 775,676	3089
3h	1584	1276	1530, 812, 717	3095
3i	1582	1266	1518 ,971 ,855	3106

Tableau 3: Caractéristiques RMNH¹ (250MHz, CDCl₃) δ ppm des iminothiazolinethiones **3(a-i)**

Composés (ppm)	Me	H ₅	H-C=N	H _{Ar}
3a	2.20	6.20	9.60	6.80-7.44
3b	2.30	6.19	9.89	7.01-7.90
3c	2.21	6.30	9.33	7.62-8.0
3e	2.27	6.25	9.28	6.99-7.86
3f	1.56	6.22	9.57	7.22-7.5
3g	1.59	6.18	9.0	7.20-7.86
3h	2.25	6.23	9.14	6.23- 6.83
3i	2.26	6.79	9.75	8.18-8.37

4-4-Détermination structurale des Iminothiazolinethiones 3(a-i)

a) Spectroscopie IR

La structure des imines est confirmée par la disparition de la bande de vibration (N-H) et l'apparition d'une bande vers 1619 de la fonction (C=N).

b) Spectroscopie RMN¹H

La RMN¹H des molécules confirme la structure chimique des différents composés étudiés. En particulier, nous observons pour chacun des produits la présence d'un singlet qui varie entre 9.0 et 9.89 ppm caractéristiques de la fonction imine (CH=N) et la disparition du proton de l'aldéhyde. Il est connu que les imines peuvent exister sous un mélange d'isomères E et Z (figure 11).

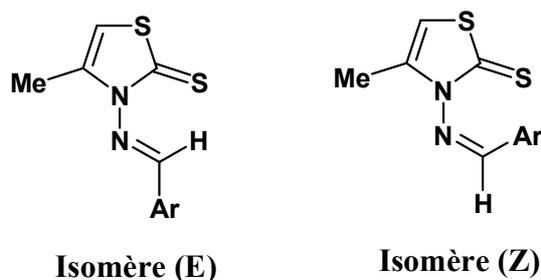


Figure 11

Cependant, les spectres RMN¹H ne montrent pas la présence de deux pics différents du proton imine -CH=N. Donc, il semblerait que ces systèmes conduisent exclusivement à la formation de l'isomère le plus stable, c'est à dire l'isomère E.

Par ailleurs l'intégration des différents protons aromatiques et des substituants thiazoliques et aromatiques est en accord avec les structures chimiques des différentes imines 3 (a-i)

4-5- Synthèse des sels d'iminothiazoliums

Les sels iminothiazoliums 4 sont obtenus par une simple alkylation des iminothiazolinethiones 3 sur l'iodométhane en excès (3équivalents), avec des rendements notables (60-81%) (Schéma 13).

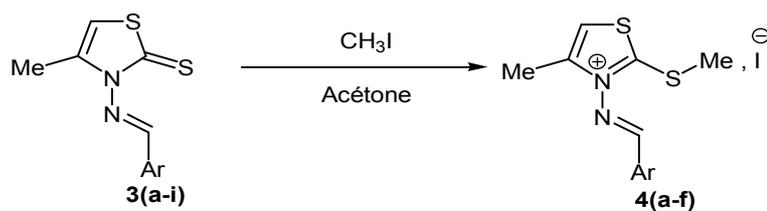


Schéma 13

Les caractéristiques physiques, spectroscopiques sont répertoriées dans les tableaux 4 et 5

Tableau 4 : Résultats des sels iminothiazoliums 4(a-f)

Composés	Structure	Rd(%)	T _f (°C)
4a		76	192
4b		81	208
4c		60	180
4d		75	65
4e		72	144
4f		63	182

Tableau 5 : Caractéristiques RMN¹H (250MHz, DMSOd₆) δ ppm des sels iminothiazoliums 4(a-e)

Composés (ppm)	Me	H ₅	H-C=N	H _{Ar}	S-Me
4a	2.35	6.97	9.30	7.02-7.97	2.91
4b	2.39	7.92	9.06	7.17-7.95	2.91
4c	2.41	7.9	9.33	7.73-8.05	2.93
4e	2.37	7.9 0	9.03	6.90-7.90	2.90

5-Etude comparée des caractéristiques spectroscopiques des sels et des imines correspondantes

- RMN¹H

Les protons H₅ sont caractérisés par un signal fortement déblindé attribuable au proton éthylénique du noyau thiazolique.

δH₅ = 6.18 à 6.79ppm (imines 3)

δH₅ = 6.97 à 7.92ppm (sels 4)

Les sels iodures possèdent en plus un signal vers 2.90 ppm caractéristique du méthyle S-Me, très déblindé par rapport aux autres méthyles, mettant en évidence la méthylation du soufre. Le fort déblindage du proton H₅ (sels) par rapport à l'imine est du à la présence de la charge positive délocalisée à travers le cycle thiazolique.

6- Synthèse des Iminomérocyanines

Les iminomérocyanines sont obtenues par un couplage entre l'hétérocycle neutre (la rhodanine acétique 2) et un hétérocycle cationique 4 (le sel d'iodure d'iminothiazolinium) comportant un groupe partant (le thiométhyle) porté par un carbone ayant un caractère électrophile dans du chloroforme et en présence d'une base, la triéthylamine (schéma 14).

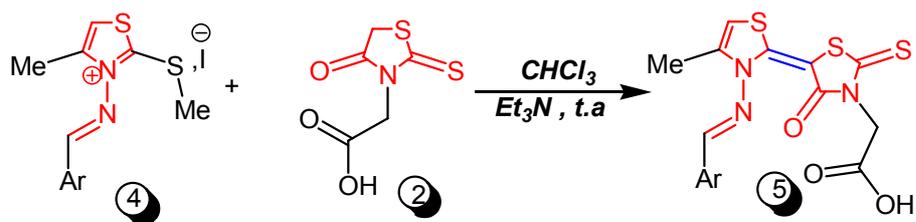


Schéma 14

Les résultats expérimentaux et spectroscopiques des iminomérocyanines sont regroupés dans les tableaux 6, 7 et 8.

Tableau 6: Propriétés physiques des iminomérocyanines 5(a-e)

Composés 5	Structure	Rd %	T _f °C
5a		47	212
5b		67	218
5c		40	214
5d		46	216
5e		76	205

Tableau7 : Caractéristiques RMN¹H (250MHz, DMSO_{d6}) δ ppm des iminomérocyanine

Composés 5 (ppm)	Me	H ₅	H-C=N	H _{Ar}	CH ₂ (Rhodanine)
5a	2.35	6.80	8.54	7.08 - 7.69	4.40
5b	2.23	6.89	8.93	7.23 -7.99	4.47
5c	2.24	6.82	8.86	6.86 - 7.42	4.34

Tableau 8 : RMN ¹³C des iminomérocyanines

Composés 5	Me ₄	C ₅	C=N	C=S	C=O _(rod)	C=O _(acide)
5a	13.29	104.72	160.55	188.60	167.83	162.99
5b	13.36	104.90	150.38	188.53	167.85	163.80
5c	13.46	104.77	156.67	189.06	167.85	163.63

7- Résultats et discussions

L'examen des tableaux 7 et 8 appelle les commentaires suivants :

a) RMN¹H

Les spectres des protons sont caractérisés par un signal fortement déblindé caractéristique du proton éthylénique H₅ du cycle thiazolique :

$$\delta H_5 = 6.80-6.91\text{ppm (7)}$$

Les spectres des composés **5** possèdent en plus un signal compris entre (4.34-4.48ppm) attribuable au méthylène (CH₂) de la rhodanine acétique.

b) RMN¹³C

Les spectres de RMN¹³C des composés **5a-5c** mettent en évidence, en particulier, un signal situé vers 188.53- 189.06 ppm attribuable au carbone C₂ du motif rhodanine (C=S).

Deux signaux situés vers 167.83- 167.85ppm et 162.99- 163.80 ppm dûs aux carbones des carbonyles en position 2 et 3 de la rhodanine.

8- Propriétés optiques

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour déterminer l'absorbance en solution des cinq molécules, les iminomérocyanines en fonction de leur longueur d'onde.

Les analyses d'absorption ont été effectuées dans le méthanol. Les mesures en solution 10^{-5} mole/l à 10^{-6} mole/l ont été entreprises.

La mesure d'un spectre d'absorption UV-Visible permet la détermination de deux paramètres importants :

- Le gap optique E_g^{opt} (ou écart énergétique ΔE)

Le gap optique ou largeur de la bande interdite, représente la différence énergétique entre les niveaux de l'orbitale HOMO (orbitale la plus haute occupée) et celui de la LUMO (orbitale la plus basse vacante).

Il est calculé à partir de la transition de plus basse énergie (λ_{0-0} ou λ_{onset}), qui correspond à la longueur d'onde au seuil .

La méthode d'obtention de cette valeur pour un composé donné est illustrée selon la (figure 12)

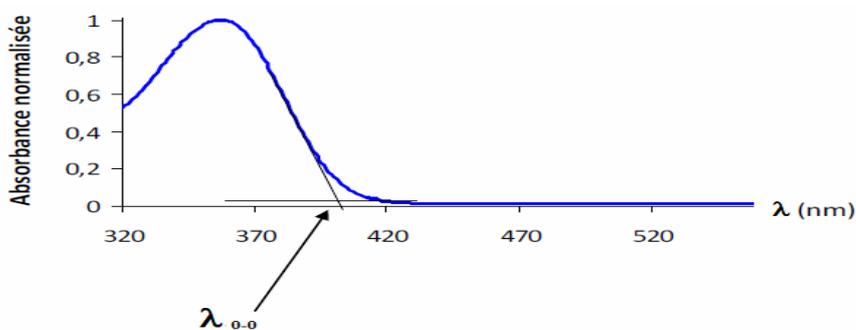


Figure 12 : Représentation de la longueur d'onde au seuil (λ_{0-0}) par mesure d'un spectre d'absorbance [41].

Cette valeur est le point de jonction entre la tangente de la pente inclinée de la courbe d'absorbance et la tangente de la base de cette même courbe.

Cette valeur permet d'évaluer le gap optique E_g^{opt} selon la formule de Planck suivante :

$$E_g^{opt} = hc / \lambda_{0-0}$$

E_g^{opt} = Largeur de la bande interdite (eV)

h = Constante de Planck 6.6210^{-34} J.s

c = vitesse de la lumière 310^8 m/s

λ_{0-0} = longueur d'onde au seuil (nm)

En remplaçant par les différentes données, le gap optique peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$E_g^{opt} = 1240 / \lambda_{0-0} \text{ (nm)}$$

Il existe d'autres méthodes qui permettent d'évaluer le gap optique.

- La longueur d'onde d'absorption maximale.

Cette valeur est très importante car elle permet de voir s'il y a chevauchement de pics d'absorption entre les iminomérocyanines et le colorant utilisé dans les dispositifs photovoltaïques.

9- Caractérisation optique des composés 5(a- e)

Les spectres d'absorption des iminomérocyanines **5** ont été effectués dans le méthanol

Tableau 9

Composés	λ_{max}(nm) d'absorption (MeOH)
5a	429
5b	431
5c	422
5d	420
5 e	430

La figure 12 montre les courbes caractéristiques de l'absorbance des composés 5(a-e) en fonction de la longueur d'onde λ .

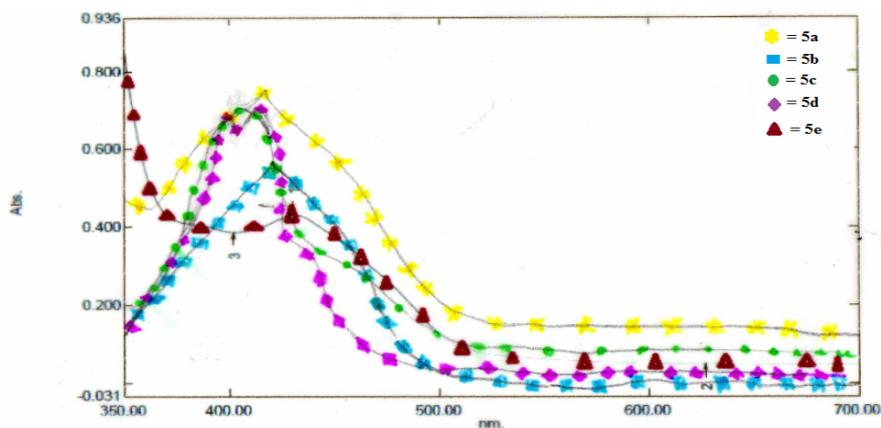


Figure 12

D'après la figure 12, les spectres des iminomérocyanines sont presque superposables, cela est probablement dû à un recouvrement similaire des molécules en solution.

10- Résultats et discussions :

Les valeurs obtenues des maxima d'absorption sont de 420nm (5d), 431nm (5b). Soit un décalage de 11nm qui correspond à une faible différence. Il n'y a pas d'effet bathochrome 5d à 5b.

D'après certains auteurs [42], l'effet bathochrome est lié à l'augmentation de la conjugaison du système.

Une comparaison des λ_{max} d'absorption des imines avec leurs iminomérocyanines correspondantes met en évidence le caractère bathochrome (tableau 10)

Tableau 10 : Comparaison des λ_{max} des imines 3 par rapport à leurs iminomérocyanines correspondantes 5.

Composés 3/5	($\Delta \lambda_{max}$) (3/5) nm	λ_{max} (3-5) nm
3a/5a	277/429	152
3b/5b	288/431	143
3c/5c	277/422	145
3d/5d	293/420	127
3 e/5 e	285/430	145

Les caractéristiques optiques de ces composés sont regroupées dans le (tableau 11)

Composés 5	λ_{max} (nm) solution MeOH	λ_{0-0} (nm)	$\epsilon \text{mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$	E_g^{opt} (ev)
5a	429	450	36450	2.75
5b	431	435.5	65142	2.84
5c	423	448	34600	2.76
5d	430	446.5	55111	2.77

Tableau 11

Les coefficients d'extinction molaire $\epsilon \text{ mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$ obtenus pour les iminomérocyanines synthétisées sont déterminées par la loi de Beer-Lambert. Cette loi est vérifiée dans un intervalle de concentrations de 10^{-5} à 10^{-6} mole/l.

Vu les valeurs de coefficient d'extinction molaire obtenues pour les iminomérocyanines **5** synthétisées $34600 < \epsilon < 65142 \text{ mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$ et par rapport à certaines molécules décrites dans la littérature [43] avec des valeurs de coefficient d'extinction molaire allant de 36600 à 41900 $\text{mol}^{-1} \text{Lcm}^{-1}$, ces molécules semblent prometteuses en tant que colorant photo sensibilisateur.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de nouveaux chromophores, obtenus après plusieurs étapes à partir de la synthèse, d'aminothione **1**. Il s'agit des iminomérocyanines **5**, candidates potentielles pour la réalisation des cellules solaires.

Nous avons constaté le phénomène des électrons π délocalisés, responsable de l'effet bathochrome, lorsque l'on passe de l'iminothiazolinethione **3** à l'iminomérocyanine **5** correspondante. Les chromophores obtenus sont solubles et peuvent être utilisés comme matériau actif dans des dispositifs électroniques.

Les iminomérocyanines ainsi que leurs précurseurs ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques IR, RMN, UV-VIS. L'utilisation de cette dernière technique a permis de déterminer les propriétés optiques (λ max, coefficient d'extinction molaire ϵ , ainsi que le gap optique).

D'autres mesures comme l'analyse gravimétrique (ATG), les mesures optiques en dépôt solide, l'analyse électrochimique (voltampérométrie) et des mesures de mobilités sont nécessaires pour le choix d'un candidat potentiel dans l'élaboration d'un dispositif de cellules solaires photovoltaïques.

Références bibliographiques

- [1]. Bouziane, A. ; *mémoire de Magister*, Université Ibn Khaldoun, Tiaret, **2011**.
- [2]. Minkin, .; *Chem* . **2004**, *104*, 2751.
- [3]. Lukyanov, BS.; Lukyanova MB.; *Chem Heterocycl* **2005**, *41*, 281.
- [4]. Alfimov, MV.; Fedorova, OA.; Gromov ,SP.; *J Photochem Photobiol* .**2003**, *158*, 183.
- [5]. Gomer C.; *Photochem Photobiol*. 1991, *54*, 1093.
- [6]. Krieg M, Redmond, RW.; *Photochem Photobiol*. **1993**,*57*, 472.
- [7]. Redmond,RW.; Srichai,MB.; Bilitz, JM.; Schlomer, DD. ; Krieg. M.; *Photochem Photobiol*. **1994**, *60*, 348.
- [8]. Harriman,A.; Shoute ,LCT.; Neta, P.; *J Phys Chem*. 1991, *95*, 2415
- [9]. Brooker,LGS.; Keyes,GH.; Sprague,RH.; Van Dyke, RH.; Van Lare, E.; Van Zandt G, White FL (1951) *J Am Chem Soc* *73*, 5326
- [10]. Brooker,L.G.S.; U.S. Patent. **1937**, *289*,72 .
- [11]. Brooker LGS, Keyes GH, Sprague RH, Van Dyke RH, Van Lare E, Van Zandt G, White, FL.; *J Am Chem Soc*. **1951**, *73*, 5350.
- [12]. a) Christie, R.M.; *Colour chemistry.The Royal Society of Chemistry. Cambridge. 2001*.
- b) Bamfield,P.; *Chromic phenomena.The Royal Society of Chemistry. Cambridge. 2001*.
- c) Shigemitsu,Y.; Sugimoto, M.; Itonaga, S.; Komiya, K.; Tominaga,Y.; *Dyes Pigm.* **2003**, *56*, 67.
- [13]. Pudhom K, Kasai K, Terauchi H, Inoue H, Kaiser M, Brun R, Ihara M, Takasu K *Bioorg Med Chem*. **2006**,*14*, 8550.
- [14]. Kawakami,M.; Koya, K.; Ukai,T.; Tatsuta,N.; Ikegawa,A.; Ogawa, K.; Shishido,T.; Chen LBJ *Med.; Chem*, **1998**,*41*, 130.

- [15]. Kasmi-Mir,S.;Djafri,A ;Hamelin,J.; Paquin,L.;Bazureau,J.P.;Rahmouni ,M. ;*Synth Commun.* **2007**,*37*,4017.
- [16]. Kovtun,YUP.; Prostota,YAO.; Tolmachev AI. ; *Dyes Pigm.* **2003**, *58*, 83.
- [17]. Benniston, A.C.; Harriman, A.; McAvoya, C.; *J Chem Soc, Faraday Trans.***1997**,*93*,3653.
- [18]. Brooker, L.; Keys ,C.H.; Sprague ,R.H.;Van Dyke, R.H.;Van Zandt, E.; White ,FL.;Cressman ,H.W.J.; Dent, S.G. *J Am Chem Soc.***1951**, *73*,5332.
- [19].Brooker, L.G.S.; Keys ,CH.; Heseltine ,DW . *J Am Chem Soc.***1951**, *73*,5350.
- [20]. Reichardt ,C .; *Solvents and solvent effects in organic chemistry.* **2003**.
- [21]. Reichardt , C . *Chem Rev.***1994**, *94*, 2319.
- [22]. Mishra,A.; Behera, R.K.; Behera, P.K.; Mishra, B.K.; Behera, G.B.; *Chem.* **2000**, *100*,1973.
- [23]. Brabe,CJ.; Arendse,F.; Comte,P.; Jirousek,M.; Lenzmann,F.; Shklover,V.; Gratzel, M.; *J Am Ceram Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- [24]. Takahashi K, Nakanishi T, Yamaguchi T, Nakamura J, Murata K. ; *Chem Lett* **2005**, *34*, 714.
- [25]. Citterio , D.; Kawada ,T.; Yagi ,J.; Ishigaki, T.; Hisamoto ,H.; Sasaki, S.;Suzuki, K *Anal .Chim Acta.* **2003**, *482*,19.
- [26]. Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 49.
- [27]. Strömberg ,N.; Hulth ,.; *Sens Actuators.* **2003** ,*90*, 308.
- [28]. O'Regan B, Gratzel,M.; *Nature.***1991**,*353*,737.
- [29]. Nazeeruddin, MK.;Kay ,A.; Rodicio, I.; Humphrybaker, R.; Muller ,E.;Liska ,P.; Vlachopoulos ,N.;Gratzel, M. *J Am Chem Soc* ,**1993**, *115*,6382.
- [30]. Brabe ,CJ.; Arendse ,F.; Comte ,P.; Jirousek ,M.;Lenzmann, F.; Shklover ,V.; Gratzel, M . *J Am Ceram Soc.* **1997**, *80*,3157.

- [31]. Sayama ,K.; Sugihara, H.; Arakawa, H . *Chem Mater.* **1998** ,10,3825.
- [32]. Wu ,J-Y. Lam Y-W.; Falk, CX.; Cohen, LB.;Fang ,J.; Loew, L.; PrechtI, JC.; Kleinfeld, D.; Tsau ,Y. *Histochem J* ,**1998**, 30,169.
- [33]. Anderson,GS.; Gunther,WHH.; Searle,R.; Bilitz,JM.; Krieg,M.; Sieber,F.; *Photochem Photobiol.* **1996**, 64, 683.
- [34]. M. Matsui, A. ; Ito, M. ; Kotani, Y. ; Kubota, K. ; Funabiki, J. ;Jin, T. ; Yoshida, H. ; Minoura, H. ; Miura ; *Dyes Pigments.* 2009, 80, 233.
- [35]. a) Koya, K.; Wang ,YLH.; Ukai ,T.; Tatsuta, N.; Kawakami,M.; Shishido, T.; Chen, LB ;*Cancer Res* .**1996**, 56, 538.
- b) Kawakami, M.; Koya, K.; Ukai,T.; Tatsu, N.;I Kegawa.; Ogawa, K.; Shishido,T. ; Chen, L.B.; *J. Med. Chem.* **1997**,40, 3151.
- c) Kawakami, M.; Koya.; Tatsuta, N.; Ikegawa. A.;Ogawa, K.; Shishido, T.; Chen, L.B. *J.Med . Chem.***1998**,41,130.
- d) Takasu, K.;Inoue, H.; Kim, H.S.; Suzuki, M.; Shishido,T.; wataya,Y.;Ihara, M. *J.Med .Chem.* **2002**,45,995.
- [36]. Hantsch, A. ; Ann, **1888**, 31, 249.
- [37]. a) Mahapatra, G. N. ; J. ANd. Proc.Inst.Chemists. ; **1959**, 31, 113.
- b)Roul. B. B. ; Maha patra. G.N ; J. Indian. Chem. Soc. ;**1961**, 38,919.
- [38]. Humphlett, W. J. ; Lamon, R. W. ; J.Org. Chem. ; **1964**, 29, 216.
- [39]. Humphlett, W. J.;**1964**,29,21
- [40]. Kasmi-Mir.S., *Thèse de Doctorat*, Université d'Essénia, Oran, **2006**.
- [41]. a) Roussel,C. ; Hart, N. ; Bonnet, B. ; Suteu, C. ; Hirtopeanu, A. ; Kravtsov, V. C. ; Luborradzki, R. ; Vanthune, N. ; *Chirality*, **2002**, 14, 665.
- b) Roussel.C. ; Andreoli, F. ; Roman, M. ;Hristova,M. ; Vanthuynne , N. ;*Molecules*, **2005**,10, 327.
- c) Roussel, C.; Gallo, R.; Chanon Metzeger.,J.; *Bull.Soc.Chim*,**1971**,1902.

[42]. Blondin, P.; *Thèse de Doctorat*, Université Laval, Canada **2000**.

[43]. a) Pokrop, R.; Verilhac, J. M.; Gasior, A.; Wielgus, I.; Zagorska, M.; Travers, J. P.; Pron, A.J. *Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3099.

b) Gallazzi, M. C.; Castellani, L.; Zerbi, G.; Sozzani, P. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 495-498.

PARTIE EXPERIMENTALE

1-Appareillage

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

1-1-Spectroscopie

a) Spectroscopie UV-Visible :

- * Type d'appareil 1650 pc du « Laboratoire Synthèse Catalyse » Université de Tiaret
- * Type d'appareil ``Test scan Shimatzu FTIR 8000 séries`` Université de Tiaret.

b) Spectroscopie IR : les analyses infrarouges ont été effectuées sur un appareil

- * Appareil de type ATR Platinum Diamant

c) Spectroscopie RMN :

Elles sont réalisées dans deux Laboratoires

- * Laboratoire de LIMBP DE METZ
- * Laboratoire « Chimie Des Polymères » (LCP) Université d'Oran.

Les spectres RMN¹H ont été enregistrés à :

- * 250 MHz à l'aide d'un appareil à transformation de Fourier Bruker
- * 300 MHz à l'aide d'un appareil à transformation de Fourier Bruker

Les solvants utilisés pour l'enregistrement des spectres de RMN¹H et ¹³C sont : (DMSO_{d6}, CDCl₃ et D₂O).

Toutes les valeurs du déplacement chimique sont exprimées en échelle δ , en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthyl silane (TMS) utilisé comme référence interne pour la RMN du proton et du carbone 13.

Les constantes de couplages sont exprimées en Hertz (Hz).

Les abréviations suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux :

s : singulet, **sl** : singulet large, **d** : doublet, **t** : triplet, **q** : quadruplet, **qt** : quintuplet, **sext** : sextuplet, **m** : multiplet.

d) Caractéristiques physiques :

Les points de fusions notés T_f (C°) sont mesurés à l'aide d'un banc de Köffler.

e) Four à micro-ondes :

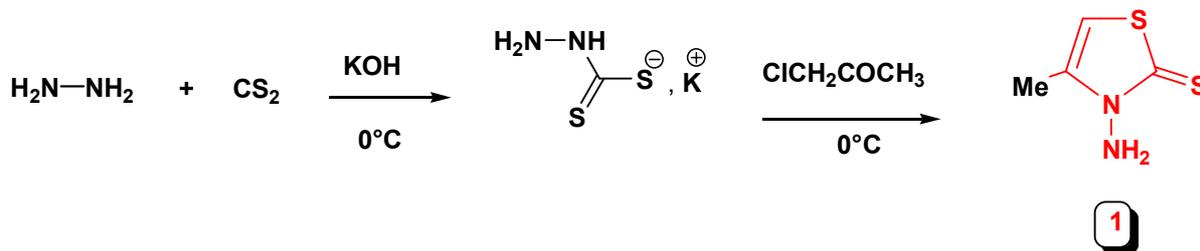
Au cour de ce travail, nous avons utilisé un four micro-ondes domestique « Whirpool » doté d'une gamme de puissance allant de 350-900 watts. La température du milieu réactionnel est déterminée à l'aide d'un thermomètre à la fin de chaque réaction.

f) Produits :

Toutes les réactions ont été effectuées dans des solvants anhydres commerciaux. L'évolution des réactions est suivie par chromatographie sur couche mince sur feuilles d'aluminium recouvertes de gel de silice Merck 60 F254 (épaisseur 0,2mm). La révélation est réalisée sous lampe ultraviolet (UV) à 254 nm ou 365 nm, ou dans un bain de sable iodé.

2-Synthèse des produits de départ

2-1-L'aminothione



a) Mode opératoire

Un mélange d'hydrazine à 98% (0.35mol), CS₂ (0.16mol), hydroxyde de potassium (0.16mol), et diéthyle éther (100ml) est mis dans un bain de glace à 0°C pendant 2 à 3h. Il se forme un sel (DTC).

Le DTC obtenu est solubilisé dans l'eau, à 0°C auquel on lui ajoute (0.18mol) de chloroacétone en deux fois. Après 3h d'agitation, il y'a formation d'une pâte.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé au bain marie à 60-70 °C durant 2 h, après le refroidissement des cristaux jaunes sont formés.

b) Description de l'aminothione 1

3-amino-4methyl-1,3thiazole-2(3H)-thione

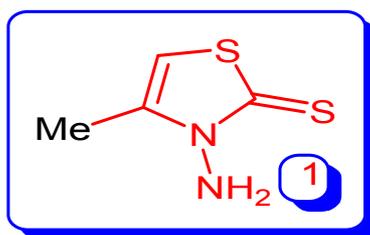


Figure 1

- C₄H₆N₂S₂
- Aspect : Cristaux jaunes
- T_f = 86-90°C
- R_f(CHCl₃) = 0,34.

- **Rd= 35%**
- **Résultats spectroscopiques**

✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr):3260, 3159 (N-H), 1605, 710, 880, 955 (C=C, H_{Ar}) cm⁻¹ .

✓ **Spectre RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.23 (d, 3H, J= 1Hz), 6.22 (q,1H, J= 1 Hz) .

2-2- La rhodanine acétique

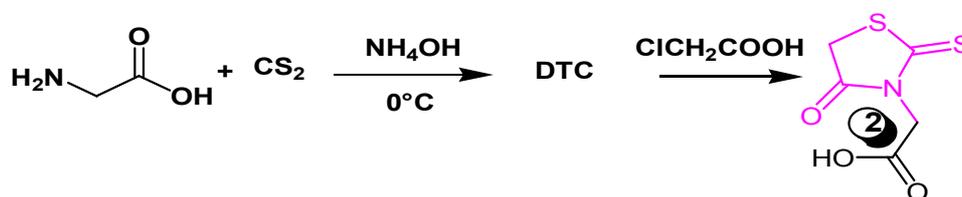


Schéma 2

a) *Mode opératoire*

Un mélange de (0.1 mol) de Glycine, (0.1 mol) CS₂ et (0.1 mol) de NH₄OH est mis dans un bain de glace à 0°C pendant 2 à 3 heures.

Le DTC formé est solubilisé dans l'eau, à 0°C auquel on lui ajoute (0.18mol) d'acide chloroacétique en deux fois. Après 3h d'agitation, le mélange réactionnel est ensuite chauffé au bain marie à 60-70 °C durant 2 heures.

Le produit obtenu est recristallisé dans éthanol, après le refroidissement des cristaux jaunes sont formés.

b) Description de la rhodanine acétique

2-(4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acetic acid (2)

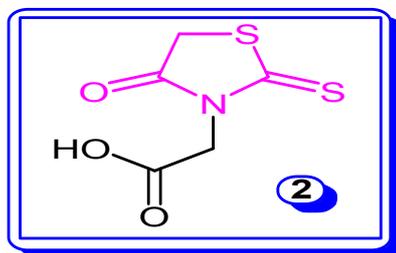


Figure 2

- $C_5H_5O_3NS_2$
- **Aspect** : Cristaux jaunes
- $T_f = 184^\circ C$
- **Rd** = 42%
- **Résultats spectroscopiques**
- **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr) : 2960(O-H)_{acide} ; 1725,1682 (C=O); 1518 (C-N).

✓ **Spectre RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 1.88 (s, 2H) ; 4.5(s, 2H).

3-Synthèse des iminothiazolinethiones

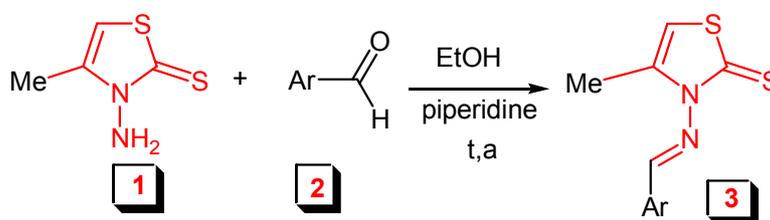


Schéma 3

a) Mode opératoire

1éq de l'aminothiazoline thione (**1**) est dissout dans un minimum d'éthanol, avec **2éq** d'aldéhyde en ajoutant (2 à 3) gouttes de pipéridine. Ce mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant une nuit.

b) Description des iminothiazoline-thiones (3a-3i)

3-[(2-hydroxybenzylidene) amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3a)

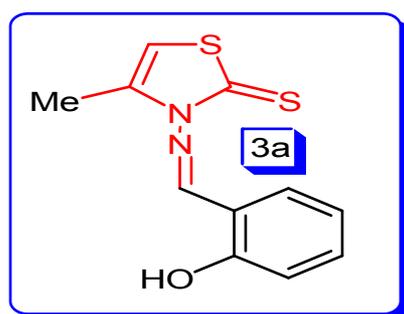


Figure 3

- $C_{11}H_{10}ON_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux vert
- $T_f = 124^\circ C$
- $R_{f(CHCl_3)} = 0,52$
- **Rd** = 90%
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3157 (O-H); 3098 (C-H)_{Ar}; 1619 (C=N) ; 1561, 866,783,748 (C=C)_{Ar}.

- ✓ **Spectres RMN¹H et RMN¹³C**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.20 (d, 3H, J= 1Hz), 6.20(q,1H, J= 1 Hz) , 6.80-7.44 (m,4H), 9.60(s,1H,), 10.41(sl,1H).

- ✓ **Spectre Maldi Tof**

Solvent: CH₂Cl₂

Matrice : Dithranol

M_{Th} : 250.02

Pic M : 250.128 m/z ; Pic MH^+ : 251. 130 m/z

Les isomères : 252.126 m/z et 253.151 m/z

3-[(4-methoxybenzylidene) amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3b)

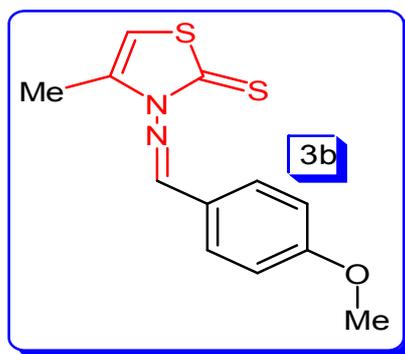


Figure 4

- $C_{11}H_{12}ON_2S_2$
- **Aspect** : cristaux verts
- $T_f = 130^\circ C$
- $R_f(CHCl_3) = 0,52$
- $Rd = 82\%$
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3076 (C-H)_{Ar}; 1607 (C=N) ; 1150,1102 (C-O),1024, 970, 830, 727 (C=C)_{Ar} .

- ✓ **Spectres RMN¹H et RMN¹³C**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.30 (d, 3H, J= 1.25Hz), 3.9(s, 3H), 6.19 (q,1H, J=1.25Hz), 7.01-7.90 (m,4H), 9.89(s,1H).

3-[(4-chlorobenzylidene)amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3c)

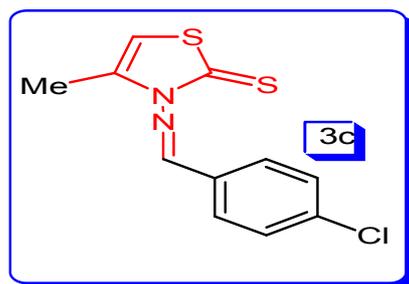


Figure 5

- $C_{11}H_9ClN_2S_2$
- Aspect : poudre jaune foncé
- $T_f=126^\circ C$
- $R_f(CHCl_3) = 0.47$
- $R_d = 75\%$
- Résultats spectroscopiques
 - ✓ Spectroscopie Infra Rouge

IR (KBr): 3110 (C-H)_{Ar}; 1649 (C=N); 970, 830, 727 (C=C)_{Ar}

- ✓ Spectres RMN¹H et RMN¹³C

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.21 (d, 3H, J= 1.25Hz), 6.30(q,1H, J= 1.25 Hz), 7.62-8.0 (m,4H), 9.33(s,1H).

3-[(furan-2-ylmethylidene) amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3d)

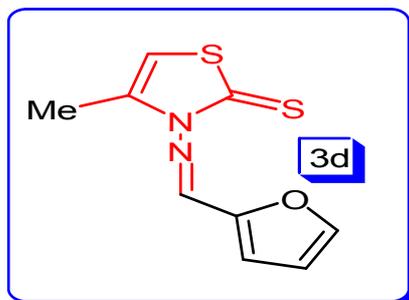


Figure 6

- $C_9H_8ON_2S_2$
- **Aspect** : cristaux verts
- $T_f = 78^\circ C$
- $R_{f(CHCl_3)} = 0.47$
- **Rd** = 73%

3-[(3-hydroxy-4-methoxybenzylidene)amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3e)

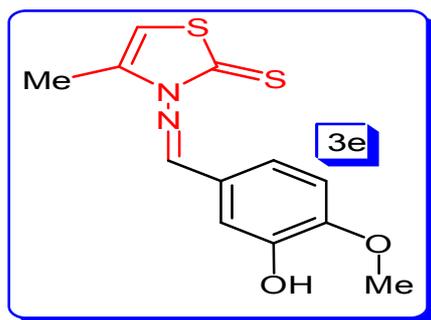


Figure 7

- $C_{12}H_{12}ON_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux jaunes
- $T_f = 150^\circ C$,
- $R_{f(CHCl_3)} = 0,45$
- **Rd** = 85%
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectres RMN¹H**
- ✓ **RMN¹H**: (250MHz, $CDCl_3$) δ ppm = 2.27 (d, 3H, $J = 1.25Hz$), 4.0 (d, 3H, $J = 125$), 6.25 (q, 1H, $J = 1.25Hz$), 6.99-7.86 (m, 3H), 9.28(s, 1H). 9.8 (s, 1H).

(E)-4-methyl-3-((2-methylindolin-3-yl)methyleneamino)thiazole-2(3H)-thione (3f)

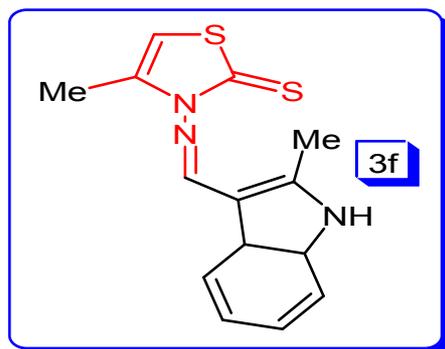


Figure 8

- $C_{14}H_{12}N_3S_2$
- **Aspect** : poudre jaune
- $T_f = 200^\circ C$
- $R_f(CHCl_3) = 0.24$
- $R_d = 70\%$
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectre RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 1.56 (d, 3H, J= 1.25Hz), 6.22 (q,1H, J= 1.25Hz) , 7.22-7.5 (m,4H), 9.57(s,1H).

3-(benzylideneamino)-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3g)

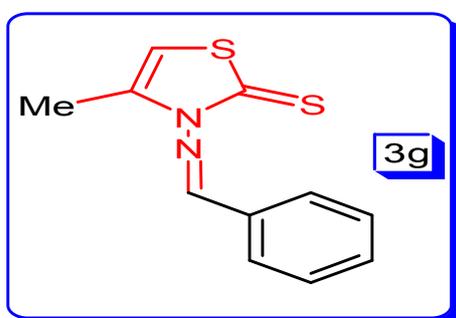


Figure 9

- $C_{11}H_{10}N_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux jaunes
- $T_f > 260^\circ C$,
- $R_{f(CHCl_3)} = 0,40$.
- $R_d = 74\%$
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectres RMN¹H et RMN¹³C**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 1.59 (d, 3H, J= 1Hz), 6.18(q, 1H, J= 1Hz) , 7.20-7.86 (m,4H), 9.0(s,1H).

3-{{4-(dimethylamino)benzylidene}amino}-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3h)

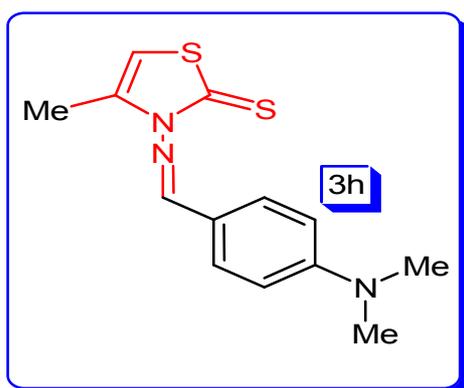


Figure 10

- $C_{13}H_{15}N_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux jaunes
- $T_f = 180^\circ C$
- $R_{f(CHCl_3)} = 0,24$
- $R_d = 80\%$
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3095 (C-H)_{Ar}; 1584 (C=N) ; 1180, 812, 717(C=C)_{Ar} .

✓ **Spectres RMN¹H et RMN¹³C**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.25(d, 3H, J= 1Hz), 6.23(q,1H, J= 1Hz) , 6.23-6.83 (m,4H, J=9Hz) , 9.14(s,1H,).

4-methyl-3-[(4-nitrobenzylidene) amino]-1,3-thiazole-2(3H)-thione (3i)

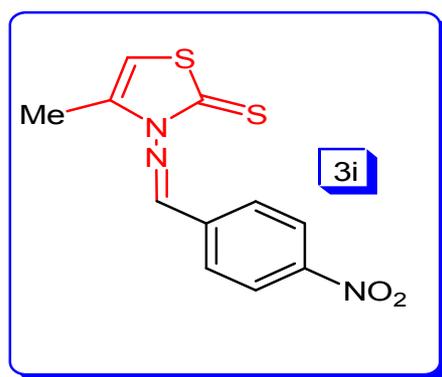


Figure 11

- **C₁₁H₉O₂N₃S₂**
- **Aspect :** cristaux rouges
- **T_f** = 230°C
- **R_f(CHCl₃)**= 0,50
- **Rd**= 92%
- **Résultats spectroscopiques**

✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3106 (C-H)_{Ar}; 1518(C=N) ; 1452, 971, 855, 825, 715(C=C)_{Ar}

✓ **Spectres RMN¹H et RMN¹³C**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.26 (d, 3H, J= 1.25Hz), 6.79 (q, 1H, J= 1.25Hz) , 8.18- 8.37 (m,4H, J=7.75Hz) , 9.75(s,1H,).

IV- Synthèse des sels iminothiazoliums

a) Mode opératoire

Un mélange d'imine thiazoline thione **1éq** avec un excès d'iodométhane **3éq** dans l'acétone est mis sous agitation à température ambiante pendant une nuit.

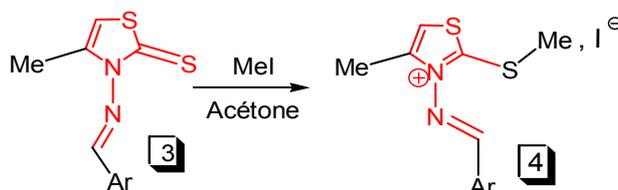


Schéma 4

b) Description des sels iminothiazoliums

Iodure de 3-{[(Z)-(2-hydroxyphenyl)methylidene]amino}-4-méthyl-2 (méthylsulfanyl) -1,3-thiazol (4a)

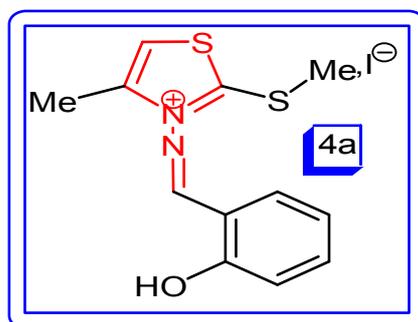


Figure12

- $C_{12}H_{13}OIN_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux blancs
- $T_f = 192^\circ C$
- **Rd**= 76%
- **Résultats spectroscopiques**
- ✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3062 (O-H) ; 1599 (C=N), 856,750,636 (C=C)_{Ar}.

✓ **Spectre RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.35 (d, 3H, J= 1.25 Hz), 2.91(s, 3H), 6.97(s, 1H), 7.02-7.97 (m, 2H, J=8Hz), 9.30 (s, 1H), 10.1(s, 1H).

Iodure de 3-{[(E)-(4-methoxyphenyl) methylidene] amino}-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-3-ium iodide (4b)

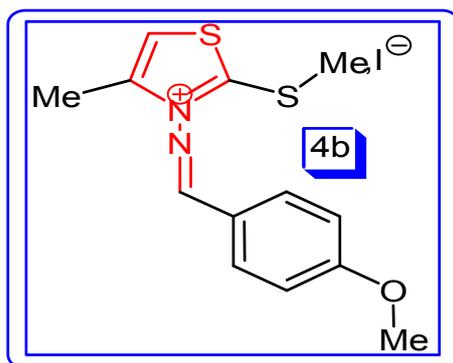


Figure 13

- **C₁₃H₁₅IN₂S₂**
- **Aspect :** Cristaux blancs
- **T_f =** 208°C
- **Rd=** 81%
- **Résultats spectroscopiques**

✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3091(C-H)_{Ar}; 1569 (C=N), 856,765, (C=C)_{Ar}.

✓ **Spectroscopie RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.39 (d, 3H, J= 1Hz), 2.91(s, 3H), 7.92(s, 1H), 7.17-7.95 (m, 2H, J=8Hz), 9.06 (s, 1H).

3-*[(E)-(4-chlorophenyl)methylidene]imino*}-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-3-ium
(4c)

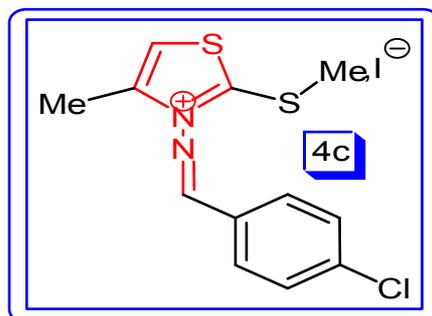


Figure 14

- $C_{12}H_{12}IN_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux jaunes
- $T_f = 180^\circ C$
- **Rd**= 60%
- **Résultats spectroscopiques**
 - ✓ **Spectre Infra Rouge**

IR (KBr): 3017 (C-H)_{Ar}; 1592(C=N); 897-724 (C=C)_{Ar}

- ✓ **Spectre RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.41 (d, 3H, J= 1Hz), 2.93(s, 3H), 7.9(s, 1H), 7.73- 8.05 (m, 2H, J=5.25Hz), 9.33(s, 1H).

Iodure 3-[(E)-furan-2-ylmethylidene]amino}-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-3-ium
(4d)

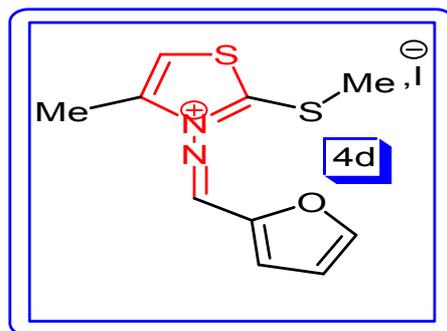


Figure 15

- $C_{10}H_{11}OIN_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux Blancs
- $T_f = 160^\circ C$
- **Rd** = 75%

Iodure de 3- $\{[(E)-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylidene]amino\}$ -4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol (**4e**)

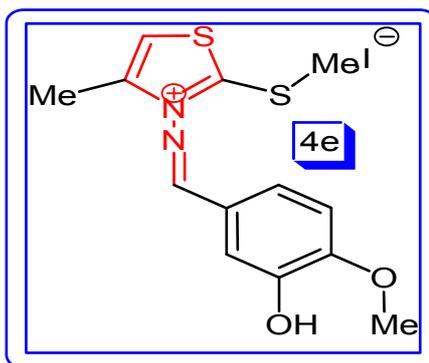


Figure 16

- $C_{13}H_{15}O_2IN_2S_2$
- **Aspect** : Cristaux jaunes
- $T_f = 144^\circ C$
- **Rd** = 72%
- **Résultats spectroscopiques**

✓ **Spectroscopie Infra Rouge**

IR (KBr): 3506 (O-H), 3088(C-H)_{Ar}; 1563 (C-N) ; 1510 (C=N) ; 1032,865,830,767 (C=C)_{Ar}

✓ **Spectroscopie RMN¹H**

RMN¹H: (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.37 (d, 3H, J= 1.25Hz), 2.90(s, 3H), 7.90(q, 1H), 6.90-7.90 (m, 3H, J=1.25Hz), 9.03(s, 1H).

4-methyl-3-[(E)-(2-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-yl)methylidene] imino}-2 (methyl sulfanyl) - 1,3-thiazol-3-ium (3f)

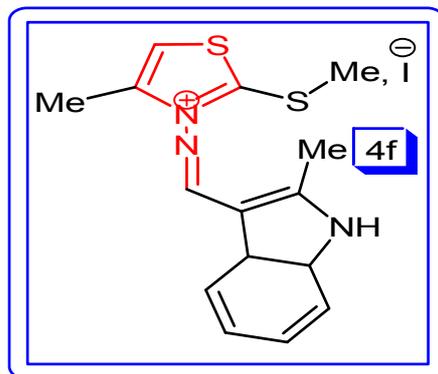


Figure 17

- $C_{15}H_{16}IN_3S_2$
- Aspect : Cristaux orange
- $T_f = 180^\circ C$
- Rd= 63 %

V- synthèse des iminomérocyanines 5

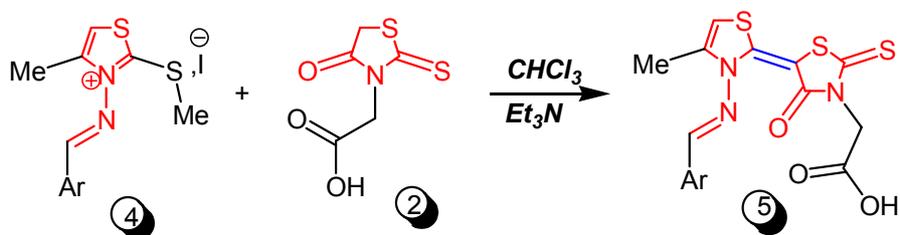


Schéma 5

a) Mode opératoire

Dans un ballon de 25 ml, on place successivement, le sel imine **4** (1 mmole) et la rhodanine acétique **2** (1 mmole), 10ml $CHCl_3$ et trois gouttes de Et_3N . Le mélange est agité pendant une nuit à température ambiante.

b) Description des iminomérocyanines

{(5E)-5-[3-[(E)-(2-hydroxyphenyl)methylidene]amino]-4-methyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidene]-4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl}acetic acid (5a)

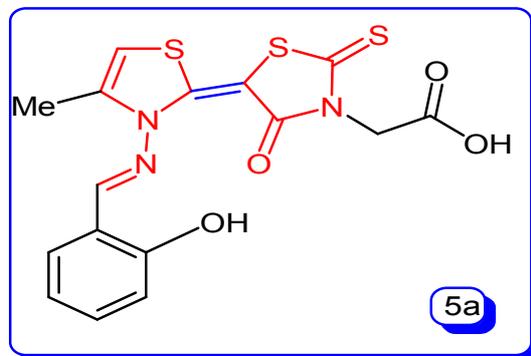


Figure 18

- $C_{16}H_{13}O_4N_3S_3$
- Aspect : poudre rouge brique
- R_f (CHCl₃/MeOH) = 0.80
- $T_f = 212^\circ C$
- Rd = 47%
- Résultats spectroscopiques

✓ Spectre Infra Rouge

IR (KBr) : 1624-1574(C=O) ; 1512(C=N) ; 752, 821, 883, 914(C-H)_{Ar} .

✓ Spectre RMN¹H et RMN¹³C

RMN¹H: (250MHz, $\delta =$ ppm, DMSO_{d6}): 2.35 (d, 3H, J = 1 Hz); 4.40 (s, 2H) ; 6.80 (q, 1H); 7.08- 7.69 (m, 4 H); 8.54 (s, 1H); 9.3 (s, 1H).

RMN¹³C: (62.5 MHz, DMSO^{d6}) : 13.29; 49.81; 104.72; 114.76; 122.25; 127.45; 127.45; 131.80; 136.85; 146.72; 160.55; 162.99; 167.83; 188.60 .

✓ Spectre Uv-Visible

λ_{max} (MeOH) = 429 nm.

{(5E)-5-[3-{{(Z)-(4-methoxyphenyl)methylidene}amino}-4-methyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidene]-4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl}acetic acid (5b)

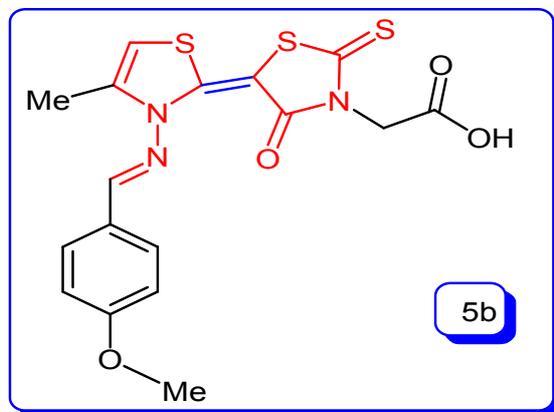


Figure 19

- $C_{16}H_{13}O_4N_3S_3$
 - Aspect : poudre orange
 - R_f (CHCl₃/MeOH) = 0.60
 - $T_{fus} = 218^{\circ}C$
 - Rd = 67%
 - Résultats spectroscopiques
 - ✓ Spectre Infra Rouge
- IR (KBr) : 1624-1574(C=O) ; 1512(C=N) ; 752, 821, 883, 914(C-H)_{Ar}
- ✓ Spéctre RMNH¹ et RMN¹³C
- RMNH¹ (250MHz, δ = ppm, DMSO_{d6}): 2.23 (d, 3H, J = 1 Hz); 3.07 (s, 3H) ; 4.47(s, 2H); 6.89 (q, 1H); 7.23 (d, 2H, J= 8.75Hz); 7.99 (d, 2H, J= 8.75Hz); 8.93 (s,1H).
- RMNC¹³ (62.5 MHz, DMSO^{d6}) : 13.36; 45.63; 55.68; 81.02; 104.90; 115.02; 123.69; 126.28; 131.71; 135.31; 150.38; 163.80; 167.85; 188.53.
- ✓ Spectre Uv-Visible : λ_{max} (MeOH): 431 nm.

{(5E)-5-[3-{{(E)-(4-chlorophenyl) methylidene}amino}-4-methyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidene]-4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl} acide acétique (5c)

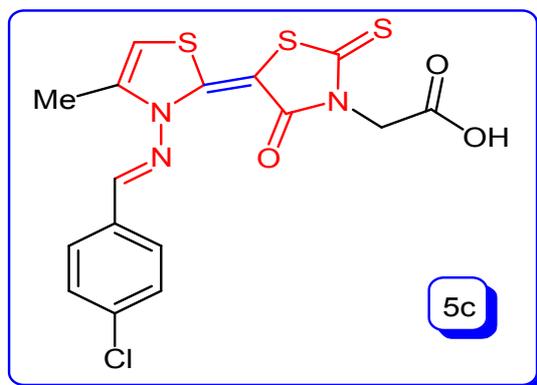


Figure 20

- $C_{16}H_{12}O_3ClN_3S_3$
- Aspect : poudre rouge brique
- $R_f (CHCl_3/MeOH) = 0.42$
- $T_f = 214^\circ C$
- $Rd = 40\%$
- Résultats spectroscopiques

✓ Spectre Infra Rouge

IR (KBr) : 1624-1574(C=O) ; 1512(C=N) ; 752, 821, 883, 914(C-H)_{Ar}

✓ Spectres RMN¹H et RMNC¹³

RMN¹H: (250MHz, $\delta = \text{ppm}$, DMSO_{d6}): 2.24 (d, 3H, J = 1 Hz); 4.34 (s, 2H); 6.82 (q, 1H, J = 1.25Hz); 6.86 (dd, 2H, J³=2.7Hz, J⁴= 1.25Hz); 7.42 (dd, 2H, J³= 2.7Hz, J⁴= 0.75Hz); 8.22 (d, 1H, J⁴= 1.75Hz); 8.86 (s, 1H).

RMNC¹³: (62.5 MHz, $\delta = \text{ppm}$, DMSO_{d6}): 13.46; 46.73; 82.11; 104.77; 113.45; 122.38; 122.38; 134.99; 146.96; 149.41; 150.12; 156.67; 163.63; 167.85; 189.06.

✓ Spectre Uv-Visible

λ_{max} (MeOH) : 422 nm

{(5E)-5-[3-{{(E)-furan-2-ylmethylidene}amino}-4-methyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidene]-4-oxo-2-thioxotetrahydrothiophen-3-yl} acide acétique (5d)

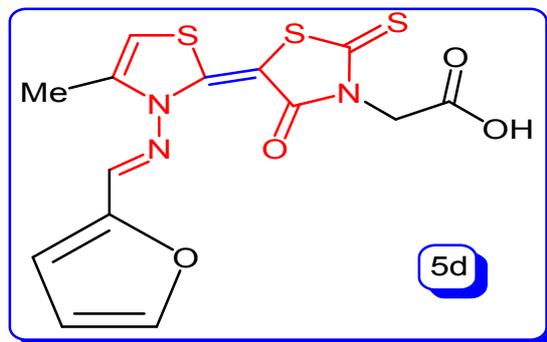


Figure 21

- $C_{14}H_{11}O_4N_3S_3$
 - Aspect : poudre rouge
 - R_f (CHCl₃/MeOH) = 0.65
 - $T_{fus} = 216^{\circ}C$
 - Rd = 46%
 - Résultats spectroscopiques
- ✓ Spectre Infra Rouge
- IR (KBr) : 1624-1574(C=O) ; 1512(C=N) ; 752, 821, 883, 914(C-H)_{Ar}
- ✓ Spectre Uv-Visible
- λ_{max} (MeOH) : 420nm

{(5E)-5-[3-{{(E)-[3-hydroxy-4-methoxyphenyl]methylidene}amino}-4-methyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidene]-4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl}acetic acid (5e)

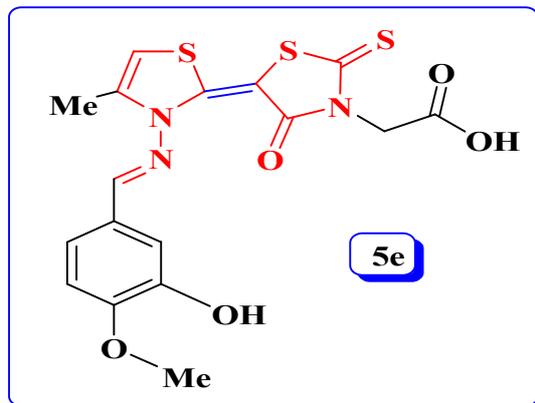


Figure 22

- $C_{17}H_{15}O_5N_3S_3$
- Aspect : poudre mauve
- $R_f (CHCl_3/MeOH) = 0.5$
- $T_{fus} = 205^\circ C$
- $Rd = 76\%$
- Résultats spectroscopiques

✓ Spectre Infra Rouge

IR (KBr) : 1624-1574(C=O) ; 1512(C=N) ; 752, 821, 883, 914(C-H)_{Ar}

✓ Spectre UV-Visible

$\lambda_{max} (MeOH) : 430nm$

CHAPITRE III

Synthèse des Bis (Indolyl) Méthanes (BIM)

sur support solide

Introduction

La détection des cations est d'un grand intérêt pour de nombreux scientifiques, comme les chimistes, les biologistes, les biochimistes et les écologistes. Il est connu que le sodium, le potassium, le magnésium ainsi que le calcium sont impliqués dans des processus biologiques (contraction musculaire, régulation de l'activité cellulaire etc...). En outre, plusieurs ions métalliques appartiennent aux métalloenzymes. Par exemple, en médecine, il est important de contrôler le taux sérique de lithium chez un malade souffrant de dépression maniaque, le potassium dans le cas de l'hypertension artérielle. Quant à l'aluminium, sa toxicité est connue et selon certaines études son implication dans la maladie d'Alzheimer est probable [1].

En océanographie, certains métaux sont indispensables à la survie des microorganismes dans l'eau de mer comme le zinc, le fer et le manganèse, alors que le plomb et le cadmium sont toxiques. Leur détection précoce est indispensable.

Parmi les méthodes d'analyses pour la détection des cations, on peut citer la photométrie de flamme, l'absorption atomique, l'analyse par microsonde électronique... Ces méthodes sont coûteuses et peu sensibles. En revanche, les méthodes basées sur des capteurs fluorescents [2-7], offrent des avantages en termes de sensibilité, de sélectivité et de temps de réponse et une observation locale comme l'imagerie de la spectroscopie par fluorescence.

Des efforts considérables sont entrepris pour développer des capteurs sélectifs fluorescents pour la détection de cations.

Ainsi P. Molina et ses collaborateurs [8] ont pu démontrer que les dérivés des bis (indolyl) méthanes possèdent une haute sélectivité colorimétrique avec une fluorescence moléculaire de capteurs chimiques pour la reconnaissance des cations Cu^{+2} .

Plus récemment, l'équipe de S. Shao [9] a montré que les dérivés des bisindolylméthanes présentent une reconnaissance sélective vis-à-vis des acides aminés comme l'Aspartate et le Glutamate.

Nous nous sommes intéressées aux dérivés des bis (indolyl) méthanes en raison de leur aptitude à se lier aux cations métalliques formant ainsi des composés complexes colorés absorbant dans le visible. Ces complexes peuvent être des candidats potentiels pour la fabrication des cellules photovoltaïques. Ce travail est déjà confié à un étudiant dans le cadre de son master.

L'indole (figure 1) est un composé naturel appartenant à la famille des alcaloïdes. Il a été isolé de divers composés marins, des éponges, des algues, des bactéries symbiotiques et des moisissures. Certains des dérivés d'indole sont connus pour leurs potentiels biologiques importants [10-21].

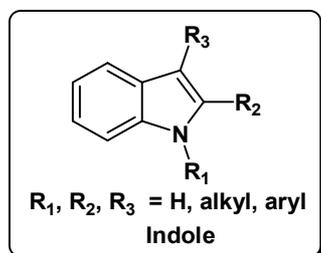


Figure 1

Grâce à son activité biologique intéressante et des caractéristiques structurales uniques, la série indole est devenue un domaine de recherche attractif pour le développement de nouveaux composés à l'échelle pharmacologiques [22, 23] et synthétique [24-26].

Parmi les dérivés de l'indole les plus connus et les plus intéressants le Bis (indolyl) alcane (figure 2), constitue une classe ancienne mais importante en métabolite bio active [27, 28]. Il est présent dans plusieurs produits naturels biologiquement actifs et susceptibles d'avoir des applications dans des secteurs de recherche tel que le domaine pharmaceutique [29-31].

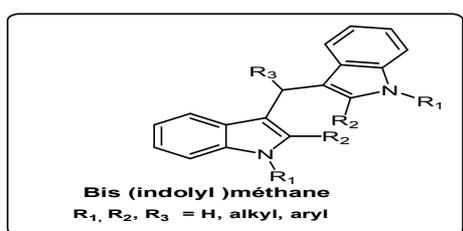


Figure 2

Bien que très ancienne, cette classe de composés a fait l'objet d'études récentes où l'intérêt des conditions opératoires est discuté [32-35].

A l'heure où les problèmes liés à la pollution et à la protection de l'environnement se posent de façon cruciale, l'élaboration de nouvelles méthodes générales en synthèse tels que les supports solides, l'utilisation des liquides ioniques, les techniques non conventionnelles comme les micro-ondes focalisées [36-39], l'activation par les ultrasons [40-42], a permis à la synthèse organique de connaître un progrès important.

Dans ce contexte, nous avons au cours de ce travail axé nos recherches sur la synthèse des Bis (indolyl) méthanes sur support solide, la bentonite de Maghnia en utilisant l'activation par les micro-ondes et les ultrasons en plus du chauffage conventionnel au bain d'huile. La comparaison des résultats avec ceux obtenus par les méthodes classiques, met en évidence la rapidité et la facilité de mise en œuvre des deux techniques non conventionnelles.

1-Rappels sur la famille des bis(indolyl)méthanes

1-1-Bisindoles naturels

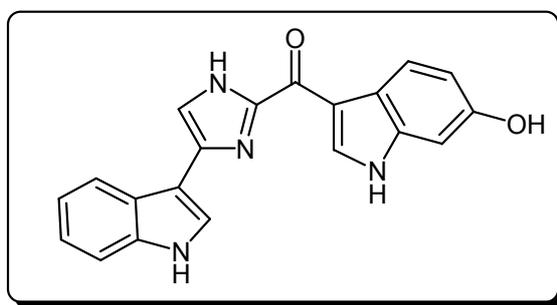
Les bisindoles sont des alcaloïdes présents dans divers extraits d'organismes marins tels que les éponges, les algues et les moisissures. Ils sont doués d'activités biologiques importantes : antioxydantes, antibactériennes, [43, 44] insecticides [45-48]. A titre d'exemple, les bisindolylméthanes affectent le système nerveux central et sont utilisés comme des tranquillisants [49,50]. Ils sont également impliqués dans le métabolisme de l'hormone, l'oestrogène [51]. Ils sont particulièrement abondants dans les éponges.

Les rappels que nous souhaitons abordés sur les bisindoles sont classés selon qu'ils présentent le même motif central, imidazole, pipérazine...

Parmi les molécules naturelles possédant le motif **imidazole**:

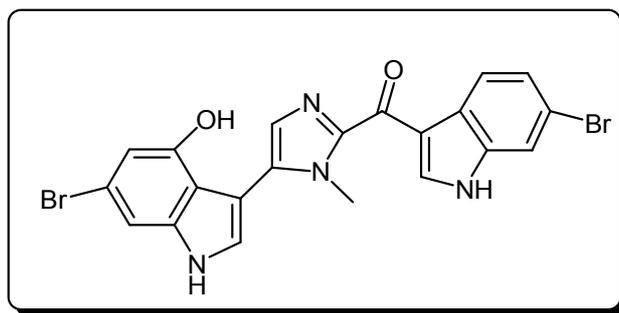
a) La famille du Topsentin

- Le Topsentin (**1**), un bis (indolyl) imidazole qui a été isolé de l'éponge *Topsentia genitrix* (*Spongosorites genitrix*). L'indole marin Topsentin et ses analogues ont été testés pour leurs activités antitumorales, antivirales et anti-inflammatoires [52].



1

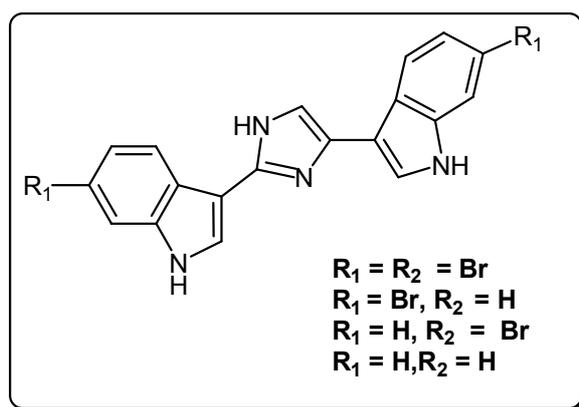
- Le Topsentin C (**2**): a été isolé de l'éponge du Pacifique *Hexadella sp*



2

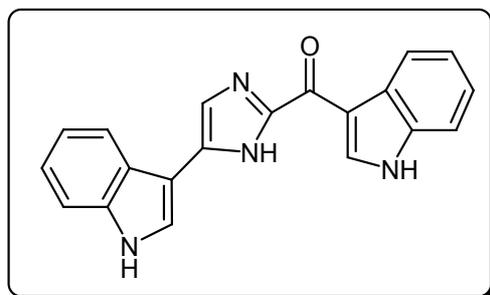
- La Nortopsentin (**3**)

En 1991, quatre nouveaux alcaloïdes bisindoles, de la famille des Nortopsentins ont été isolés de l'éponge *Spongosorites ruetzleri* des Caraïbes [53]



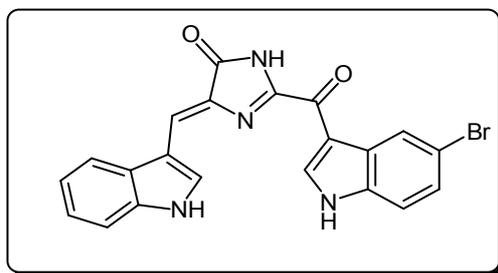
3

- La Deoxytopsentin (**4**), a été isolée de l'éponge *Hexadella sp*. Ce composé a montré une activité anticancéreuse chez l'homme [54].



4

- la Rhopaladin (**5**), été isolée de la *Rhopalaea sp*, possède une activité antibactérienne contre le *Corynebacterium scerosis* et le *Sarcina lutea* [55]



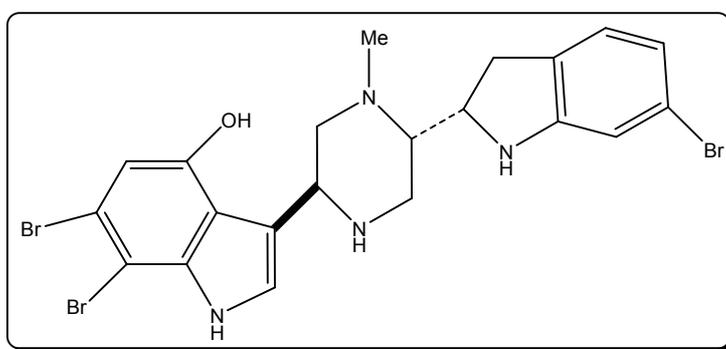
5

Parmi les molécules naturelles possédant le motif **pipérazine** :

b) La famille du Dragmacidin

- Le Dragmacidin (**6**):

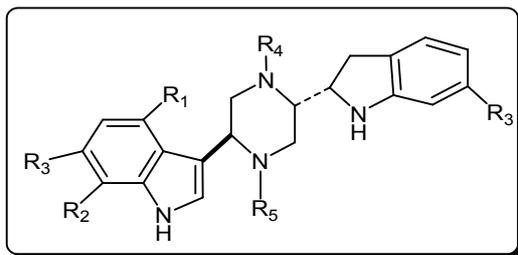
Il a été isolé pour la première fois en eau profonde en 1988 par Kohmoto d'une éponge marine appelée le *Dragmacidin sp*. Le Dragmacidin contient deux groupes indoles liés par un système d'anneau de piperazine [56]



6

Deux autres membres de la famille Dragmacidin, le Dragmacidon A (**7**) et le Dragmacidon B (**8**) ont été isolés de l'éponge du Pacifique *Hexadella sp*.

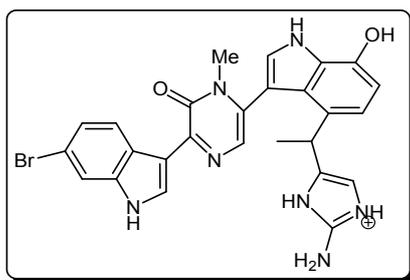
- ✓ **Le Dragmacidon A** a montré une cytotoxicité in vitro, tandis que le Dragmacidon B s'est montré inactif [57].



(7) $R_1=H$, $R_2=R_3=Br$, $R_4=Me$, $R_5=H$

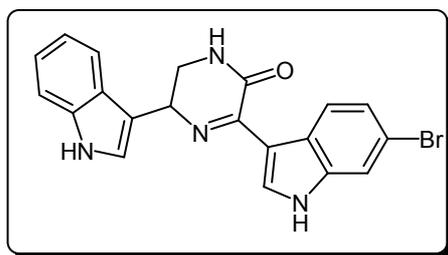
(8) $R_1=H$, $R_2=R_3=Br$, $R_4=Me$, $R_5=Me$

En 1995, Chapon et ses collaborateurs [58] ont annoncé l'isolement de Dragmacidin D (9) d'une éponge marine en eau profonde nommée *Spongosorites sp*, située au sud de la côte australienne. Ce composé s'est révélé in vitro un puissant inhibiteur des cellules cancéreuses des poumons humains.



9

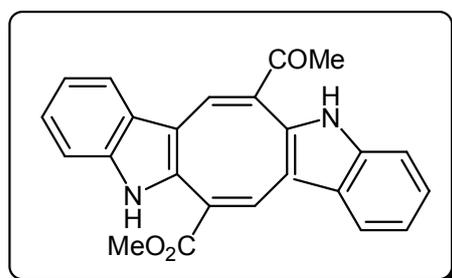
L'hamacanthin B (10) : isolée à partir de l'*Hamcantha sp*, une éponge marine, a montré une activité inhibitrice vis-à-vis de l'*albicans* et du *C néoforman* [59].



10

Parmi les molécules naturelles possédant le motif **cyclo-octadiène**

- Le Caulerpin (**11**), isolé de différentes algues vertes et rouges, c'est l'un des plus intéressants des bisindoles. Ce composé a montré une activité antitumorale modérée, il est considéré comme un régulateur de croissance de ces algues [60-62] .



11

2- Méthode d'obtention des bis indoles

2-1-Extraction des bis indoles

Les extractions des bis indoles des organismes marins sont réalisées dans du méthanol ou dans un mélange méthanol\dichlorométhane suivi d'une chromatographie sur colonne en phase inverse qui permet de séparer les différents composés [63].

2-2-Différentes voies de synthèse des Bisindoles

Introduction

De nombreuses synthèses sur les Bisindoles ont pu être publiées durant ces dernières années. Il serait alors difficile, vu le nombre de molécules synthétisées, de dresser et de détailler la liste de ces synthèses.

Nous avons convenu de ne décrire que certaines synthèses de Bisindolylméthanes , les plus récentes, utilisant parfois des techniques non conventionnelles comme les micro-ondes et les ultrasons, méthodologies respectueuses de l'environnement.

- **Synthèse des bisindoles.**

De part leurs nombreuses propriétés biologiques, les synthèses des bisindoles substituées ont été beaucoup développées ces dernières années [64].

L'une des méthodes la plus simple et directe pour la synthèse de cette classe de composés est la condensation de deux molécules d'indoles avec une molécule d'aldéhyde ou cétone en présence d'un catalyseur comme l'acide de Lewis [65-66] tels que BF_3 , le AlCl_3 [67, 68] et InCl_3 [69], ou des acides protiques [70-71] (schéma 1)

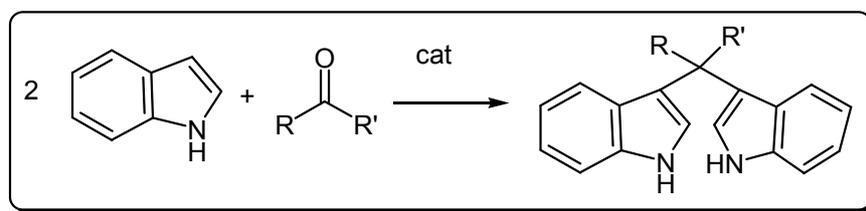


Schéma 1

Une large gamme de catalyseurs organiques et inorganiques a été rapportée dans la littérature pour la synthèse des bis indoles [72-82].

Les rappels que nous abordons dans ce chapitre sont classés en fonction de la nature du catalyseur.

A) Le catalyseur est un organométallique

La réaction est réalisée à température ambiante en présence d'un solvant l'acétonitrile [83] (schéma 2).

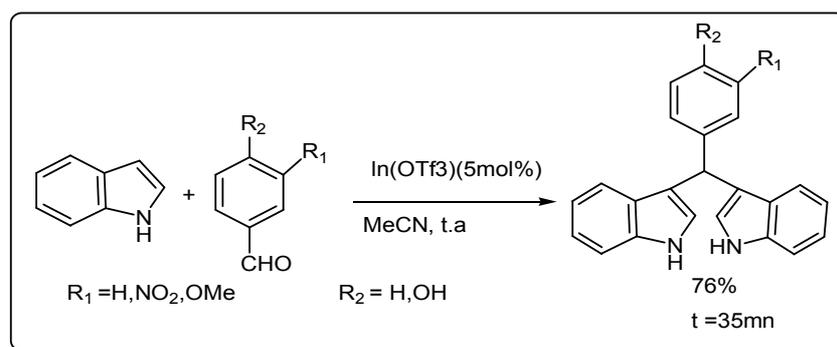


Schéma 2

La synthèse des bis (indolyl) alcanes est très abondante dans la littérature, certaines méthodes génèrent beaucoup d'inconvénients, comme l'utilisation de réactifs chers [84-85], l'excès de catalyseur [86-87], des manipulations compliquées, élimination difficile et coûteuse du catalyseur et du Ligand [88], le temps de réaction très grand, le rendement très bas [89, 90].

Beaucoup de méthodes synthétiques ont été proposées afin de surmonter tous ces problèmes afin d'améliorer les rendements. Certains travaux se sont focalisés sur la chimie verte en utilisant des réactifs non toxiques dans des conditions opératoires douces, respectueuses de l'environnement. Ainsi certains auteurs [91], ont utilisé l'iode comme catalyseur. Les produits sont obtenus avec un temps de réaction très court et un rendement notable de 72% (schéma 3).

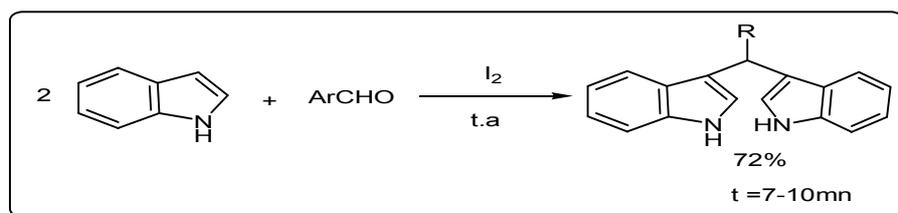


Schéma 3

B) Le catalyseur est un solide

a) La zéolite

La réaction implique la présence d'un catalyseur, la zéolite, utilisée en faible quantité en présence de solvant, le dichlorométhane [92].

Les produits sont obtenus avec de bons rendements.

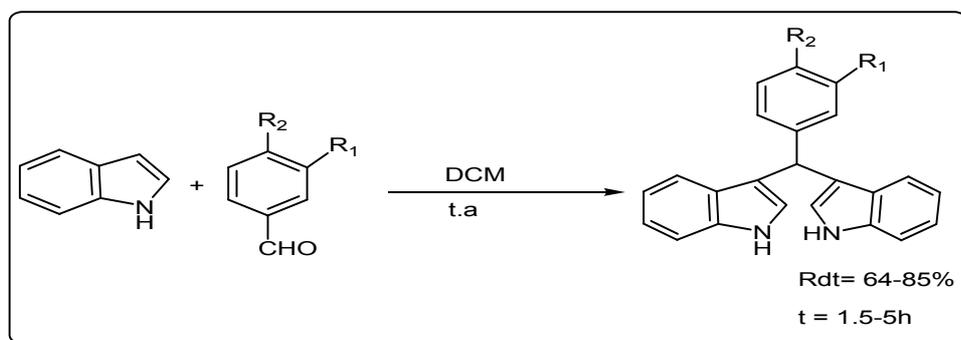


Schéma 4

b) Al₂O₃ acide

Sadaphal et ses collaborateurs [93] ont proposé une méthode écologique, simple et rapide sur alumine acide comme catalyseur et sous irradiation micro-ondes, avec un temps réduit, (5 - 18 min). Ils ont obtenu un rendement de 85% pour différents aldéhydes (schéma 5).

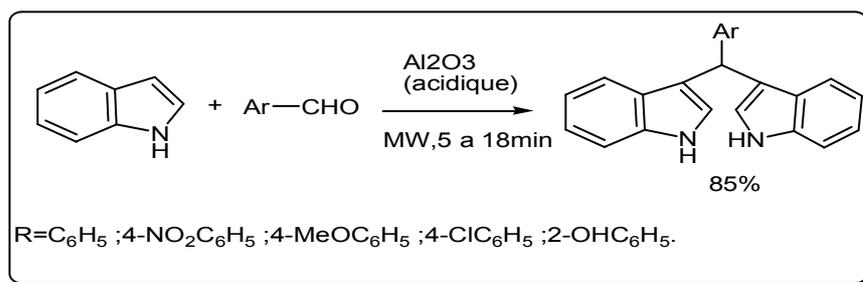


Schéma 5

c) $\text{SiO}_2/\text{HBF}_4$

Une nouvelle approche a été développée par des auteurs [94], utilisant un système catalytique $\text{SiO}_2/\text{HBF}_4$, sans solvant et à température ambiante. Les bisindolylalcanes sont obtenus avec de bons rendements.

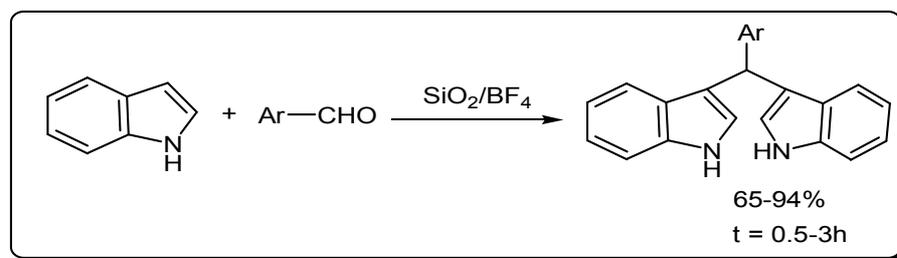


Schéma 6

C) Le catalyseur est un acide organique

a) ABS (acide dodécylbenzènesulfonique)

Le groupe de Ji-Tai Li [95] a réalisé la synthèse des bisindolylméthanes en milieu aqueux et sous activation ultrasons. Le temps de réaction varie entre 10 et 150mn avec un rendement de 85-98%. La réaction est réalisée à température ambiante (schéma 7).

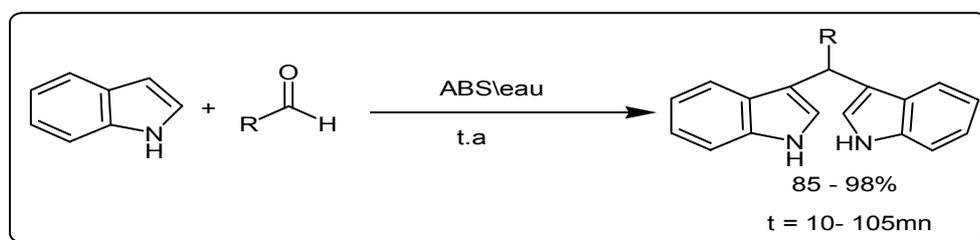


Schéma 7

b) ACOH

Le traitement des dérivés de 2-arylindole sur divers aldéhydes en présence d'acide acétique glacial et sous activation micro-ondes s'est avéré très fructueux par comparaison avec la méthode conventionnelle [96]. Les bisindolylméthanes sont obtenus avec de très bons rendements (schéma 8).

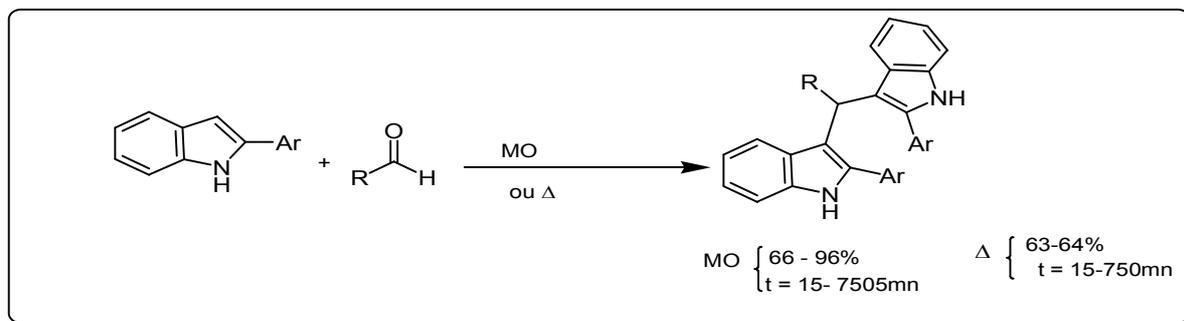


Schéma 8

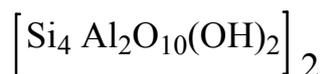
3-Introduction

Dans ce chapitre, nous n'aborderons pas la technologie des micro-ondes ni celle des ultrasons qui sont devenues des techniques de routine. En revanche, nous nous intéresserons au support solide qui est la bentonite de Maghnia.

L'utilisation des argiles naturelles en tant que catalyseur remonte aux années 30, dans le domaine de l'industrie pétrolière (cracking du pétrole). A partir des années 60, elles ont été remplacées par les zéolites synthétiques [97]. Ce n'est que vers les années 70, qu'elles ont été introduites en synthèse organique. Depuis, leur activité a fait l'objet de nombreuses études [98].

3-1 La bentonite de Maghnia

Elle appartient à la classe des aluminosilicates en feuillets dont le modèle structural retenu est sous la forme suivante :



La bentonite par sa structure lamellaire a la capacité de concentrer la matière organique entre les feuillets. Ainsi les réactions de condensation sont favorisées.

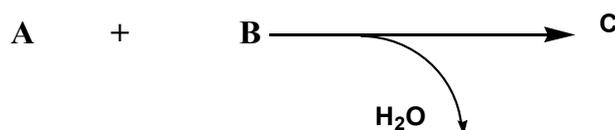


Schéma 9

Il faut souligner la grande acidité de surface des argiles. Elles peuvent catalyser des réactions par acidité de Bronsted ou de Lewis [99].

Les argiles naturelles possèdent une activité catalytique très moyenne dans leur état naturel.

La possibilité d'incorporer des cations, permet aux argiles d'accroître leur acidité, grâce aux centres acides types Bronsted et Lewis et peuvent par conséquent avoir une activité catalytique effective dans certaines réactions chimiques [100, 101].

L'argile naturelle contient essentiellement de la Montmorillonite (Mt) et provient des gisements de Maghnia (Algérie). Elle a une composition chimique qui se caractérise par la présence des constituants regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition chimique de la montmorillonite de la bentonite de Maghnia(Algérie) [102].

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₃	FeO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Pourcentages (%)	69.39	14.67	0.16	1.16	0.3	1.07	0.79	0.91

Notre objectif est de valoriser la bentonite de Maghnia, en mettant en évidence ses propriétés catalytiques dans des réactions de condensations de composés carbonylés en présence de deux équivalents de l'indole.

L'objectif de ce travail est de réaliser la réaction de condensation du 2-méthylindole sur différents aldéhydes commerciaux, dans des conditions de réactions en milieu hétérogène. Il s'agit de développer des modes opératoires simplifiés, rapides, performants (rendement notable, degré de pureté élevé), écologiques et économiques en utilisant comme support solide la bentonite de Maghnia. Le choix de cette argile est motivé par plusieurs raisons :

- Les argiles sont utilisées comme catalyseurs et additifs dans l'industrie.
- L'abondance de ce matériau dans notre région géographique.

Il nous a paru intéressant d'étudier cette argile afin de la valoriser en mettant en évidence ses propriétés catalytiques acido-basiques dans des réactions classiques.

Le couplage (micro-onde/ catalyseur et, ultrasons / catalyseur) est décrit dans la littérature [103]. Ces techniques permettent la synthèse de composés variés. Nous les avons adaptées à nos objectifs de synthèse en présence de la bentonite de Maghnia, dans la préparation des Bis(indolyl)méthanes.

3-2- Stratégie de Synthèse

Le schéma 16 montre la rétrosynthèse des Bis(indolyl)méthanes **3** obtenus selon quatre méthodes différentes, sur support solide la bentonite naturelle de Maghnia.

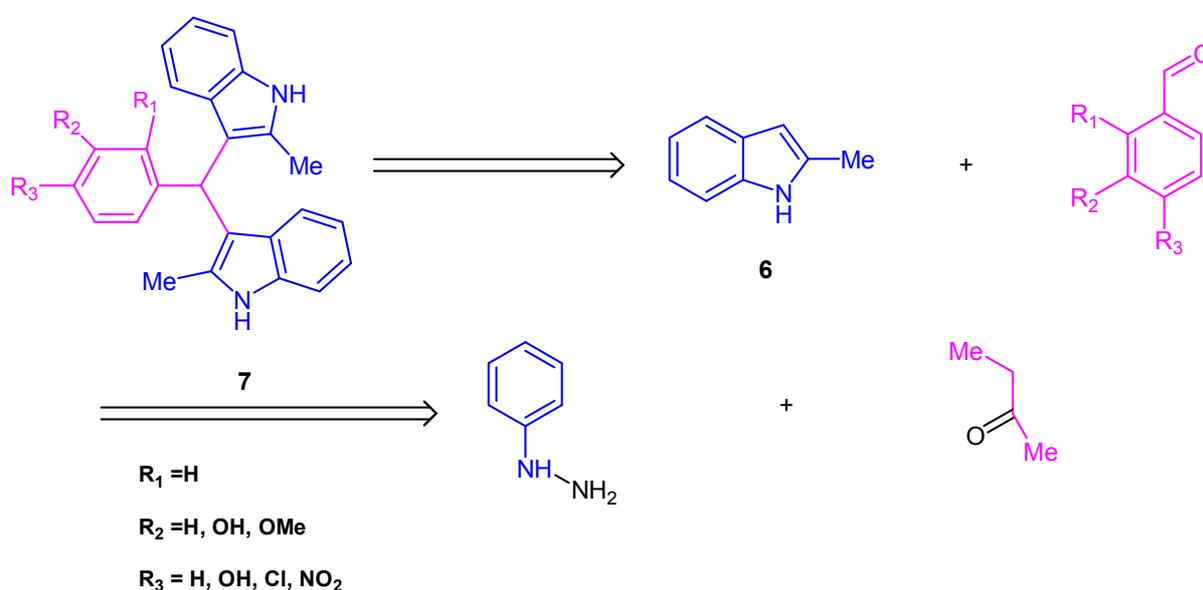


Schéma 10

3-3- Rappels sur les précurseurs des Bis (indolyl)méthanes

a) Le 2-méthyl indole

La synthèse de Fischer de l'indole est une réaction découverte en 1883 par Hermann Emil Fischer (prix Nobel en 1902). C'est l'une des plus anciennes techniques de synthèse substituée d'indole qui consiste à une addition de la phénylhydrazine sur une cétone ou un aldéhyde en milieu acide [104]. Elle est très utilisée dans la fabrication des dérivés d'indoles substitués aux positions 2 et 3, notamment pour les médicaments antimigraineux de type triptan (schéma 11).

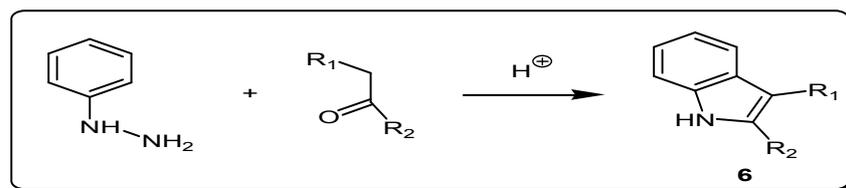


Schéma 11

b) Mécanisme de la synthèse de Fischer

La réaction se présente par un mécanisme d'addition de la phénylhydrazine sur l'aldéhyde ou la cétone pour former une phénylhydrazone qui s'isomérise à son tour et conduit à l'énamine, un intermédiaire qui subira après protonation un réarrangement mettant en jeu une attaque nucléophile. L'amine résultant de cet arrangement conduit à l'indole par catalyse acide suivi d'une élimination de NH₃ (schéma 12).

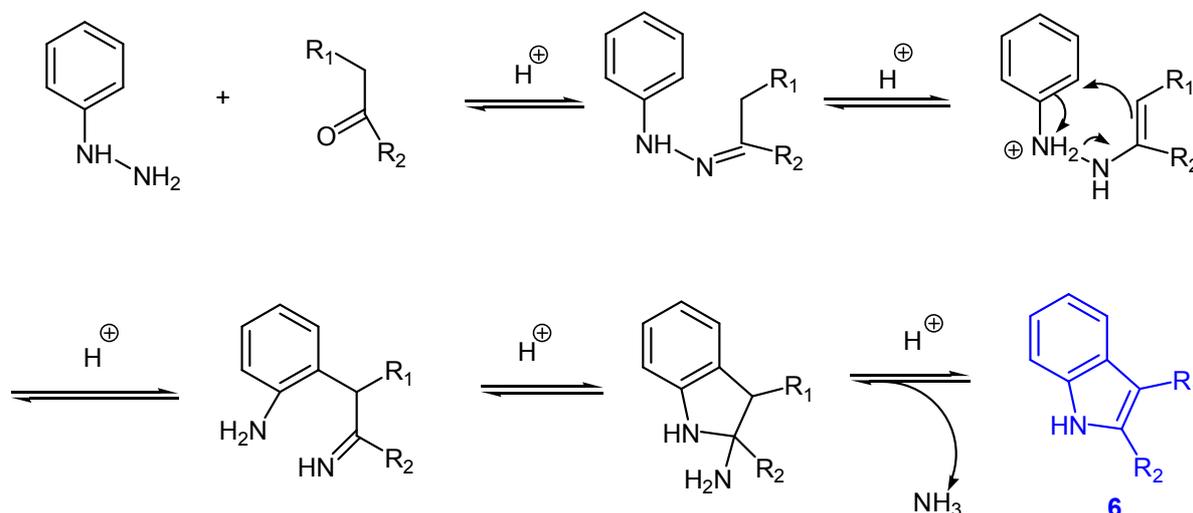


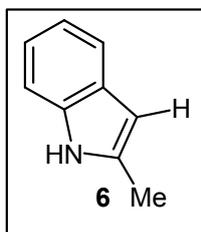
Schéma 12

• *Mode opératoire*

Dans un ballon de 100ml, on place 40mmoles de phénylhydrazine (V =4ml), 40ml d'éthanol et 20ml de HCl concentré. Le mélange est agité à température ambiante, il se forme alors un sel d'hydrazone. A ce mélange, on ajoute un excès d'acétone (80mmoles). On laisse agiter pendant 2h à température ambiante et au reflux pendant 10h. On ajoute de la glace puis on neutralise par une solution de KOH 4M. La phase aqueuse est extraite 3 fois par du dichlorométhane. Les phases organiques sont réunies, lavées 3 fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane) pour donner le 2-méthylindole.

- Description de l'indole

2-méthylindole (6)



Masse exacte: 131,07

Aspect = cristaux marrons foncés

Rdt = 80%

F = 67°C (Litt 68°C)

Rf(CH₂Cl₂) = 0.88

IR(pastille de KBr, cm⁻¹) = 3384; 3050; 2983; 2938; 1666; 1515;
1547; 1451; 784; 737; 626.

Spectre de RMN ¹H (DMSOd6) δppm = 10.85 (sl, 1H, NH); 7.37-6.85(m, 4H);
6.07 (s, 1H); 2.49(s, 3H, Me₂)

3-4- Synthèse des bisindolylméthane

Nous avons préparé les Bis(indolyl)méthanes 7 à partir de (2 mmoles) de 2-méthylindole 6 et d'(1mmole) d'aldéhyde commercial. Ces Bis(indolyl)méthanes sont catalysés par un système :

Bentonite/MeOH sous activation ultrasons pour la méthode A

Bentonite/MeOH sous activation micro-ondes pour la méthode B

Bentonite/MeOH à 60°C au chauffage conventionnel (bain d'huile) pour la méthode C

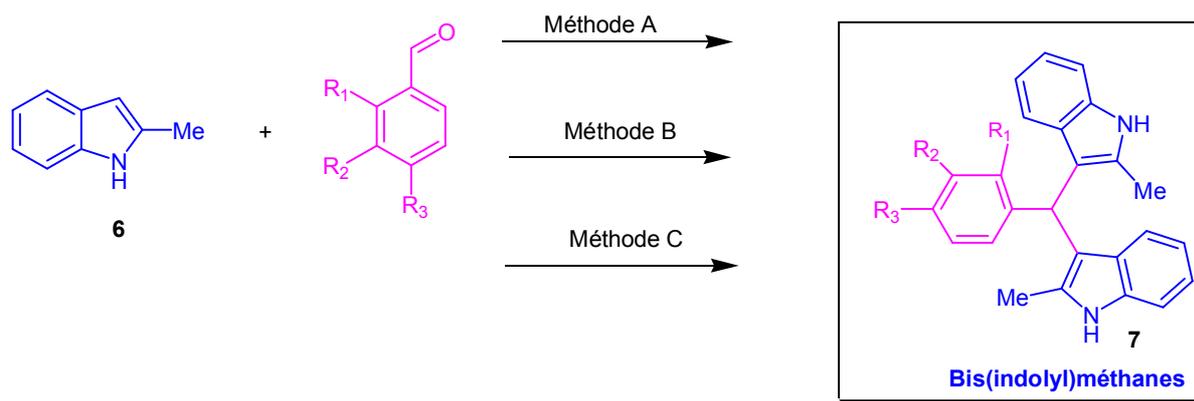


Schéma 13

3-5- Mécanisme réactionnel

Nous nous sommes inspirés de la littérature [105] pour proposer le mécanisme qui permet l'obtention des Bis (indolyl) catalysés par la bentonite de Maghnia (schéma 14).

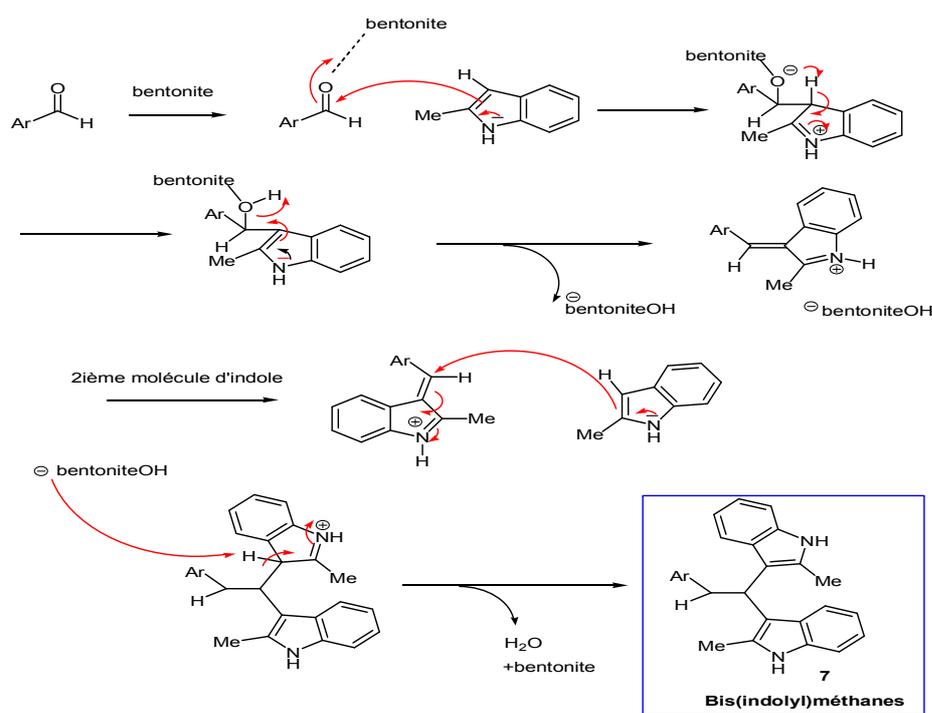


Schéma 14

3-6- Mode opératoire :

a) Traitement de la bentonite

La bentonite naturelle de Maghnia utilisée au cours de ce travail comme support solide, est déshydratée à l'étuve à 60°C pendant 30mn.

b) Méthode A : aux ultra-sons

A 1mmole d'aldéhyde commercial, on ajoute 1g de bentonite naturelle déshydratée et dopée par H₂SO₄, 0.25ml. On agite vigoureusement ce mélange. Ensuite, on ajoute 2mmoles d'indole. Le mélange est maintenu sous irradiation Ultrasons à une fréquence de 50Hz et une température du bain marie entre 50-60°C. Après des temps de réactions variables (tableau 1), on ajoute 15ml de méthanol, on filtre l'argile sur papier filtre. Le filtrat est évaporé au rotatif, puis le résidu est recristallisé dans un solvant approprié.

c) Méthode B : au micro-ondes

On utilise le même mode opératoire que pour la méthode A, en chauffant au micro-onde domestique avec une puissance de 350 watts selon un temps de réaction ne dépassant pas 15mn.

Les résultats expérimentaux des Bis(indolyl)méthanes **7(a-g)** selon les trois voies de synthèses sont regroupés dans les tableaux 2 , 3.

d) Méthode C : chauffage conventionnel

On utilise le même mode opératoire que pour la méthode A, en chauffant au bain d'huile à une température de 60°C.

Tableau 2 : Température de fusion des Bis (indolyl) méthanes 7(a-g)

Composés	R ₁	R ₂	R ₃	T _f (°C)
7a	H	H	H	255
7b	H	OH	H	240
7c	H	H	OMe	192
7d	H	H	NO ₂	225
7e	H	H	Cl	206
7f	H	OH	OMe	230
7g	H	H	NMe ₂	262

Tableau 3: Comparaison des résultats expérimentaux des Bis (indolyl) méthanes **7(a-g)** selon les méthodes A, B, C.

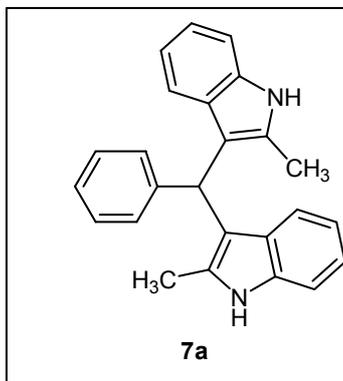
Composés	Rd(%) t(mn)		Rd (%)t(mn)		Rd(%)t(mn)	
	Méthode A		Méthode B		Méthode C	
	US		MO		Δ	
7a	90	5	45	1	68	360
7b	74	20	60	4	45	240
7c	70	18	90	15	59	180
7d	68	20	68	10	65	300
7e	72	20	70	10	55	160
7f	80	15	74	8	52	120
7g	82	15	75	10	45	180

L'examen du tableau 3 appelle aux commentaires suivants :

- Les rendements des bis (indolyl) méthanes sont satisfaisants pour les deux méthodes : 90-68% pour la méthode A et 90-45% pour la méthode B. Nous observons pour tous les cas étudiés une diminution de temps de réaction lorsqu'on travaille sous activation Ultrasons.
- Les meilleurs rendements sont obtenus lorsqu'on utilise les méthodes non conventionnelles (US, MO) .Les bis (indolyl) y sont obtenus proprement, avec un temps très réduit par comparaison à la méthode conventionnelle 1-20mn au lieu de 120-360mn.

3-7-Description des Bis (indolyl) méthanes.

2-méthyl-3-((2-méthyl-1H-indol-3-yl)(phényl)méthyl)-1H-indole (**7a**)



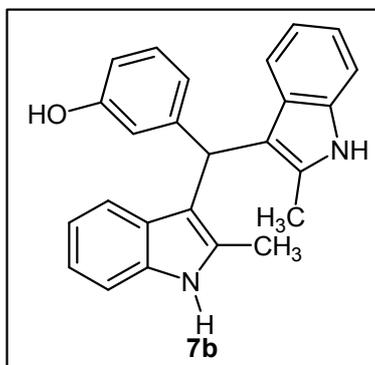
- $C_{25}H_{22}N$
- Masse exacte = 350,18
- Aspect = cristaux roses
- $T_f = 255-256^\circ C (EtOH/Et_2O)$
- $R_f(CH_2Cl_2) = 0.84$

Spectre de RMN 1H (DMSOd6) δ_{ppm} = 10.72 (s,2H,NH); 7.20(m,13H) ;5.80 (s,1H,CH);2.06(s, 6H, Me-indole)

IR (cm^{-1}) = 3396(N-H); 3049(C-H); 1616; 1559;1487;

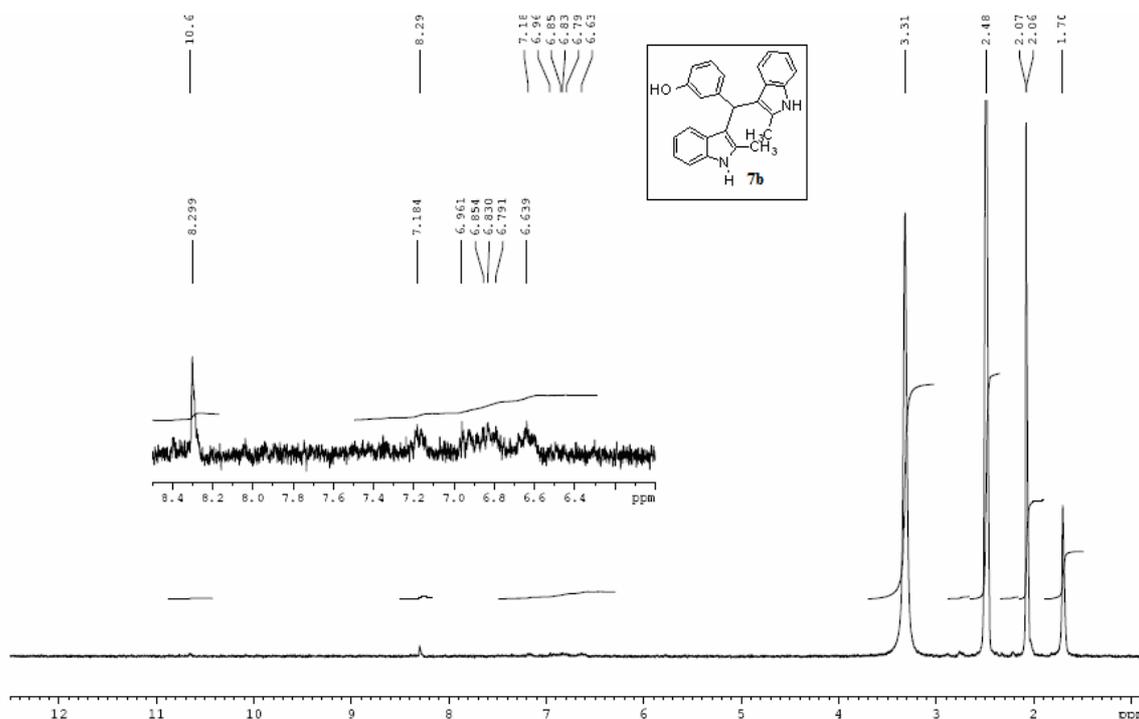
747; (=C-H ar)

3-(bis(2-méthyl-1H-indol-3-yl)méthyl)phénol (**7b**)



- $C_{25}H_{22}N_2O$
- Masse exacte = 366,17

- Aspect = cristaux rouges
- Tf= 240°C (MeOH)
- Rf(CH₂Cl₂) = 0.38

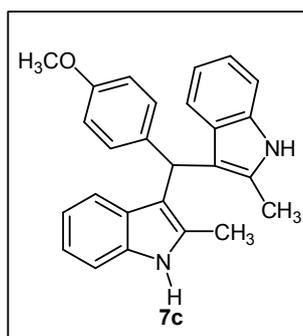


Spectre RMN¹H du composé 7b

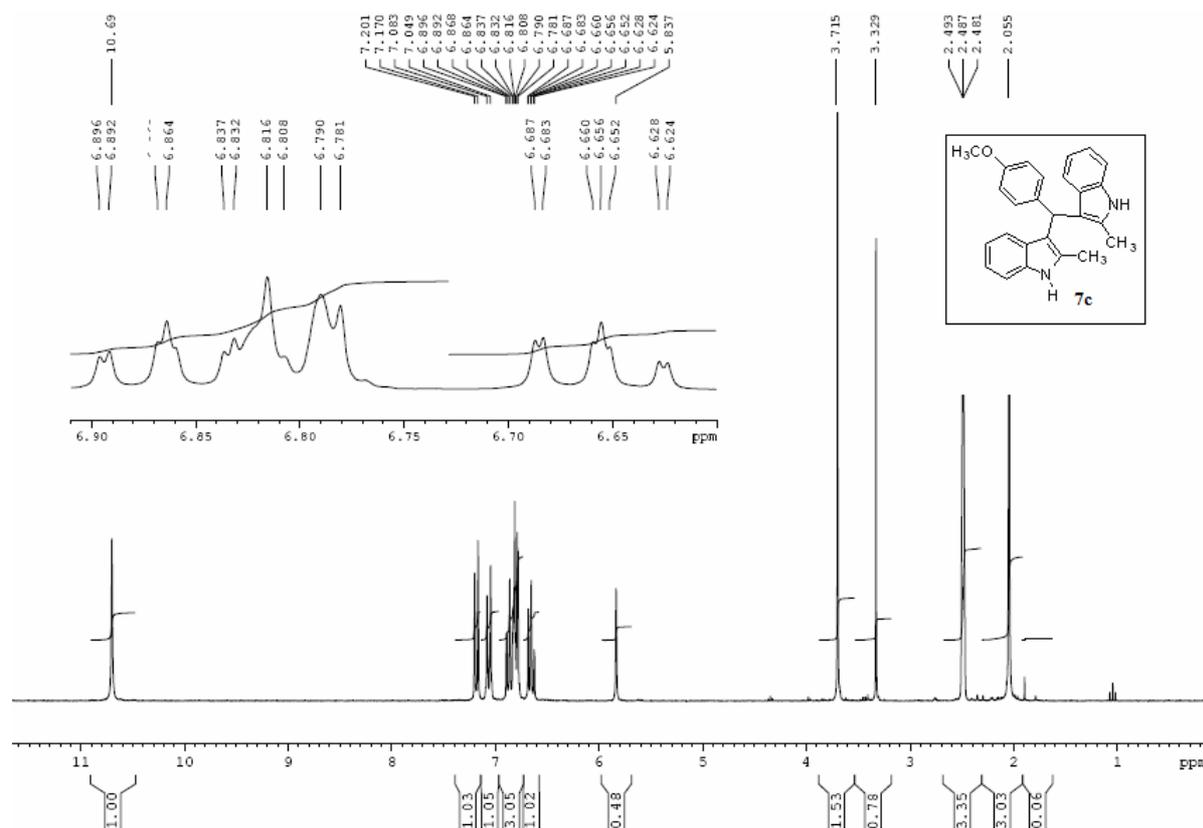
Spectre de RMN¹H (DMSOd₆) δppm = Ce spectre ne nous permet pas d'attribuer correctement les différents signaux à cause du problème de solubilité.

IR (cm⁻¹) = 3477(O-H); 3392(N-H); 3049(C-H); 1610; 1556;1456; 747.

3-((4-methoxyphenyl)(2-methyl-1H-indol-3-yl)methyl)-2-methyl-1H-indole (**7c**)

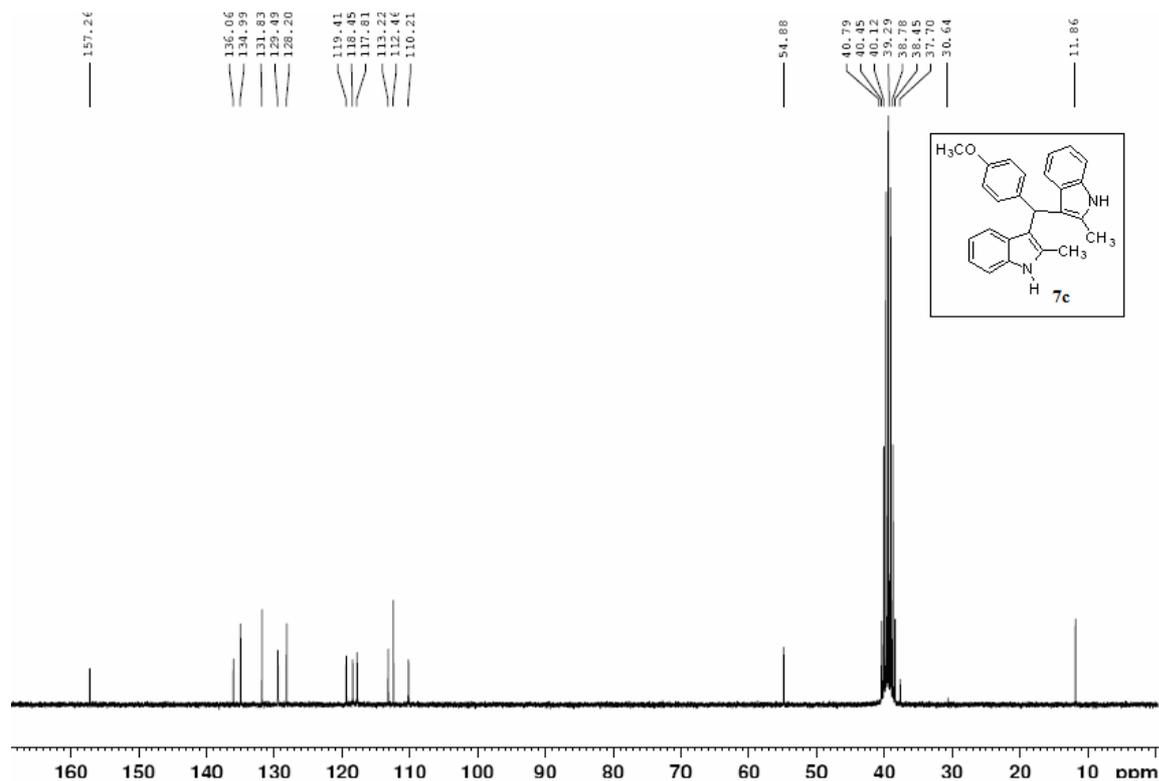


- $C_{26}H_{24}N_2O$
- Masse exacte = 380,19
- Aspect = poudre rouge
- Tf = 192°C (MeOH/Et₂O)
- Rf(CH₂Cl₂) = 0.61



Spectre RMN¹H du composé 7c

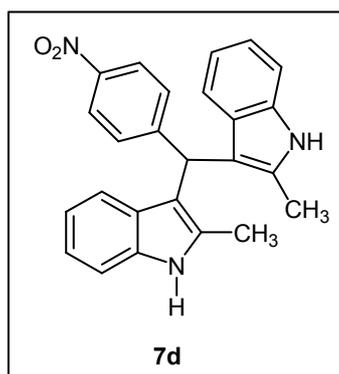
Spectre de RMN¹H(DMSOd₆) δppm = 10.69 (s,2H,NH);7.20-7.17 (d,2H, J = 7.75Hz) ; 7.08-7.04 (d, 2H, J=8.5Hz); 6.89; 6.62 (m, 8H) ; 5.83 (s,1H,CH);3.71(s,3H, OMe); 2.05 (s,6H, Me_{indole})



Spectre RMN¹³C du composé **7c**

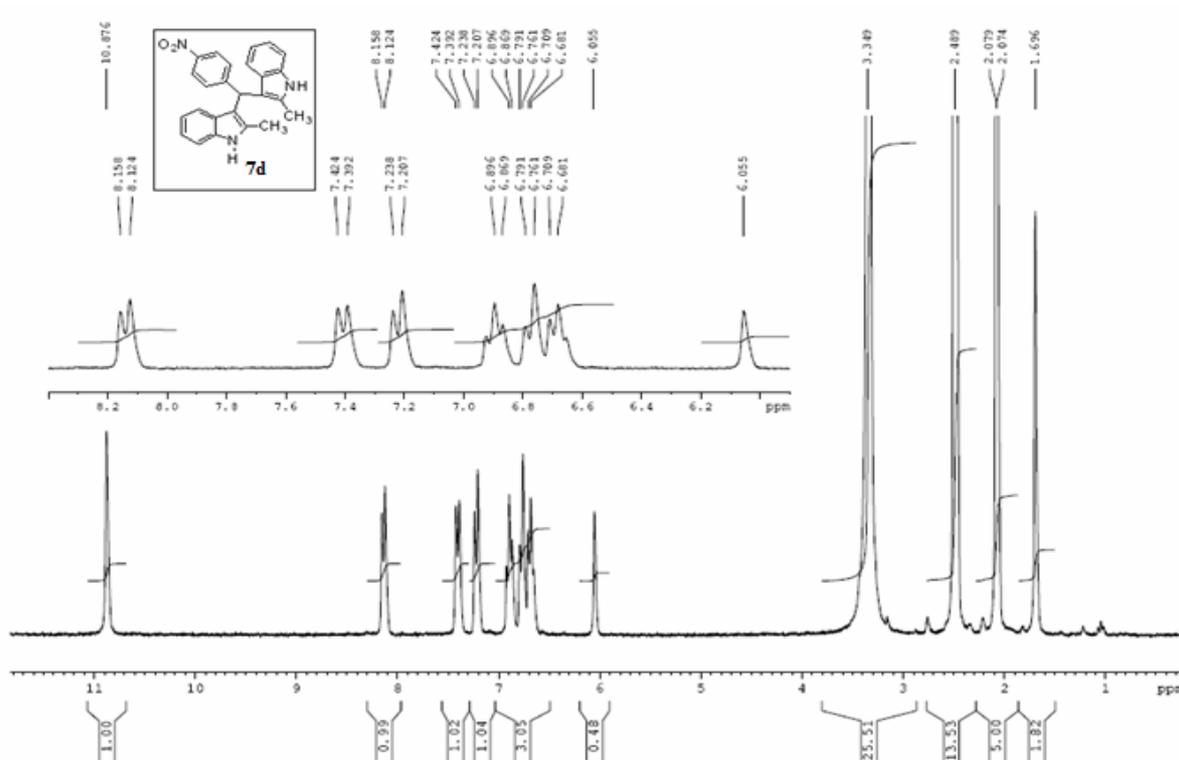
Spectre de RMN ¹³ C(DMSOd6) δppm = 157.26 ; 136.06 ; 134.99 ; 131.83 ; 129.4 ; 128.20 ; 119.41 ; 118.45 ; 117.81 ; 113.22 ; 112.46 ; 110. 21 ; 54.88 ; 30.64 ; 11.86.

2-methyl-3-((2-methyl-1H-indol-3-yl)(4-nitrophenyl)methyl)-1H-indole (**7d**)



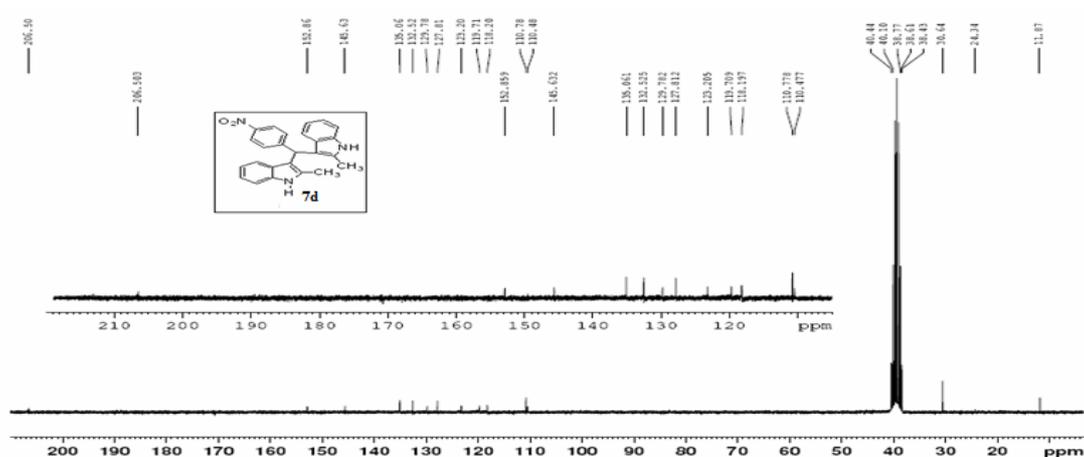
- **C₂₅H₂₁N₃O₂**
- **Masse exacte = 395.16**
- **Aspect = cristaux jaunes**
- **Tf = 225°C (EtOH)**

➤ $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.64$



Spectre RMN¹H du composé 7d

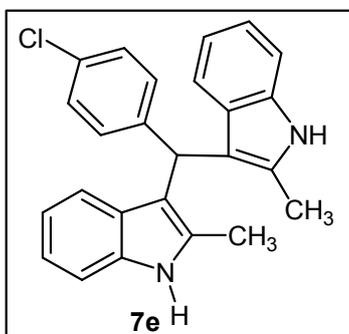
Spectre de RMN¹H(DMSO-d₆) δ ppm = 10.87 (s,2H,NH);8.15-8.12(d, 2H, J = 8.5Hz); 7.42- 7.39 (d,2H, J = 8Hz); 7.23- 7.20(d,2H, J= 7.75Hz); 6.89-6.86 (t, 2H, J = 6.75Hz) ; 6.79-6.76 (d, 2H, J = 7.5Hz) ; 6.70 (6. 68(t, 2H, J = 7Hz) ; 6.05(s,1H,CH); 2.07 (s, 6H,Me-indole).



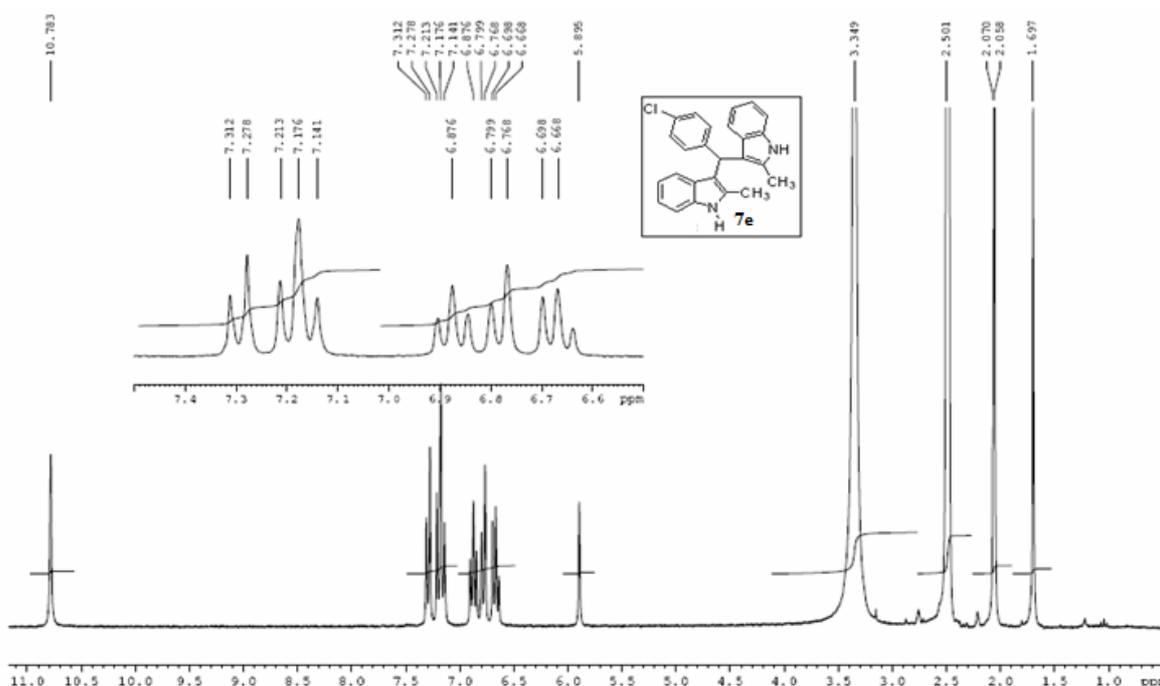
Spectre RMN¹³ C du composé 7d

Spectre de RMN ^{13}C (DMSO d_6) δ ppm = 152.86 ; 145.63 ; 135.06 ; 132.52 ; 129.78 ; 127.81 ; 123.2. ; 119.71 ; 118.20 ; 110.78 ; 30.64 ; 11.87.

3-((4-chlorophenyl)(2-methyl-1H-indol-3-yl)methyl)-2-methyl-1H-indole (**7e**)

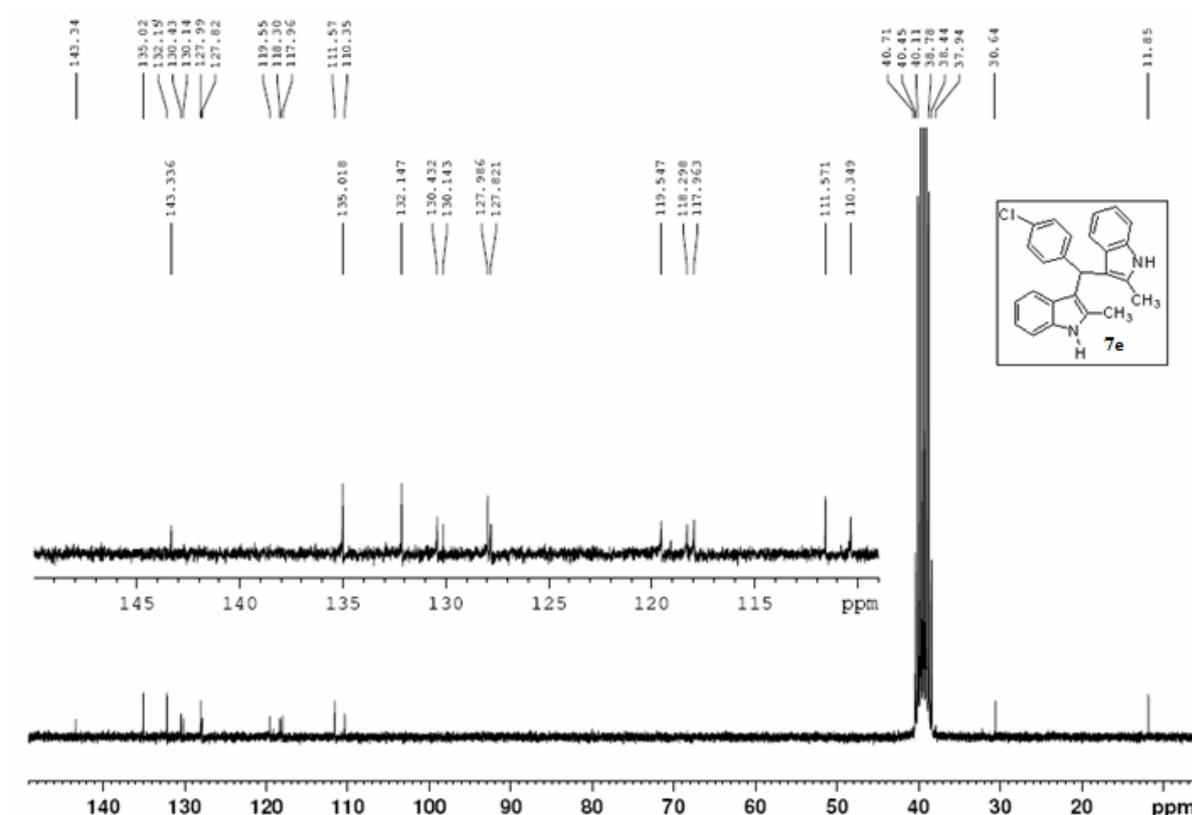


- $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{ClN}_2$
- Masse exacte = 384.14
- Aspect = cristaux rose clairs
- Tf = 206°C (MeOH).
- Rf(CH $_2$ Cl $_2$) = 0.44.



Spectre RMN ^1H du composé **7e**

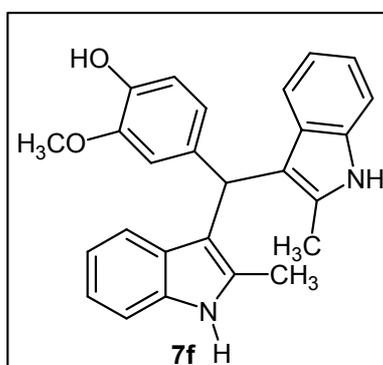
Spectre de RMN¹H(DMSOd6) δ ppm = 10.78 (s,2H,NH);7.31- 7.27(d, 2H, J = 8.5Hz); 7.21-7.14(t, 2H, J =8.75Hz, 4H) ; 6.87(t, 2H) ; 6.79-6.70(d,2H, J =7.75Hz) ; 6.69-6.66(d, 2H, J =7.5Hz); 5.89(s, 1H) ; 2.07(s, 6H).



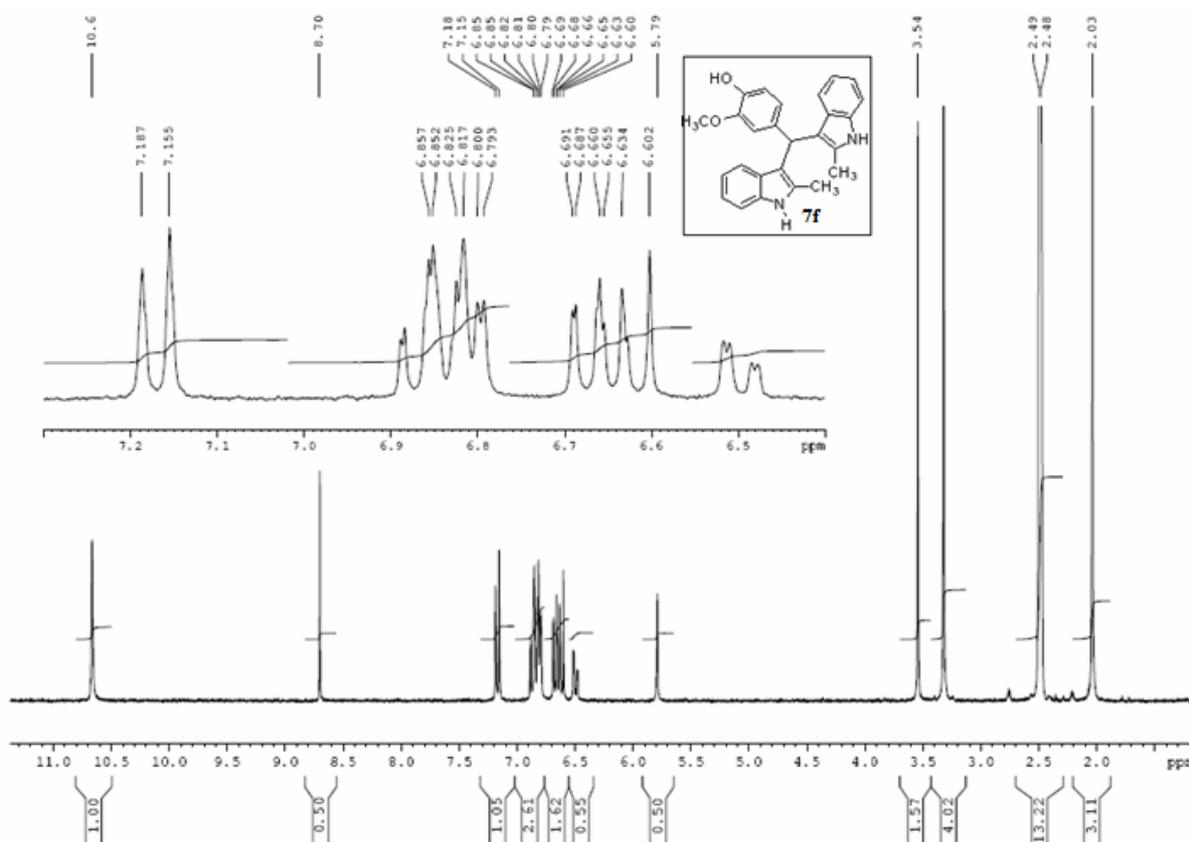
Spectre RMN¹³ C du composé 7e

Spectre de RMN¹³ C(DMSOd6) δ ppm = 143.34 ; 135.02 ; 132.15 ; 130.43 ; 130.14 ; 127.99 ; 119.55 ; 118.30 ; 117.96 ; 111.57 ; 110.35 ; 30.64 ;11.85.

4-(bis(2-methyl-1H-indol-3-yl)methyl)-2-methoxyphenol (**7f**)



- $C_{26}H_{24}N_2O_2$
- Masse exacte = 396.18
- Aspect = cristaux rose
- Tf = 230°C (EtOH/Et₂O).
- Rf(CH₂Cl₂) = 0.57

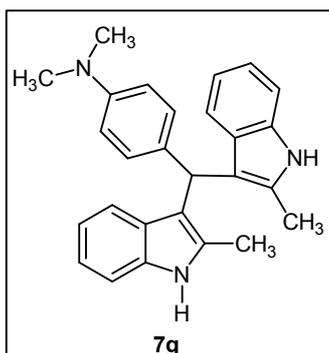


Spectre RMN¹H du composé 7f

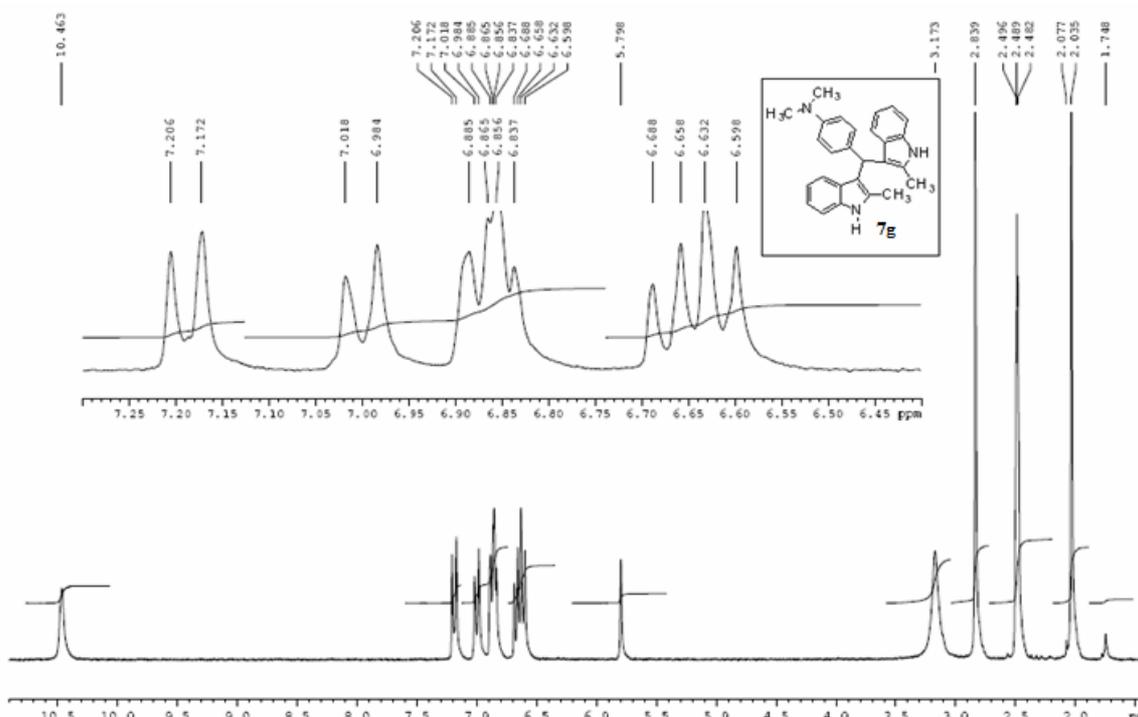
Spectre de RMN¹H(DMSOd₆) δppm = 10.66(s,2H,NH);8.703(s,1H,OH);7.18- 6.60 (m, 11H); 5.79 (s, 1H, CH) ; 3.54(s, 3H, OMe);2.036 (s,6H,Me_{indole})

IR (cm⁻¹) = 3551(O-H); 3381(N-H); 3053(C-H); 1612;1508; 1460; 748 (=C-H)

4- (bis(2-methyl-1H-indol-3-yl)methyl)-N,N-dimethylbenzenamine(7g)

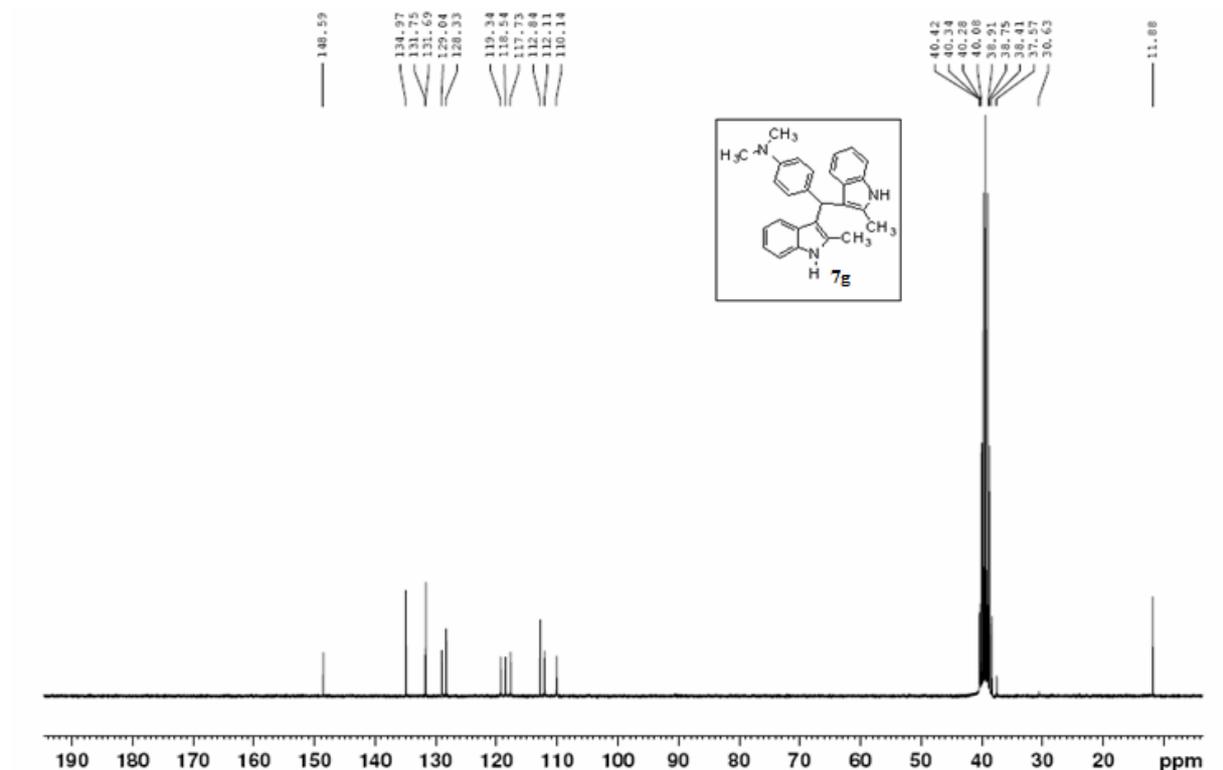


- $C_{27}H_{27}N_3$
- Masse exacte = 393.22
- Aspect = cristaux rose
- Tf = 262°C (MeOH).
- Rf(CH₂Cl₂) = 0.74



Spectre RMN¹H du composé 7g

Spectre de RMN¹H(DMSOd6) δ ppm = 10.46 (s,2H,NH);7.20-7.17 (d,2H,J=8.5Hz) ;7.01-6.98 (d,2H,J=8.5Hz);6.88-6.83 (t, 4H, J = 7.25Hz); 6.68- 6.65 (d, 2H, J = 7.5Hz); 6.63-6.59(d,2H, J = 8.5Hz) ;5.79 (s, 1H,CH);2.83 (s, 6H, NMe); 2.03 (s,6H,Me_{indole}).



Spectre RMN¹³C du composé 7g

Spectre de RMN¹³C (DMSOd6) δ ppm = 148.59 ; 134.97 ; 131.75 ; 131.69 ;129.04 ; 128.04 ; 128.33 ; 118 .54 ;117.73 ; 112.84 ; 112.11 ; 110.14 ; 30.63 ; 11.83.

3-8- Détermination structurale

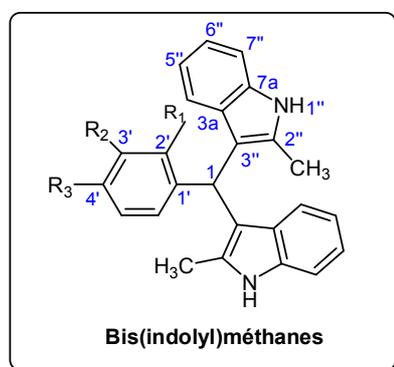


Figure 3

CHAPITRE III. Synthèse des Bis (Indolyl) Méthanes (BIM) sur support solide

Nous avons regroupé les principaux déplacements chimiques des Bis(indolyl)méthanes **7(a-g)** sous forme de tableaux (5 et 6) .

Tableau 5 : Caractérisations spectroscopiques RMN¹H des Bis(indolyl) **7**

Composés δ ppm	Me ₂ ''	NH ₁ ''	CH ₁	R ₁	R ₂	R ₃
7a	1.82	9.64	5.65	-	-	-
7b	(a)	8.29	(a)	-	10.65	
7c	2.05	10.69	5.83	-	-	3.71
7d	2.07	10.87	6.05	-	-	-
7e	2.07	10.78	5.89	-	-	-
7f	2.03	10.66	5.79	-	3.54	8.07
7g	2.03	10.46	5.79	-	-	2.83

(a) : Le signal n'apparaît pas, car produit très peu soluble dans le (DMSO-d₆)

Tableau 6 : Caractérisation spectroscopiques RMN¹³C des Bis (indolyl) **7**

Composés δ ppm	Me ₂ ''	C ₃ ''	C ₁	C ₂ ''
7a ^(b)	-	-	-	
7b ^(b)	-	-	-	
7c	11.86		30.64	
7d	11.87		30.64	
7e	11.85		30.64	
7f ^(b)	-			
7g	11.83		30.63	

(b) : Les spectres n'ont pas été réalisés à cause du problème de solubilité dans le (DMSO-d₆)

Les structures des Bis (indolyl) méthanes ont été identifiés grâce aux données spectrales IR, RMN¹H et RMN¹³C

3-9-Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres des composés sont caractérisés :

- Par une bande large et intense située entre **3381** et **3396cm⁻¹** correspondant à la fréquence de vibration de la fonction amine N-H.
- Par une série de bandes de formation de la liaison C=C-H se situant dans l’empreinte digitale du spectre IR, entre **1610** et **747cm⁻¹**, attribuable aux noyaux benzéniques.

La fréquence de vibration de la liaison C-H des aromatiques se trouve vers **3053-3049 cm⁻¹**.

3-10-Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN¹H)

Les spectres de RMN¹H des Bis (indolyl)méthanes pris dans du DMSO deutérié, montrent en particulier un signal relatif au proton porté par le carbone 1, et qui est situé entre **5.65** et **6.05ppm**, mettant en évidence la disparition du proton éthylénique H₃ du noyau indolique.

Les spectres RMN¹H de ces composés possèdent en plus un singulet compris entre **1.82** et **2.07ppm**, intégrant 6 protons du groupe méthyle du noyau indolique, ainsi qu’un massif vers **6-8ppm**, correspondant aux protons aromatiques, mettant en évidence la formation du bis (indolyl)méthanes.

Tous les composés présentent un signal caractéristique du proton porté par l’azote du noyau indolique et se situent entre **8.29-10.87ppm**.

Tous les autres groupements (OH, OMe, NMe₂) sont caractérisés par leurs signaux respectifs aussi bien en RMN du proton qu’en RMN de carbone 13 pour OMe et NMe₂.

3-11-Résonance magnétique nucléaire du proton RMN¹³ C

Les spectres RMN¹³C des composés mettent en évidence, en particulier, un signal vers **30.6ppm** attribuable au carbone C₁ du méthane, un signal vers **11.8ppm** caractéristique aux carbones des groupes méthyles du noyau indolique.

Nous n’avons pas tenté l’attribution des carbones de tous les noyaux aromatiques.

4- Etudes comparatives des caractères spectroscopiques des Bis (indolyl) méthanes

Nous avons regroupé nos résultats sous forme d'intervalles dans le tableau 7 et 8, nous les avons comparés avec ceux de la littérature. Nos résultats sont conformes avec ceux de la littérature, comme le témoignent les tableaux 7 et 8.

4-1- En RMN¹H**Tableau 7**

δ ppm	Me₂''	NH	CH
Nos résultats	1.82-2.07	8.29-10.78	5.65-5.89
Référence [123]	1.85	9.65	5.64
Référence [124] ^c	-	8.05	5.87

4-2- En RMN¹³C**Tableau 8**

δ ppm	Me₂''	C₁	C₂''	C₃''
Nos résultats	11.83-11.87	30.63-30.64	131.15-131.83	110.14-110.48
Référence [97]	12.1	38.1	131.9	110.1
Référence [98] ^(c)	-	39.38	-	110.6

(c) : Résultats concernant l'indole

Conclusion

Ce travail concerne la synthèse des Bis (indolyl) méthanes utilisant deux méthodes non conventionnelles respectueuses de l'environnement (MO et US) sur support solide la bentonite de Maghnia.

L'aptitude des Bis (indolyl) méthanes à former des complexes colorés absorbants dans le visible avec des cations métalliques fait d'eux des candidats prometteurs pour la fabrication des cellules solaires.

Références Bibliographiques

- [1]. a) Ruiz, F. H.; Gonzalez, Y.; Bodini, M.; Opazo, C.; *Inestrosa, N. C.J. Neurochem.* **1999**, 73, 1288.
b) Maynard, C. J.; Bush, A. I.; Masters, C. L.; Cappai, R.; Li, Q.-X. *Int. J. Exp. Pathol.* **2005**, 86, 147.
- [2]. Czarnik, A.W.; *American Chemical Society, Washington, DC.* **1993**, 358.
- [3]. Lakowicz, J.R.; *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Plenum, New York.* **1994**, 4.
- [4]. Valeur, B.; Bardez, E.; *Chem.* **1995**, 31, 216.
- [5]. Fabbrizzi, L.; Poggi, A.; *Chem.* **1995**, 24, 197.
- [6]. Desvergne, J.-P.; Czarnik, A.W.; *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition, NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht.* **1997**.
- [7]. de Silva, A.P.; Gunaratne, H.Q.N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A.J.M.; McCoy, C.P.; Rademacher, J.T.; Rice, T.E.; *Chem.* **1997**, 97, 1515.
- [8]. Malina, P.; *Chem. Lett.* **2004**, 3, 288.
- [9]. Shao, S.; Ravinder, K.; Reddy, V.L.N.; *Synth. Commun.* **2003**, 33, 3687.
- [10]. Gul, W.; Hamann, M.T.; *Life Sciences*, **2005**, 78, 442.
- [11]. Sundberg, R. J.; *The Chemistry of Indoles. New York.* **1996**.
- [12]. Sundberg, R. J.; *The Chemistry of Indoles. New York.* **1970**.
- [13]. Jiang, B.; Yang, C.G.; Wang, J. J.; *Org. Chem.* **2001**, 66, 4865.
- [14]. Zhang and H. C. al.; *Chem. Lett.* **2007**, 17, 2863.
- [15]. Andreani, A.; *Med. J.; Chem.* **2008**, 51, 4563.
- [16]. Slater, M.J.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, 19, 587.
- [17]. Karah, N.; *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, 15, 5888.
- [18]. Dekker, W.H.; Selling, H.A.; Overeem, J.C.; Agric. J.; *Food Chem.* **1975**, 23, 785.
- [19]. (a) Ramirez, A.; Garcia-Rubio, S.; *Curr. Med. Chem.* **2003**, 10, 1891; (b) Sundberg, R.J.; *The Chemistry of Indoles. Academic, New York.* **1996**; (c) Sirisoma, N.; Pervin, A.; Drewe, J.; Tseng, B.; Cai, S.X.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, 19, 2710.
- [20]. (a) J. E. Sexton, *Indoles (The Chemistry of Heterocyclic Compounds V. 25)*. Wiley: New York, (1983); (b) Z Wang, M.; Wong, M. K., *Chem. Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8353; (c) Somei, M.; Yamada, F.; *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 73; (d) Bandini, M.; Melloni, A., Tommasi, S. Umani-Ronchi, A. *Synlett.* **2005**, 119.

- [21]. (a) Bandini, M.; Eichholzer, A.; *Chem.Int.* **2009**,48, 9608; (b) Joucla, L. ; Djakovitch, L.; *Adv.Synth. Catal.* **2009**,351, 673; (c) Patil, S.; Patil, R. ; *Curr. Org. Synth.* **2007**,4,201;(d) Bandini, M. ; Eichholzer, A. ; Umani-Ronchi, A.; *Org. Chem.***2007**, 4, 115.
- [22]. (a) Humphrey, G.R. ; Kuethe, J.T.; *Recent uses of palladium chemistry in indole synthesis Chem. Rev.* **2006**, 106, 2875; (b) Patil, S. ; Buolamwini, J.K.; *Recent uses of palladium chemistry in indole synthesis, Curr. Org. Synth.* **2006**, 34, 77; (c) Cacchi, S.; Fabrizi, G.; *Synthesis and functionalization of indoles through palladium-catalyzed reactions, Chem. Rev.* **2005**, 105, 2873.
- [23]. (a) Ishikura, M. ; Yamada, K. ; *Simple indole alkaloids monoterpenoid unit, Nat. Prod.* **2009**, 26, 803; (b) Higuchi, K.; Kawasaki, T.; *Simple indole alkaloids and those with a nonrearranged monoterpenoid unit, Nat. Prod.* **2007**, 24, 843; (c) Kawasaki, T.; Higuchi,K.; *Simple indole alkaloids and those with a nonrearranged monoterpenoid unit, Nat. Prod.* **2005**, 22, 761.
- [24]. Lo, K.W.; Tsang, K.H.K.; Hui, W.K.; Zhu, N. ; *Chem. Commun.* **2003**, 2704.
- [25]. Plimmer, J.R.; Gammon, D.W.; Ragsdale, N.N.; *Encyclopedia of Argochemicals. New York.* **2003**, 3.
- [26]. Sndberg, R.J.; *The Chemistry of Indoles. Academic Press, New York.* **1970**.
- [27]. Osawa, T. ; Namiki, M.; *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4719.
- [28]. Frost J. M. and al .; *Chem.* **2008**, 51,1904.
- [29]. Pirrung M. C. and al.; *Comb. Chem.* **2007**, 9, 844.
- [30]. Kam T. S. and al; *Prod.* **1995**, 58, 1254.
- [31]. (a) Chakrabarty,M.; Basak,R.; Harigaya, Y.; *Heterocycles.* 2001, 55, 2431; (b) Hong, C.; Firestone, G. L.; Bjeldanes, L. F.; *Biochem. Pharmacol.* **2002**, 63, 1085.
- [32]. Benabadji, S. H.; Wen, R.; Zheng, J.; Dong, X.; Yuan, S. ; *Acta Pharmacol.Sin.* **2004**, 25, 666.
- [34]. Azizi, N.; Torkian, L.; Saidi , M. R.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2007**, 275, 109.
- [35]. (a) Silveira, C. C.; Mendes, ; Líbero, F. M. ; Lenardão, E. J.; *Perin. Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 6060; (b) Seyedi, N.; Saidi, K. ; Khabazzadeh, H.; *Synth. Commun.* **2009**, 39, 1864; (c) Liao, B. S. ; Chen, J. T. ; Liu. S. T.; *Synthesis.* **2007**, 3125; (d) Deb, M. L.; Bhuyan, P. J.; *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 1441; (e) Chakrabarty, M.; Mukherji, A.; Karmakar, S.; Arima, S.; Harigaya. Y.; *Heterocycles.* **2006**, 68, 331; (f) Nair, V.; Vidya, N.; Abhilash, K. G.;

Tetrahedron Lett. 2006, 47, 2871; (g) Gibbs, T. J. K.; Tomkinson. N. C. O.; *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 4043.

[36]. Noland, W.E.; Venkiteswaren, M.R.; Richards, C.G.; *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4241.

[37]. Babu, G.; N. Sridhar, P.T. *Perumal, Synth. Commun.* **2000**, 30, 1609.

[38]. Chen, D.P. ; Yu, L.B.; Wang, P.G.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4467.

[39]. (a) Zolfigol, M.A. ; Salehi, P. ; Shiri, M. et al. *Catal. Commun.* **2007**, 8,173.; (b) Mi, X.L. ; Luo, S.Z. ; He, J.Q. et al. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4567.

[40]. (a) Praveen, C. ; Sagayaraj, Y.W. ; Perumal, P.T. ; *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 644.;(b) Yadav, J.S. ; Reddy, B.V.S. ; Murthy, V.S.R. et al. *Synthesis.* **2003**, 783.

[41]. Xie, M.H. ; Xie, F.D. ; Lin, G.F. et al. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1213.

[42]. (a) Yadav, J.S.; Reddy, B.V.S.; Murthy, Ch.V.S.R.; Mahesh Kumar, G.; Madan, Ch.; *Synthesis.* **2001**, 783 ; (b) Nagrajan, R. ; Perumal,P.T.; *Chem. Lett.* **2004**, 3, 288;

(c) Ramesh, C.; Banerjee, J. ; Pal, R.; Das, B. ; *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345 ; (d). Zhang, Z.-H.; Yin, L.; Wang ,Y.M.; *Synthesis.* **2005**, 1949.

[43] (a) Kamal, A. ; Qureshi. A.; *Tetrahedron.* **1963**,19, 513; (b) Pankajkumar, R.S.; Devendrapratap, U.S.; Shriniwas, D.S.; *Synth.Commun.* **2005**, 35, 2133.

[44] Sharma, G.V.M. ; Reddy, J.J. ; Lakshmi, P.S. et al. *Tetrahedron Lett.* 2004,45, 7729.

[45]. J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, Ch. V.S.R. Murthy, G. Mahesh Kumar,Ch. Madan, *Synthesis*, **2001**,783.

[46]. D. Chen, L. Yu, P.G. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4467.

[47]. (a) G.H. Posner, D.Z. Rogers, C.M. Kinzing, et al. *Tetrahedron Lett.* **1975**,16, 3597;(b) G.H. Posner, A.W. Runquist, *Tetrahedron Lett.***1975**,16, 3601;(c) G.H. Posner, R.B. Perfetti, A.W. Runquist, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 17, 3499;(d) G.H. Posner, M.J. Chapdelaine, *Tetrahedron Lett.* **1977**,18, 3227.

[48]. A.V. Reddy, K. Ravinder, V.L.N. Reddy, T.V. Goud, V. Ravikant, Y. Venkateswarlu, *Synth. Commun.***2003**, 33, 3687.

[49]. Abolfazl Olyaei , Bahareh Shams , Mahdieh Sadeghpour , Fatemeh Gesmati , Zeinab Razaziane .; *Tetrahedron Letters* , 2010, 51, 6086.

[50]. (a) C.J. Li, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3095; (b) J.T. Li, M.X. Sun. ; *J. Chem*, **2009**, 62, 353.

[51]. (a) M.L. Deb, P.J. Bhuyan.; *Tetrahedron Lett.*; **2006**, 47, 1441;(b) N. Azizi, L. Torkian, M.R. Saidi.; *Chem.* **2007**, 275, 109; (c) M.A. Zolfigol, P. Salehi, M. Shiri, Z. Tanbakouchian,

Catal. Commun. **2007**,8, 173 ;(d) R. Ghorbani-Vaghei, H. Veisi, H. Keypour, A.A. Dehghani-Firouzabadi.; *Mol. Divers.* **2010**,14, 87; (e) N.D. Kokare, J.N. Sangshetti, D.B. Shinde, *Chin. Chem. Lett.*; **2008**, 19, 1186; (f) S. Sobhani, E. Safaei, A.R. Hasaninejad, S. Rezazadeh; *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3027.

[52]. Sara Sobhani , Elham Safaei , Ali-Reza Hasaninejad , Soodabeh Rezazadeh.;

Journal of Organometallic Chemistry. **2009**, 694, 3027.

[53]. Yong Lei Yang , Ning Ning Wan , Wen Ping Wang , Zheng Feng Xie , Ji De Wang .; *Chemical letters.* **2011**.

[54]. Vinod Kamble , T.;Kailash Kadam, R.; Neeta Joshi, S.; Dnyanoba Muley, B.; *Catalysis Communications.* **2007**,8, 498.

[56]. S.Ratnadeep Joshi, G. Priyanka Mandhane, D. Santosh Diwakar, H . *Synth. Chem* , **2010**,17, 298.

[57]. Dragma, A.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, 18, 520.

[58]. Chapon, Z.W.; Dragma, A.; *Tetrahedron Lett.* 1995, 964.

[59]. Amat, M.; Hadida, S.; Pshenichnyi, G. Bosch, J.; *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3158.

[60].T. S. Kam, In Alkaloids, *Chemical and Biological Perspectives.***1999**, 4,429.

[61]. (a) J.J. Michnovicz, H.L. Bradlow, Altered estrogen metabolism and excretion in humans following consumption of indole-3-carbinol. *Nutr. Cancer* ,16 (1991) 59;

[62].K. Sujatha, P.T. Perumal, D. Muralidharan, M. Rajendran, *Chem*, 48B(2009) 267

[63]. S.Tsujii, K. L. Rinehart, S. P.Gunasekera, Y. Kashman, S. S. Cross, M. S.Lui, Pomponi, S. A. M. C.Diaz.; *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5446.

[64]. S.Kohmoto, Y. Kashman, O.J. Mc Connell, J. Rinehart, A. Wright, F.J. Koehn, *Org. Chem.* **1988**, 53, 3116.

[65]. Morris , S.A.; Andersen, R.J. ; *Tetrahedron*, **1990**, 46, 715.

[66]. Sakemi, S.; Sun, H.H. ; *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4304.

[67]. L.M.Murray , T.K.Lim, J.N.A. Hooper, R.J. Capon.; *Aust. J. Chem*,**1995**, 48, 2053.

[68]. Bartik, K. and al.; *Can. J. Chem*, **1987**, 65, 2118.

[69]. Morris, S.A.; Andersen. R.J. ; *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 677.

[70]. J.Shin, Y.Seo, K.W.Cho , J.R. Rho, C.J. Sim.; *J. Nat. Prod.*; **1999**, 62, 647.

[71]. Su, J.-Y. ; Zhu, Y ; . Zengand L. ; al.; *J. Nat. Prod.* **1997**, 60, 1043.

[72]. Aguilar-Santos, G. J. ; *Chem. Soc.***1970**, 26, 842.

- [73]. Anjaneyulu, A. S. R.; S.Prakash, C. V. ; V.Mallavadhani, U.; *Phytochemistry* , **1991**, *30*, 3041.
- [74]. Salmoun, M. ; Devijver, C.; Braekman, J.C. ; van Soest. R. W. M.; *Netherlands*. **2002**
- [75]. Jee Jung, H.; Pramod Shinde, B.; Hong , J.; Liu, Y. ; Ja Sim, C.; *Biochemical Systematics and Ecology*. **2007**, *35*,48.
- [76].T. Osawa, M. Namiki, *Tetrahedron Lett*. **1983**, *24*, 4719.
- [77]. S.M. Ma, S.C. Yu, *Org. Lett*. **2005**, *7*, 5063.
- [78]. G. Babu, N. Sridhar, P.T. Perumal, *Synth. Commun*. **2000**, *30*, 1609
- [79]. A. Chatterjee, S. Manna, J. Benerji, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans*. **1980**, *55*, 553
- [80]. (a) A. Chatterjee, S. Manna, J.Benerji, C.Pascard, T.Prange, J. J. Shoolery, *Chem. Soc., Perkin Tran,1*(1980)553 ; (b) W. E.Noland, M. R.;Venkiteswaran, C.G. Richards, *J. Org. Chem*26,(1961) 4241.
- [81]. (a) G.Babu, N. Sridhar, P. T. Perumal, *Synth. Commun*, *30*, 2000, 1609. (b) Y. M.Wang, Z.Wen, X. M. Chen, D. M.Du, T.Matsuura, J. B. Meng, *J. Heterocycl. Chem*,1998, **3**, 313. (c) J. S. Yadav, B. V. S.Reddy, C. V. S. R. Mueth, G. M.Kumar, C. Madan, *Synthesis* (2001) 783.
- [82]. W.E. Noland, M.R. Venkiteswaren, C.G. Richards, *J. Org. Chem*, 26 (1961) 4241.
- [83]. X.M. He, S.H. Hu, K. Liu, et al. *Org. Lett*, **2006**, 8
- [84]. N.Seyedi, K. Saidi, H. Khabazzadeh.; *Synth. Commun*. **2009**, *39*, 1864.
- [85]. J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, G. Satheesh, et al. *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 2221.
- [86]. B.P. Bandgar, K.A. Shaikh, *Tetrahedron Lett*. **2003**, *44*, 1959.
- [87]. G.V.M. Sharma, J.J. Reddy, P.S. Lakshmi, et al. *Tetrahedron Lett*. **2004**, *45*, 7729.
- [88]. J. Azizian, F. teimouri, M.R. Mohammadizadeh, *Catal. Commun*. **2007**, *8*, 1117.
- [89]. N. Azizi, L. Torkian, M.R. Saidi.; *J. Mol. Catal. A: Chem*. **2007**, *275*, 109.
- [90]. M.A. Zolfigol, P. Salehi, M. Shiri, et al. *Catal. Commun*. **2007**, *8*, 173.
- [91]. S. Sato, T. Sato.; *Carbohydr. Res*. **2005**, *340*, 2251.
- [92]. M.H. Xie, F.D. Xie, G.F. Lin, et al. *Tetrahedron Lett*. **2010**, *51* 1213.

- [93]. Sandip Sadaphal, A. ; Amol Kategaonkar, H.; Vilas Labade, B.; Murlidhar Shingare, S.; *Synthesis of bis(indolyl)methanes using aluminium oxide (acidic) in dry media.Chinese Chemical Letters.* **2010**, *21*, 39.
- [94]. J. S.Yadav, B. V.Subba Reddy, B.Padmavani, M. K. Gupta.; *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7577.
- [95]. (a) C.J. Li.; *Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon-carbon bond formations: a decade update*.,*Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095; (b) J.T. Li, Sun, M.X.; *J. Chem.* **2009**, *62*, 353.
- [96]. Ch. J.Magesh, R. Nagarajan, M.Karthik, P. T. Perumal.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2004** 266,1.
- [97]. B. P.Bandgar, K. A. Shaikh. *Tetrahedron Lett.* **2003** *44*,1959.
- [98]. Sh.-J.Ji, S.-Y.Wang, Y.Zhang, T.-P. Loh.; *Tetrahedron.* **2004**,*60* 2051.
- [99]. M.Chakrabarty, N.Ghosh, R.Basak, Y. Harigaya.; *Tetrahedron Lett.* **2002**,*43*, 4075.
- [100]. C. Ramesh, J. Banerjee, R. Pal, B. Das.; *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 557.
- [101]. L.-P. Mo, Z.-C. Ma, Z.-H. Zhang0 ; *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 1997.,
- [102]. P.Harmann, D.U. Singh, S.D. Samant.; *Synth. Commun.* **1902**, *34*, 2133.
- [103]. M.L.Deb , P.J. Bhuyan.; *Tetrahedron Lett.* **2005**, *47*, 1441.
- [104]. M.Hosseini.; *Acta Chim. Slovenica.* **2007**, *54*, 354.
- [105].M.Belbachir. ; *Tetrahedron lett.* **2000**,*78*.

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons cherché à développer de nouveaux chromophores conjugués qui sont des colorants fortement absorbants, en vue de leurs applications potentielles pour la fabrication des cellules photovoltaïques.

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse des iminomérocyanines obtenus après plusieurs étapes à partir de la fonctionnalisation synthèse, l'aminothione **1**.

Les composés intermédiaires obtenus sont les imines thiazolinesthiones **3** et leurs sets et leurs sels thiazoliums **4**.

Nous avons constaté le phénomène des électrons π délocalisés, responsable de l'effet bathochrome, lorsqu'on passe de l'aminothiazoline thione **3** à iminomérocyanine **5**.

Les iminomérocyanines **5** ainsi que leurs précurseurs ont été caractérisés par IR, RMN¹H, ¹³C et UV-Vis.

Cette dernière technique a été utilisée afin de déterminer les propriétés optiques (λ_{\max} , coefficient d'extinction molaire ξ) ainsi que leur gap optique.

Les valeurs importantes des coefficients d'extinctions molaires des iminomérocyanines nous permettent d'être optimistes quant à l'avenir de ces molécules en tant que colorant photo sensibilisateur.

Dans la dernière partie, nous avons réussi à synthétiser et à caractériser les Bis (indolyl) méthanes, en utilisant des méthodes non conventionnelles respectueuses de l'environnement (MO et US) sur support solide, la bentonite de Maghnia en plus du chauffage classique au bain d'huile.

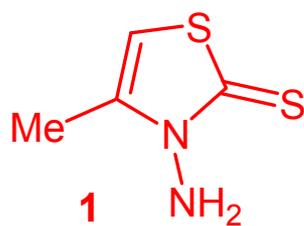
Tous ces composés ont été caractérisés par IR, RMN¹H et ¹³C.

Ces premiers résultats instituent une forte incitation à la poursuite de l'étude de ces chromophores par l'utilisation d'autres mesures, comme l'analyse gravimétrique (ATG) et voltamètre.

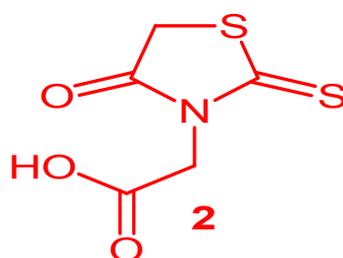
ANNEXE

Formulaire des produits

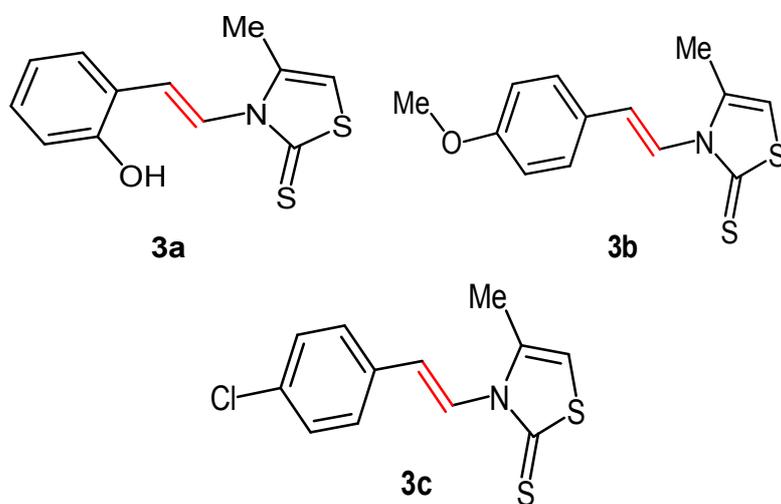
Aminothione (1)

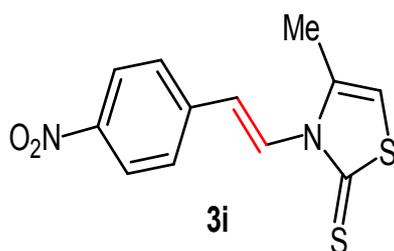
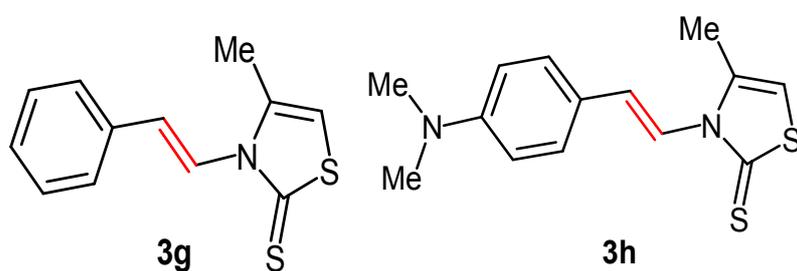
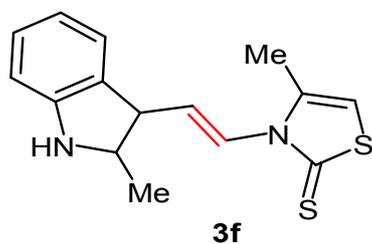
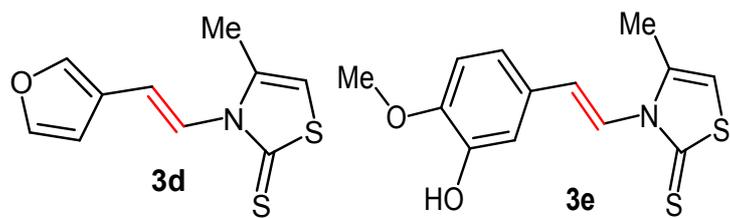


Rhodanine acétique (2)

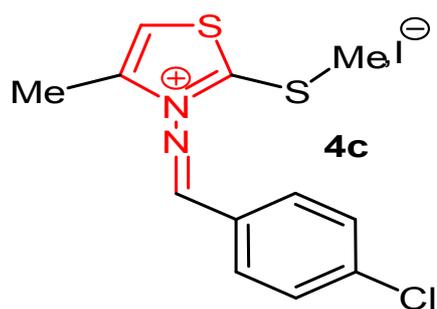
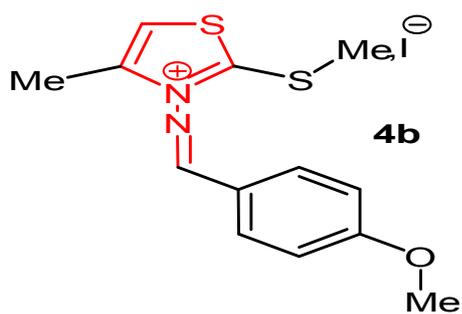
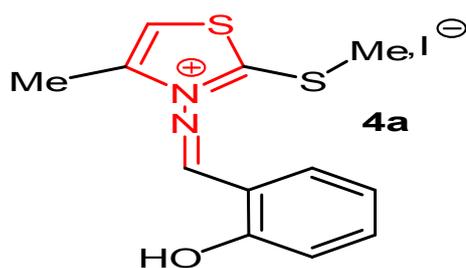


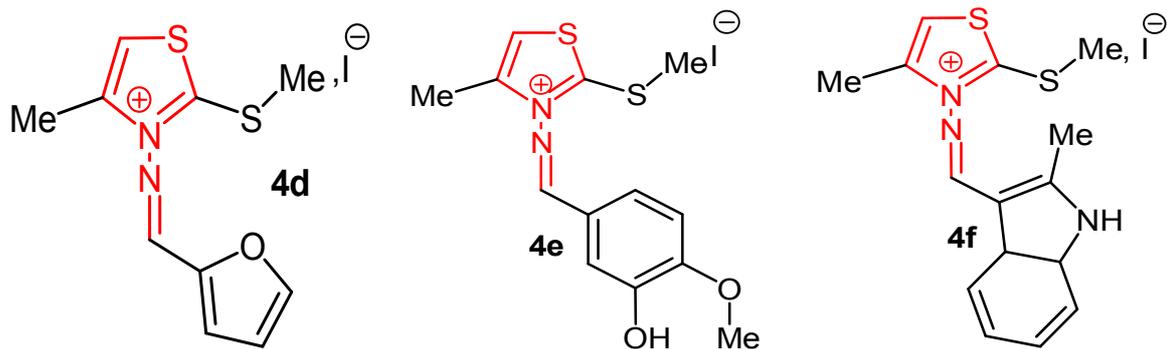
Iminothiazolines (3)



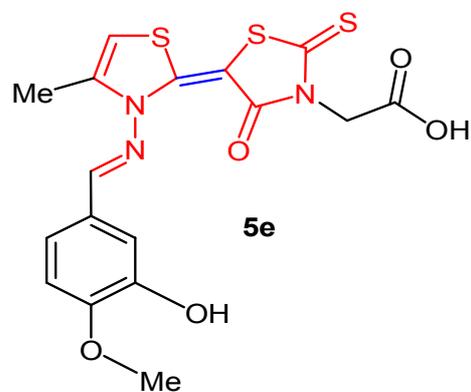
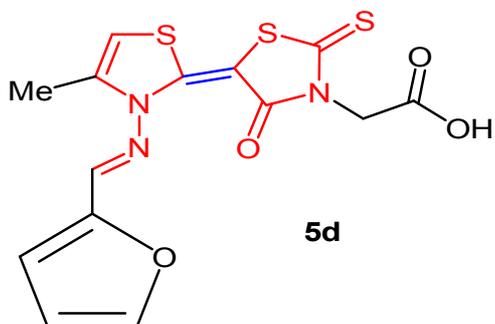
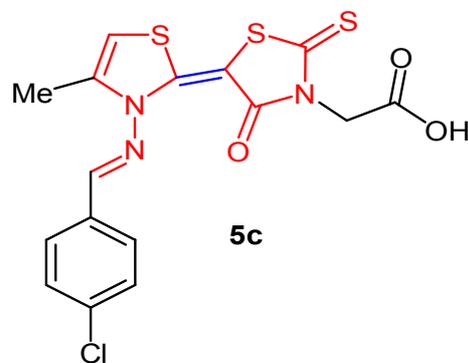
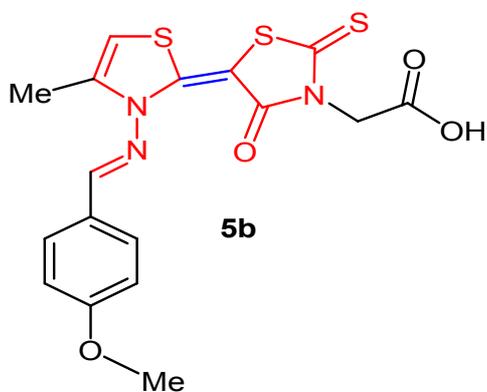
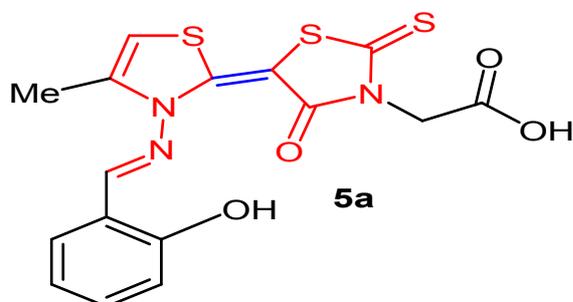


Sels iminothiazolines (4)

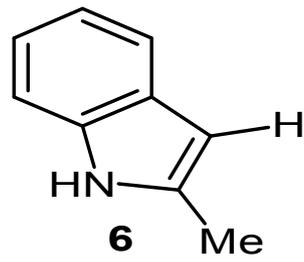




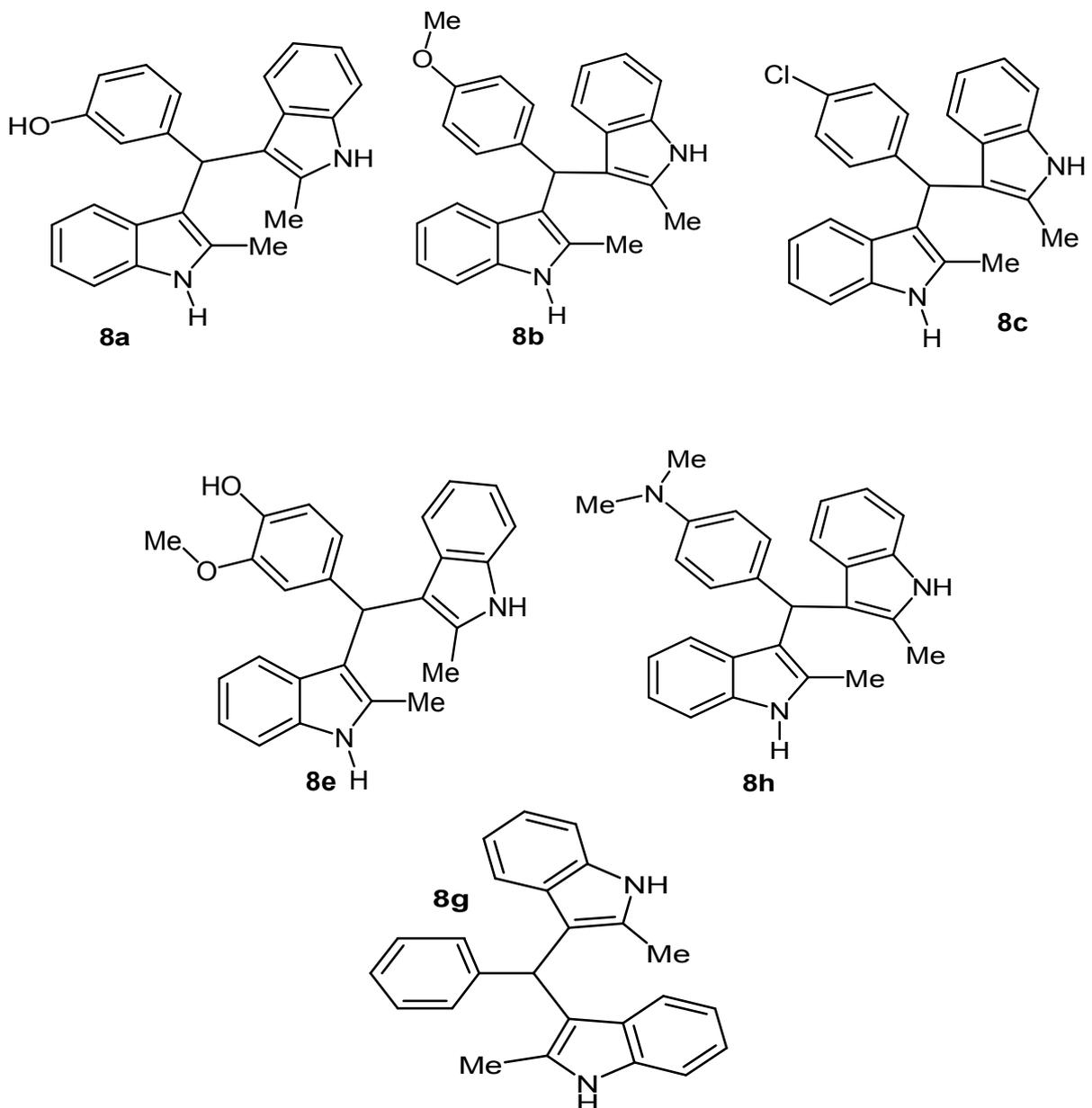
Iminomérocyanines (5)



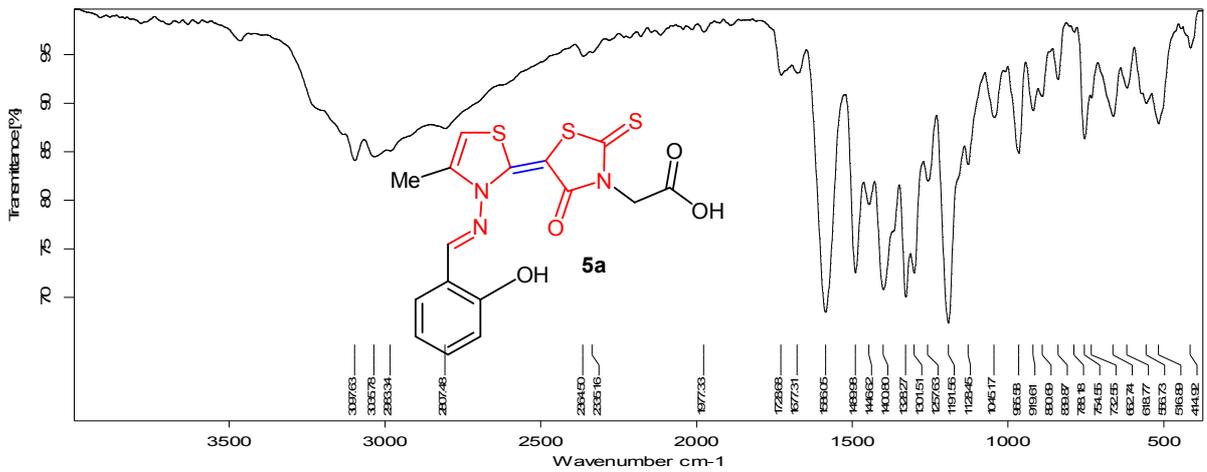
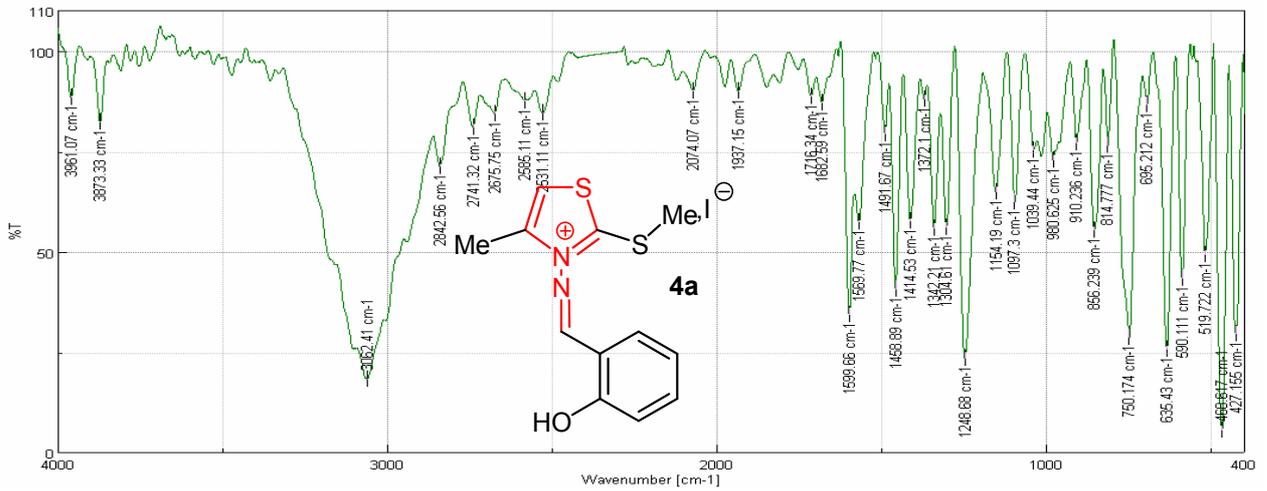
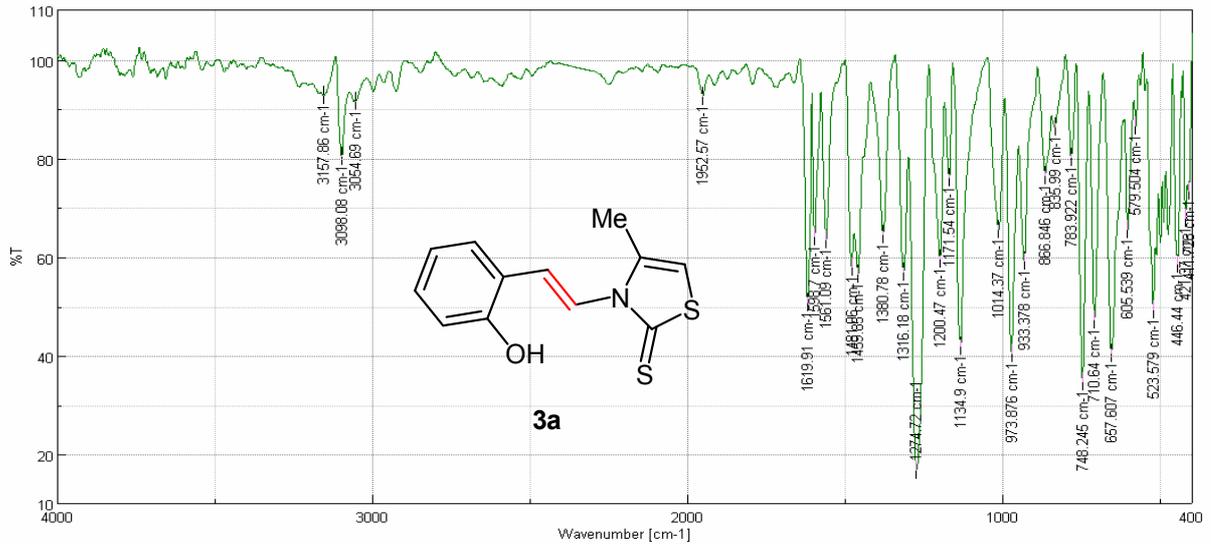
2- Méthyle indole (6)



Bis indolyl méthane(8)

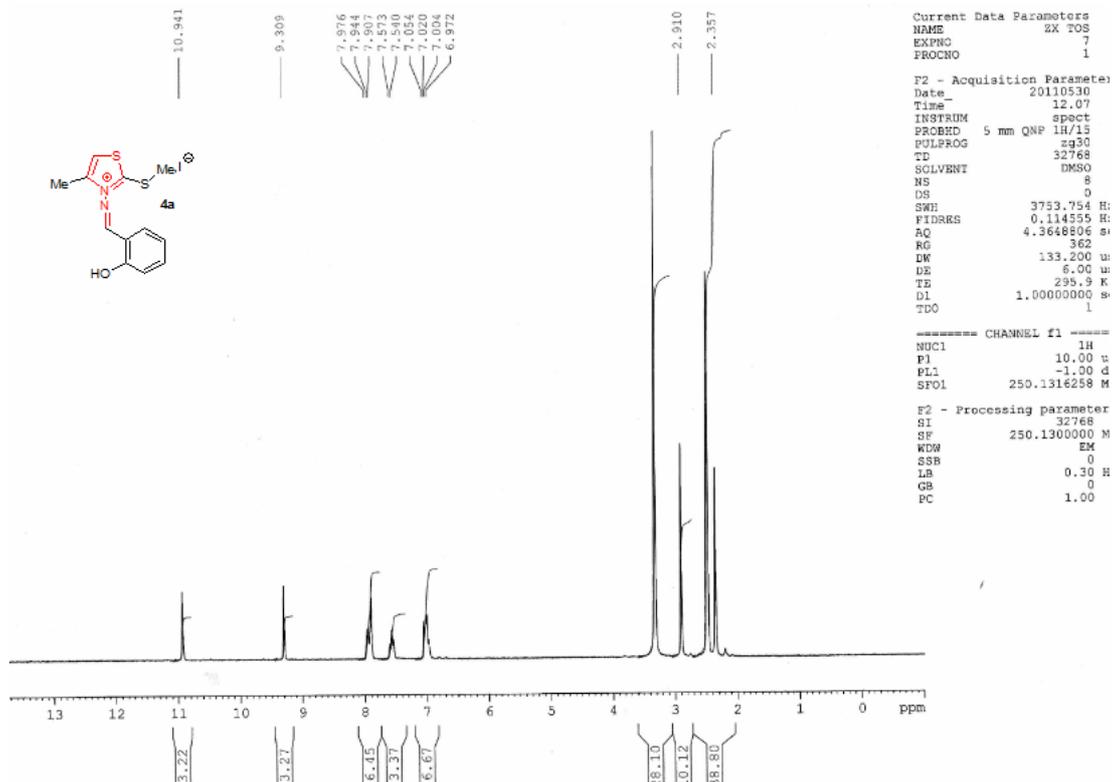
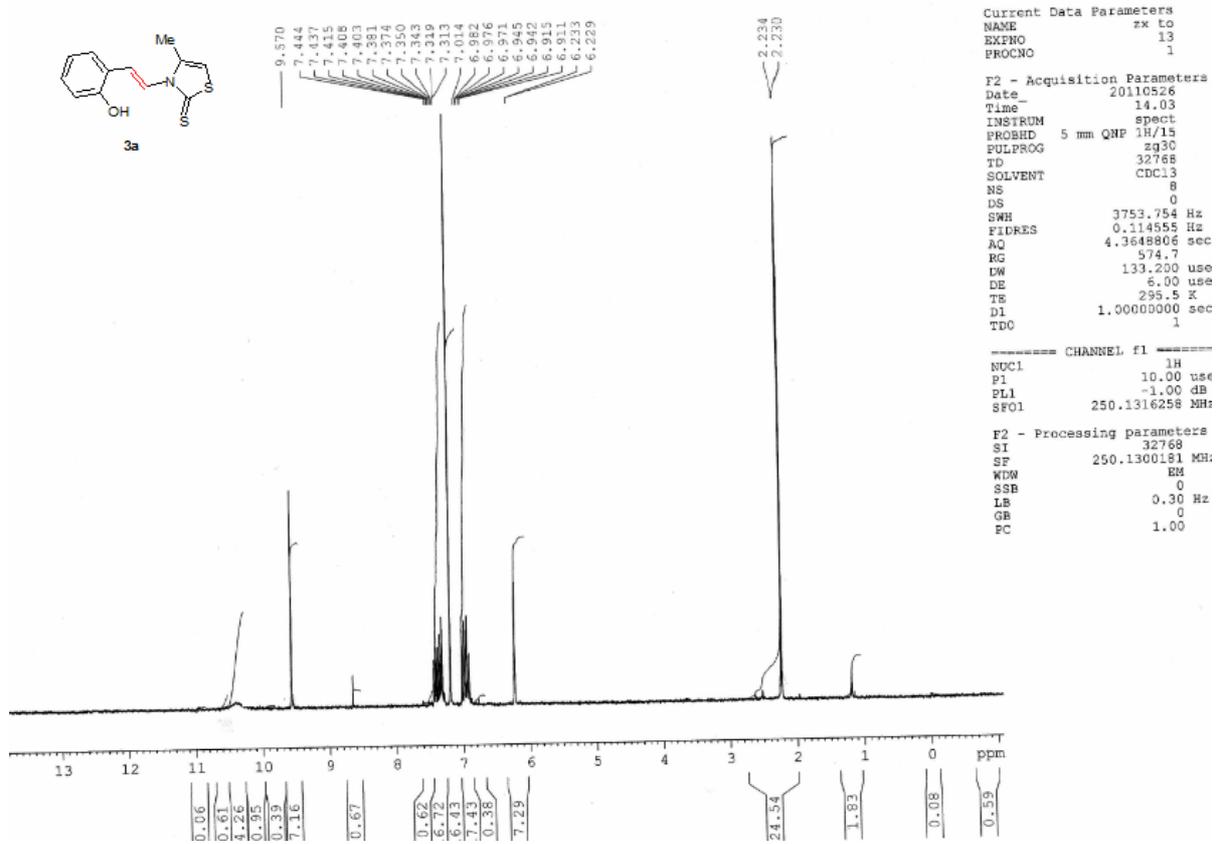


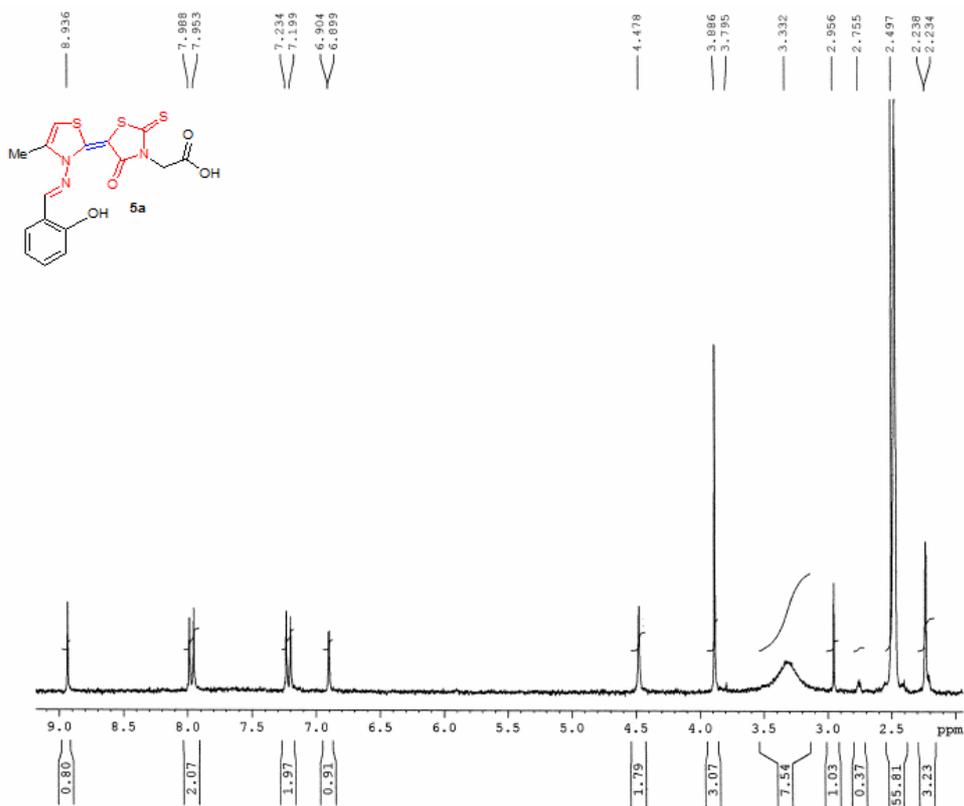
LES SPECTRES IR



C:\Program Files\OPUS_65\MEAS\O' R.0	O' R	ATR platinum Diamond 1 Refl	13/12/2011
--------------------------------------	------	-----------------------------	------------

LES SPECTRES RMN¹H et ¹³C



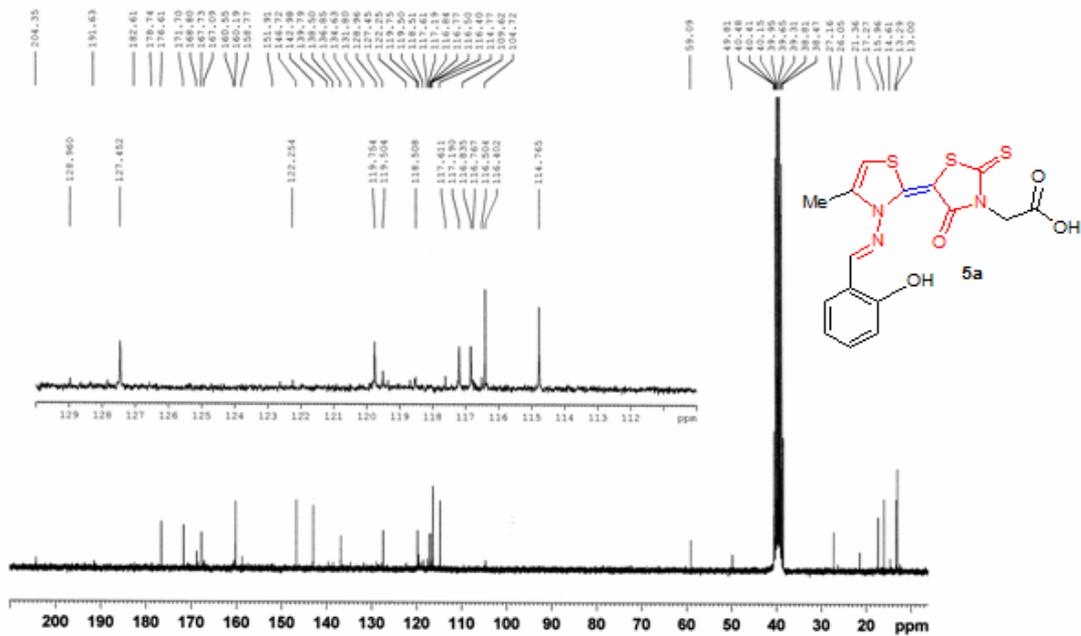


Current Data Parameters
 NAME KHALED T2Q
 EXPNO 6
 PROCNO 1

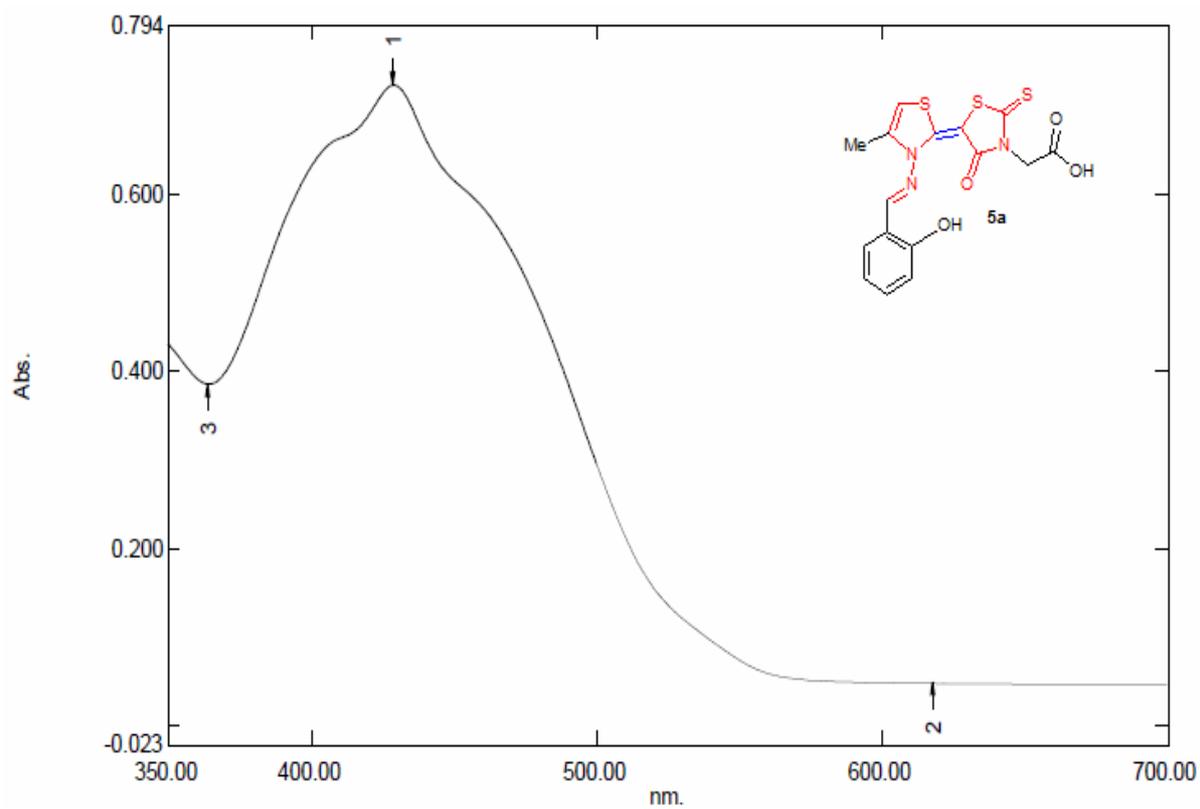
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20120607
 Time 13.53
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm QNP 1H/15
 PULPROG zg30
 TD 16000
 SOLVENT DMSO
 NS 8
 DS 0
 SWH 5165.289 Hz
 FIDRES 0.322831 Hz
 AQ 1.5489469 sec
 RG 812.7
 DW 96.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 296.6 K
 D1 1.00000000 sec
 TDO 1

----- CHANNEL f1 -----
 NUC1 1H
 P1 10.00 usec
 PL1 -1.00 dB
 SFO1 250.1315447 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 250.1300000 MHz
 NW 5M
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

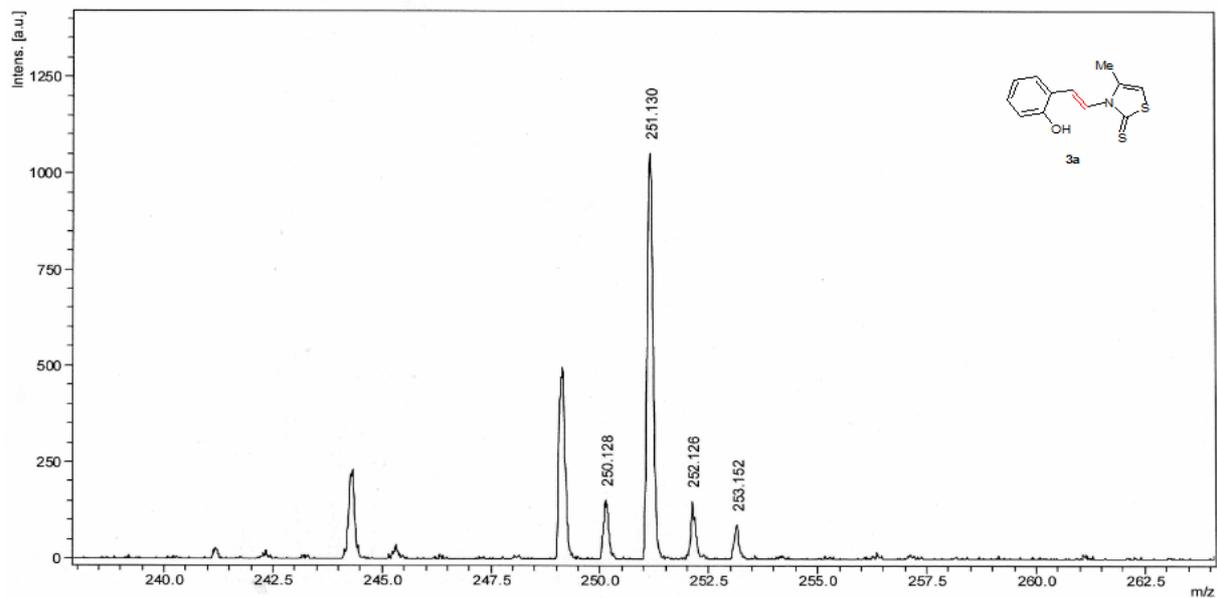


SPECTRE UV-VISIBLE



Le Maldi Tof

Comment 1 Solvant : Chloroforme
Comment 2 Matrice : Dithranol



Abstract

This work is a part of a national project of research (NPR), it is about the organic dyes synthesis used for the solar energy conversion to electric energy by the photovoltaic effect.

This work is very ambitious, because it represents great challenges (big consumption of the energy, exhausting of fossil reserves). The solar cells with silisium are very expensive; however the photovoltaic cells with dyes represent a promising alternative.

This dissertation includes two parts:

The first one is consecrated to the imino-merocyanine chromophores achieved after several synthesis steps. These are new dye pi-combined purely organic, owning chromophores groups, permitting to absorb the solar photons and possessing an inking function which permits itself to be grafted on the metallic oxides surface (SnO_2 , TiO_2).

The characterisation of these molecules has been realized thanks to the spectroscopic techniques (Visible UV- IR, NMR proton and carbon 13). The optic and electrochemistry properties of the imino merocyanine chromophores will be evaluated and the most promising will be tested in devices.

In the second part, there is a talk of synthesis of bis (indolyl) methanes on solid stand, using non conventional techniques like (micro-wave activation, ultrasound and classical heating in bath oil). These compounds are known as chemical sensors of cations, that represent a strong absorption in the visible and can be potential candidates for the photovoltaic cells.

All the bis (indolyl) methanes have been characterised by the IR, NMR¹H and ¹³C.

Panoply of compounds has been sometimes synthesised and characterised in difficult conditions (solubility problems).

It's about a multidisciplinary theme, implying the organic synthesis, physicochemical and photo-physical measures, moreover the solar cells conception.

Keywords: Solar cells, bis (indolyl) methyl, solar photons, metallic oxides.

ملخص

يندرج هذا العمل في إطار مشروع وطني للبحث (م و ب) يتناول التركيب الاصطناعي للملونات العضوية المستعملة في تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية.

هذا العمل يطمح إلى تقديم رهنات كبرى (استهلاك دولي كبير للطاقة, استنفاد الإذخارات المتحجرة) . الخلايا الشمسية المركبة أساسا من السيليسيوم (Silicium) عالية الثمن جدا, بالمقابل الخلايا الضوئية للملونات تكون خيارات واعدة .

تحتوي هذه المذكرة على قسمين :

خصص القسم الأول لتركيب الإيموميروسيانين الملونة Chromophores Iminomérocyanines التي تحصلنا عليها بعد عدة مراحل . هم ملونات عضوية جديدة مقترنة و تملك مجموعات ملونة تسمح بامتصاص أجزاء الطاقة الضوئية الشمسية , وضيفتها تسمح بالثبيث على سطح الأكاسيد المعدنية (TiO_2 , SnO_2).

تم التحقق من مميزات هذه الجزيئات عن طريق تقنيات سبيكتروسكوبية (الأشعة ما فوق البنفسجية – المرئية -UV Visible , الأشعة تحت الحمراء IR, الذبذبات المغناطيسية النووية لذرة الهيدروجين 1 و ذرة الكربون 13 RMN^1H $et^{13}C$).

الخصائص البصرية و الكهروكيميائية للإيموميروسيانين الملونة Chromophores Iminomérocyanines سيتم تقويمها و تجربتها في أجهزة .

القسم الثاني خصص لتركيب مزدوج (الاندوليل) ميثان Bis(indolyl) méthane على حامل صلب باستعمال التقنيات غير اصطلاحية (تنشيط موجة صغيرة جدا, فوق الصوت زيادة عن التسخين المعتاد بحمام زيت). هذه المركبات التي تعرف بملتقطات كيميائية للذرات الحاملة لشحنة كهربائية إيجابية تقدم استهلاك قوي في المرئي و يمكنها أن تكون مرشحة الأكثر جهدا لخلايا الفلظضوئية.

كل المزدوجات (الاندوليل) ميثان Bis(indolyl) méthane وصفت ب (IR , RMN^1H $et^{13}C$).

مجموعة من المركبات ركبت و صنفت أحيانا في ظروف صعبة (مشكلة الذوبان), يتعلق الأمر بموضوع متعدد الأنظمة المشتركة في تركيب العضوي, مقاييس فيزيوكيميائية و ضوئية فيزيائية , وكذا تصور الخلايا الشمسية.

(المفردات) أساسية:

خلايا شمسية, مزدوج (الاندوليل) ميثان - الطاقة الضوئية الشمسية – أكسيدات معدنية.