

Table des matières

Remerciements.....	i
Table des matières	iii
Liste des abréviations	vi
Introduction générale.....	v

Chapitre I :Rappel bibliographique sur les mérocyanines

I.1. Introduction	2
I. 2. Synthèse des précurseurs de mérocyanines	2
I.2.1 Méthode de Hantzsch.....	3
I. 2.2 Méthode de Robinson-Gabriel	3
I.2.3 Méthode de Hertz	4
I.3 Synthèse des mérocyanines.....	4
I.3.1 Synthèse des mérocyanines simples.....	5
I.3.2 Synthèse des Mérocarbocyanines	8
I.3.3 Synthèse de polymérocarbocyanines	13
I.4. Structure des mérocyanines	16
I.5. Applications	19
I.5.1. Effet de solvant	19
I.5.2 Formation des complexes	21
I.5.3 Des agrégats moléculaires	22
I.5.4 optique non linéaire.....	24
I.5.5 Piles solaires et énergie d'hydrogène.....	25
I.5.6 Médecine	26
References bibliographiques	28

Chapitre II : Synthèse et détermination structurale thiazolidinones et des arylidènesthioxothiazolidinones

II.1.Introduction	33
II.2.1.Rappels bibliographique sur les thiazolidinones	34
II.2.1.1.Utilisation comme réactif un α -halo acide ou ses dérivés	34
II.2.1.2.Utilisation d'un acide thioacétique	34
II.3. Synthèse et Caractérisation de 3-N-Aryl-2thioxo thiazolidine-4-ones.....	35
II.3.Synthèse des 3-N-arylthiazolidine-4-one-2-thiones(R)	35
II.3.1.Synthèse des sels de dithiocarbamate(DTC)	35

II.3.2.Synthèse des 3-N-arylthioxothiazolidine4-one(R)	37
II.3.2.1.Mécanisme de la réaction	37
II.3.2.2.Optimisation de la réaction	39
II.3.2.2.1.Influence de la dureté du cation	39
II.3.2.2.2.Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique.....	40
II.3.2.3.Etude spectrale	41
II.3.2.3.1.Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹ H)	41
II.3.2.3.2.Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹³ C)	44
II.3.2.3.3.Spectroscopie infra rouge	44
II.4.Synthèse de 5-arylidène, 3-N-aryl, 2-thioxo,tiazolidine-4-ones(composés A)	45
II.4.1. Etude spectrale	47
II.4.2.Détermination structurale	48
II.5 Détermination de la Structure du composé A5	50
References bibliographiques	54

Chapitre III : Synthèse et détermination structurale des thiazolidenethioxothiazolidinones

III.1. Introduction	58
III.2. Synthèse de thiazolidenethioxothiazolidinones	59
III.2.1. Synthèse de thiazoline-2-thione	60
III.2.2. Synthèse sels thiazolium.....	60
III.3. optimisation des conditions réactionnelles.....	61
III.3.1.Effets de solvants.....	62
III.3.1.1. Effets de la nature du solvant	63
III.3.1.2. Effets de la quantité de solvant.....	64
III.3.1.3. Effet de la température	65
III.4.Etude spectrale	67
III.4.1. Résonance magnétique nucléaire du proton	67
III.4.2 Résonance magnétique nucléaire du carbon.....	68
III.4 . Détermination structurale par Diffraction X	68
III.4 . Conclusion.....	72
Références bibliographiques	7

Chapitre IV: Applications électroniques

IV.1. Introduction	77
IV.2 . Conductivité électrique	77
IV.2.1. Comportement isolant	77
IV.2.2. Comportement métallique	77
IV.2.3. Comportement semi-conducteur	77
IV.3. Première application : l'optique non linéaire	78
IV.3.1. Quelques notions sur l' ONL	79
IV.3.2.Exemples des phénomènes optiques non linéaires.....	81
IV.3. 2.1. Génération de second harmonique	81
IV.3.2.2. Pratique de la génération de second harmonique	82
IV.3.2.3. Génération de troisième harmonique	83
IV.3. 3. Propriétés recherchées pour les matériaux ONL.....	83
IV.3. 4. Matériaux organiques	84
IV.3. 5. Relations structure-propriétés	84
IV.3. 6. Etude des propriétés optiques non linéaires d'A5	85
IV.3.6.1. Influence de la base sur les propriétés OL et NLd' A5	86
IV.3.6.2. Influence de la variation de l'angle dièdre sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires A5	90
IV.3.7 Conclusion	93
IV.4. 2 ^{ème} Application :les cellules solaires organiques	94
IV.4.1. Photovoltaïque organique	94
IV.4.2. cellules photovoltaïques organiques.....	95
IV.4.3. Principe de fonctionnement.....	95
IV.4.4. Essai du (Z)-5-(4-Chlorobenzylidène)-3-(2-Ethoxyphényl)-2- ThioxoThiazolidin-4-one (A6)	97
IV.4.4.1.Détermination des niveaux énergétiques.....	97
IV.4.5. Interprétation de résultats	98
IV.4.6. Couche mince de A6	98
IV.4.7. Absorption UV-visible	99
IV.4.8. Fabrication de la cellule photovoltaïque	99
IV.4.9. Conclusion.....	101
IV.5. Le deuxième exemple est celui de la thiazolidènethiazolidinone	102
Références bibliographiques	103

Chapitre V :Partie expérimentale

V.1.1 Synthèse du N-aryldithiocarbamate	105
V.1.1.1 Synthèse du N-aryldithiocarbamate d'ammonium	105
V.1.1.2 Synthèse du N-aryldithiocarbamate de triethyle ³ ammonium	106
V.1.2 Synthèse du N-aryl,thioxothiazolidinones	107
V.1.3 Caractérisation du N-aryldithioxothiazolidinones	107
V.2.1 Synthèse de (Z) 5-Arylidene-3-N(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones	112
V.2.2. Caractérisation de (Z) 5-Arylidene-3-N(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-Ones	112
V.3.1 Synthèse de la 4-Me-3-N aryl Δ^4 thiazoline-2-thiones	122
V.3.1 Caractérisation de la 4-Me-3-N aryl Δ^4 thiazoline-2-thiones	123
V.4 Synthèse de l'iodure S-méthyl , 4-Me-3-N (OAlkylPhényl) Δ^4 thiazolium	125
V.4.2 Caractérisation de l'iodure S-méthyl , 4-Me-3-N (OAlkylPhényl) Δ^4 thiazolium	125
V.5 Synthèse de thiazolydènethiazolidinones	127
V.5.1 Mode opératoire.....	127
V.5.2 Caractérisation de thiazolydènethiazolidinone	127
Annexe	135
Conclusion générale.....	137
Publication internationales	139

Liste des Abréviations

Bc : bande de conduction.

Bv : bande de valence.

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

DFT :Théorie fonctionnelle de la densité

dd : doublet de doublet

d :double

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DTC :Dithiocarbamate

EF : niveau de Fermi.

GTH : génération de troisième harmonique

GSH : génération de second harmonique

HF : Hartree fock

HOMO : Orbitale haute occupée

IR : Infrarouge

J : Constante de couplage

LUMO : Orbitale basse vacante

m :multiplet

NLO : L optiques non linéaires

Oct :octé

ORTEP :Oakridgethermalellipsoid plot program (structure cristallographique)

Pf : Point de fusion

ppm : parte par million

PTD : thérapie photodynamique

q :quadriplet

Rdt : Rendement

RMN : Résonance magnétique nucléaire

s :singulet

t :triplet

UV : Ultraviolet

δ : Déplacement chimique

σ :la conductivité électrique.

ΔG :énergie libre

Introduction générale

Rapport-Gratuit.com

INTRODUCTION GENERALE

Les hétérocycles attirent l'attention de nombreux chercheurs dans les dernières années particulièrement les hétérocycles contenant l'azote grâce à leur activité biologique et propriétés optique et électroniques, elles occupent une place importante dans la synthèse organique. Beaucoup de travaux ont été faits sur l'étude de ces composés et leurs dérivés. Parmi cette classe de composés, le thiazole présente un intérêt considérable. En effet ce noyau est présent dans un certain nombre de molécules douées d'activités biologiques ou pharmaceutiques (antivirales, antibactériennes, antifongiques, anti HIV, Anticonceptrices...) ¹⁻⁶, ce qui confère à ces composés un intérêt très important. L'activité biologique et thérapeutique se rapporte essentiellement à la structure de la molécule cible, elle est souvent liée à la stéréochimie ou à la chiralité qu'elle présente ⁷⁻¹⁰.

Les énormes progrès réalisés dans le domaine de l'informatique et la nanotechnologie cette dernière décennie ont provoqué de nouveaux intérêts pour la chimie des colorants comprenant des mérocyanines. Les colorants de mérocyanine ont trouvé de larges applications dans divers secteurs scientifiques et technologiques. Ils sont employés en tant que : sondes optiques, sensibilisateurs spectraux pour la photographie d'halogénure d'argent ¹¹⁻¹³, et milieu d'enregistrement dans les disques optiques non linéaire (ONL). Leur application potentielle comme photosensibilisateurs pour la thérapie photodynamique (PTD) ¹⁴⁻¹⁶ et des sensibilisateurs de rayonnement pour le traitement de tumeur ¹⁷ a été largement étudiée. Les colorants de mérocyanine sont les matériaux prometteurs pour de futures applications technologiques, y compris l'énergie solaire et d'hydrogène, la technologie laser, et la nanotechnologie. Les mérocyanines (souvent appelées photomérocyanines) obtenues par activation UV ou par chauffage classique à partir de dérivés thiazoliques ont été proposées pour la mémoire optique et les commutateurs ¹⁸, l'extraction des cations métalliques ^{19,20}, le ferromagnétisme photocontrôlable ^{21, 22}, la fluorescence sur les ions métalliques et les organismes vivants ²³⁻²⁵.

Quelques colorants de mérocyanine sont connus sous des noms spécifiques tels que l'indigo la mérocyanine de Brooker et le MC540.

Les effets de solvants sur les mérocyanines sont employés dans un certain nombre d'applications médicales ²⁶.

Introduction générale

Nos travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de la synthèse aux analogues de mérocyanines et aux mérocyanines possédant respectivement soit un seul fragment hétérocyclique, la thiazolidinone, soit deux fragments qui sont la thiazolidinone et la thiazolinethione.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous avons abordé une étude bibliographique sur la synthèse des dérivés du thiazole et des mérocyanines et leurs applications.

Au cours du deuxième et du troisième chapitre, nous exposerons la synthèse de deux sortes de molécule possédant l'architecture Donneur-Attracteur: les arylidènthiazolidinones et les thiazolidènthiazolidinones ainsi que leurs précurseurs respectifs les 3-N-aryl, 2-thioxothiazolidine-4-ones et les 3-N-aryl, thiazoline-2-thiones.²⁷

Le quatrième chapitre est consacré à une application expérimentale sur les cellules solaire organique et une application théorique et semi-empirique sur l'optique non linéaire.

Le cinquième chapitre porte sur la partie expérimentales.

Le mémoire est clôturé par une conclusion générale et des perspectives.

Les travaux rédigés dans cette thèse ont fait l'objet de sept publications internationales et un proceeding.

Références bibliographiques

1. Verma, A.; Saraf, S. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 897.
2. Prabhakar, Y.S., Solomon, V.R.; Gupta, M.K.; Katti, S.B. *Top. Heterocycl. Chem.* **2006**, 4, 161.
3. Lesyk, R., Zimenkovsky, B. *Curr. Org. Chem.* **2004**, 8, 1547
4. Joy, J.M.; Jacob, N.; Kutty, G.N. *Ind. Drugs* . **2005**, 42, 47.
5. Zhou, H.; Wu, S.; Zhai, S.; Liu, A.; Sun, Y.; Li, R.; Zhang, Y.; Ekins, S.; Swaan, P. W.; Fang, B.; Zhang, B.; Yan, B. *J. Med. Chem.* **2008**, 51, 1242.
6. Würthner F, Schmidt J, Stolte M, Wortmann R. *Angew Chem Int.* **2006**, Ed 45:3842
7. Kasmi, S.; thèse de doctorat Université d'Es-sénia-Oran, **2007**
8. Abdel-Halim, A. M.; Abdel-Aziz, R. M.; El-Dein, H. S.; El-Kafrawy, A. F. *Indian J. Heterocycle. Chem.* **1994**, 4, 45; *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 105795d.
9. Dogan, I.; Enugueisteti, T.; igli, S.; Hannsohreak, A. *Tetrahedron.* **1992**, Vol. 48, No. 35.
10. Karatas, M.; Koni, S.; Dogan, I. *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 255.
11. Peng Z, Zhou X, Carroll S, Geise HJ, Peng B, Dommissie R, Esmansc E, Carleer R. *J Mater Chem.* **1996**, 6:1325.
12. Chen C, Zhou B, Lu D, Xu G. *J PhotogrSci.* **1995**, 43:134.
13. Araki T, Ito E, Oichi K, Mitsumoto R, Sei M, Oji H, Yamamoto Y, Ouchi Y, Seki K, Takata Y, Edamatsu K, Yokoyama T, Ohta T, Kitajima Y, Watanabe S, Yamashita K, Tani T. *J PhysChem.* **1997**, B 101:10378.
14. Gomer C. *Photochem Photobiol.* **1991**, 54:1093.
15. Krieg M, Redmond RW. *Photochem Photobiol.* **1993**, 57:472.
16. Redmond RW, Srichai MB, Bilitz JM, Schlomer DD, Krieg M. *Photochem Photobiol.* **1994**, 60:348.
17. Harriman A, Shoute LCT, Neta. *J PhysChem.* **1991**, P95:2415
18. Berkovic G, Krongauz V, Weiss. *Chem Rev.* **2000**, 100:1741
19. Alfimov MV, Fedorova OA, Gromov SP. *J Photochem Photobiol.* **2003**, A 158:183
20. Kimura K, Sakamoto H, Uda RM. *Macromolecules.* **2004**, 37:1871
21. Taguchi M, Li G, GuZh, Sato O, Einada Y. *Chem Mater.* **2003**, 15:4756
22. Kashima I, Okubo M, Qno Y, Itoi M, Kida N, Hikita M, Enomoto M, Kojima N. *Synth Metals.* **2005**, 155:703
23. Evans L I, Collins GE, Shaffer RE, Michelet V, Winkler JD. *Anal Chem.* **1999**, 71:5322

Introduction générale

24. Voloshin NA, Chernyshev AV, Metelitsa AV, BesugliySO, Voloshina EN, SadimenkoLP, Minkin VI .Arkivoc.**2004**, 11:16
25. Tomizaki K, Jieb X, MiharaH. Bioorg Med Chem Lett.**2005**, 15:1731
26. Matsuo T. ActaMed Okayama.**2003**,57,257
27. RousselC, Djafri A, New J.Chem.; **1986**, 10,399.

CHAPITRE I : *Rappels bibliographiques sur les merocyanines*

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

I.1 Introduction

Les mérocyanines sont par définition, des polyméthines asymétriques colorées, composées d'un fragment donneur **D** (l'azote) et un fragment accepteur **A** (l'oxygène) reliés par une chaîne d'éthylène ou de polyéthylène (schéma I-1). Le transfert de charge du donneur vers l'accepteur est assuré par les chaînes d'éthylène qui sont responsables des couleurs de ces derniers. La couleur des mérocyanines dépend de la longueur de la chaîne, de la nature du donneur **D** et de l'accepteur **A** (schéma I-2)¹.

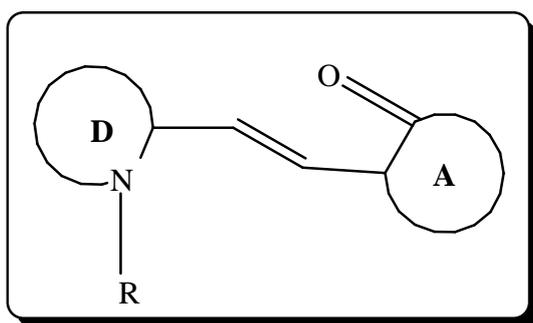
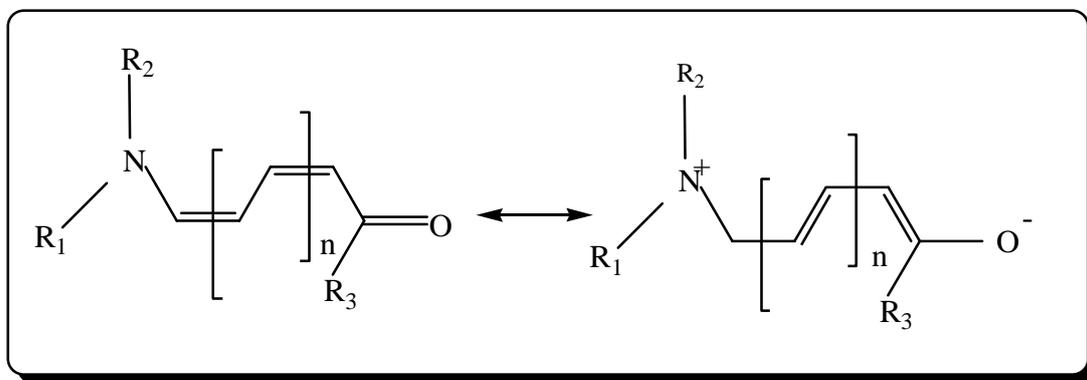


Schéma I-1: la formule générale des mérocyanines.



Shéma I-2:les formes limites des mérocyanines.

Les mérocyanines sont divisés en trois groupes :

Les mérocyanines simples ($n = 0$).

Les mérocarbocyanines ($n = 1$).

Les polymérocarbocyanines ($n > 1$).

I.2. Synthèse des précurseurs de mérocyanines

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

Les hétérocycles tels que le thiazole, compte tenu de sa structure plane et de son effet électro-donneur, occupe une place importante dans la structure des mérocyanines. Depuis sa découverte par **Hantzsch**, le thiazole ne cesse d'attirer l'attention des chercheurs. différentes méthodes de synthèse sont employées au laboratoire.

I.2.1. Méthode de Hantzsch

La synthèse de Hantzsch (1889) est une réaction entre une halocétone et une thioamide. Le schéma I-3 illustre la synthèse du 2,4- diméthylthiazole à partir de l'acétamide et la chloroacétone².

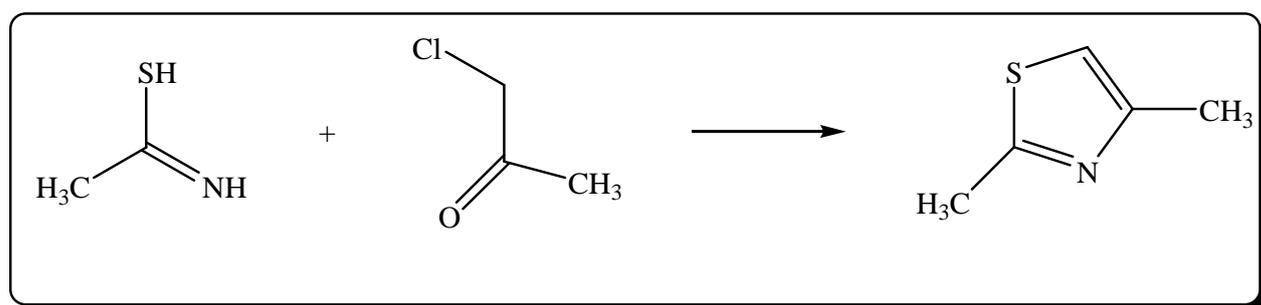


Schéma I-3 : Synthèse de Hantzsch

I. 2.2. Méthode de Robinson-Gabriel

La réaction de Robinson-Gabriel, consiste à faire réagir la 2-N-acylamine-cétone avec le penta-sulfure de phosphore. La méthode de Gabriel donne des rendements faibles, ceci est dû à la difficulté d'obtention des intermédiaires réactionnels. Cette méthode est généralement utilisée pour la synthèse des 5-alkyl- thiazoles (Schéma I-4)³.

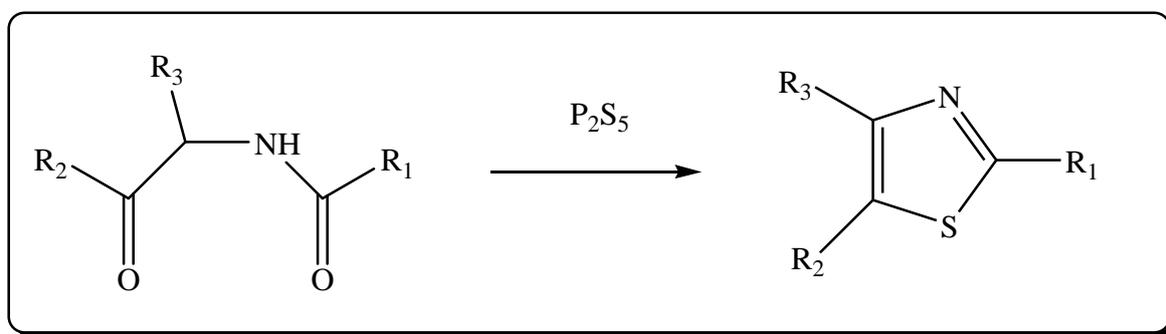


Schéma I-4 : Réaction de Robinson-Gabriel

I.2.3. Méthode de Hertz

Dans la réaction de Hertz, la 4-chloroaniline est convertie en sel de Hertz en présence du chlorure de soufre. L'hydrolyse de ce sel conduit au thiolate de sodium (**Schéma I-5**), qui en présence de sulfate de zinc est transformé en un intermédiaire qui est le « zinc mercaptan ».

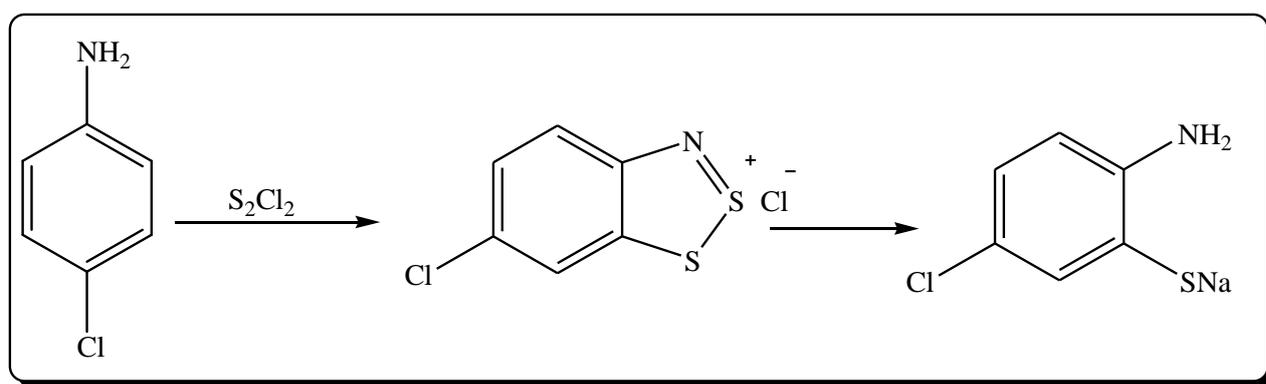


Schéma I-5: réaction de Hertz

Cet intermédiaire réagit avec le chlorure de benzoyle pour donner le 1-3benzothiazole (**Schéma I-6**)⁴.

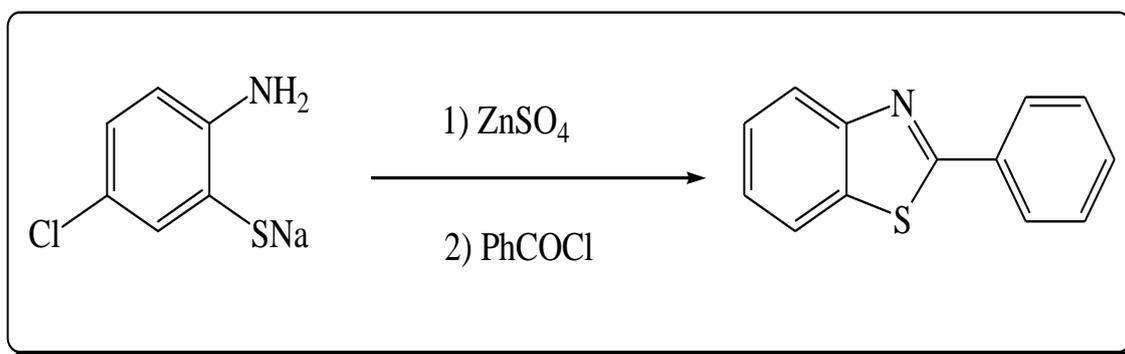


Schéma I-6 : Réaction de mercaptan avec le chlorure de benzoyle

I.3. Synthèse des mérocyanines

Les méthodes de synthèse des mérocyanines varient selon la longueur de pont (nombre de groupes de méthylene, n). Parmi ces méthodes, il existe des méthodes spécifiques selon le substituant lié au mérocyanine et des méthodes communes entre les mérocyanines. La première méthode utilisée pour la synthèse de ces derniers est celle **Brooker** en **1951**.

I.3.1. Synthèse des mérocyanines simples

Les mérocyanines simples ($n = 0$), sont généralement préparées à partir de la réaction de condensation des hétérocycles azotés contenant un groupement fonctionnel en position 2 ou 4 avec un composé portant un groupement méthylène actif. De nombreux mérocyanines sont préparées par cette méthode.

La condensation du 2- (méthylmercapto) benzothiazole avec la rhodanine dans de l'acétonitrile, en présence de triéthylamine et à 10-15°C, conduit à des mérocyanines avec un bon rendement de 87% (**schéma I-7**). Une série de mérocyanines a été préparée à partir de sels d'autres hétérocycles tels que la pyridine, le benzoxazole, le benzothiazole, le naphthothiazole et la thiazolidinone⁵.

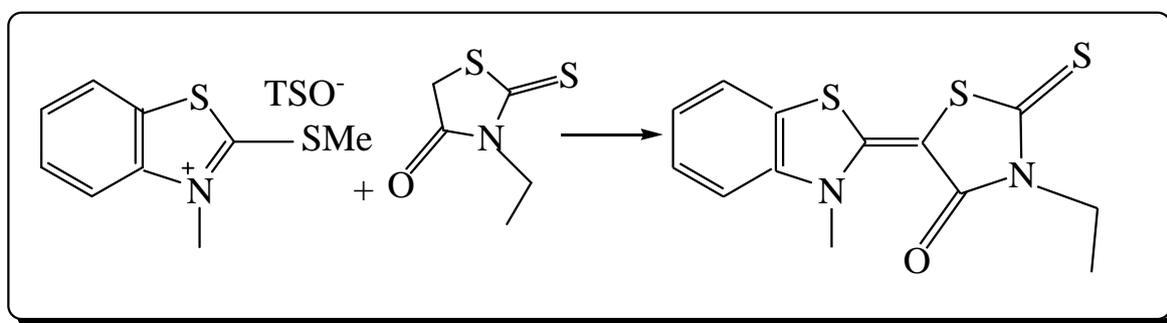


Schéma I-7 : Réaction d'une rhodanine avec un sel de benzothiazolium.

Une méthode semblable a été employée pour la synthèse des mérocyanines à partir de dérivés de pyrazolin-5-one.

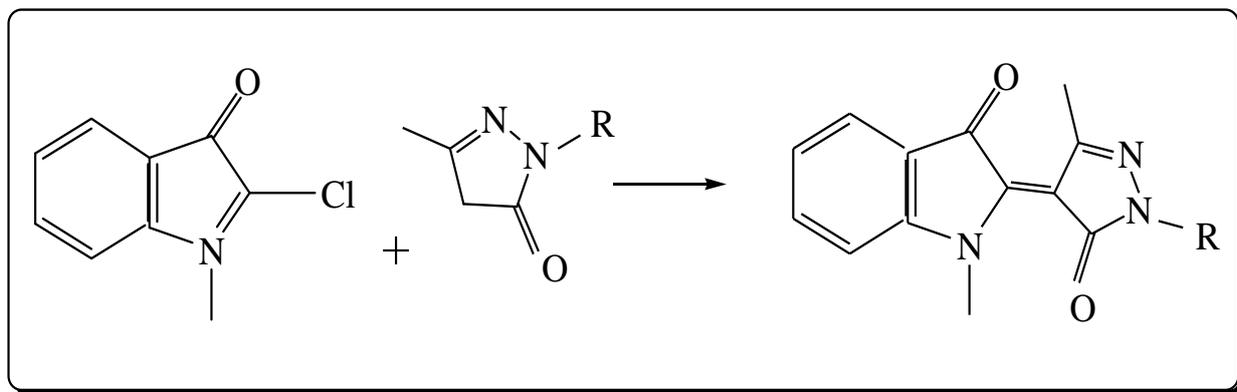


Schéma I-8 : Réaction de la 2-chloroisatin et la pyrazolinones .

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

La réaction du 2-chloroisatine avec différentes pyrazol-5-ones au reflux dans le THF, donne des mérocyanines avec des rendements moyens aux environs de 50% (schéma I-8)⁶.

La construction du cycle 5-thioxopyrrolidine-2,3-dione par la réaction d'un sel pyridinium avec du chlorure d'oxalyl est une approche commode à la synthèse des mérocyanines à base de pyridine (schéma I-9)⁷.

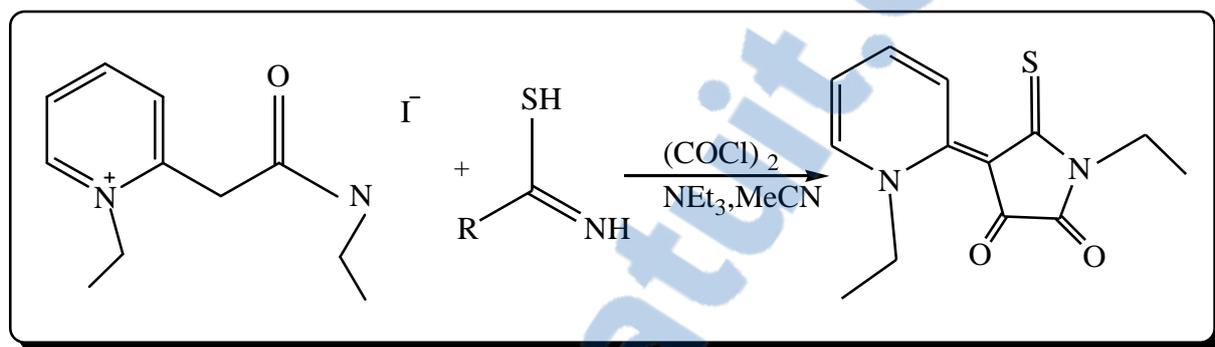


Schéma I-9 : Synthèse des mérocyanines à partir de chlorure d'oxalyl.

L'étape principale dans la synthèse de l'analogue de la mérocyanine de Brooker est la réaction de condensation du tétrafluoroborate du 2-(4-hydroxyphényl) pyridinium et de l'aniline. Le sel de pyridinium obtenu, après un traitement donne une mérocyanine⁸(schéma I-10)

L'oxydation des indoxyles est employée pour la préparation des colorants célèbres d'indigo (schéma I-11) qui ont été fortement évalués depuis les époques antiques⁹.

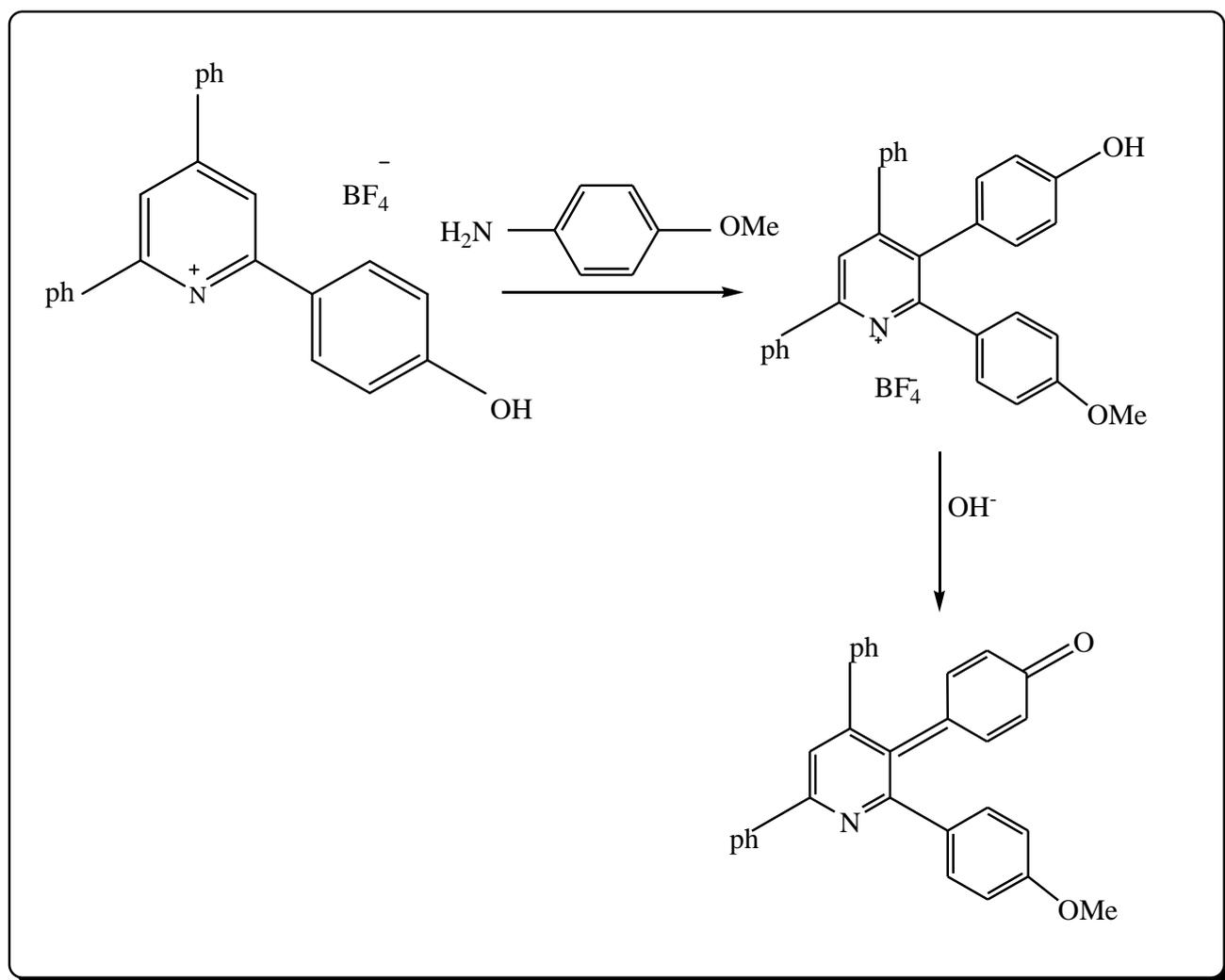


Schéma I-10 : Synthèse de l'analogue du mérocyanine de Brooker.

Il est intéressant de citer le 6,6-dibromo-indigo connu sous le nom Tyrian ou pourpre royal, colorant connu pour son prix onéreux et son emploi exclusivement par les riches dans les périodes romaines impériales, utilisé pour fabriquer les manteaux distingués des empereurs romains¹⁰.

L'oxygène de l'air est habituellement employé comme agent d'oxydation pour oxyder des cétones hétérocycliques, l'utilisation des oxydants plus forts, peut être nécessaire.

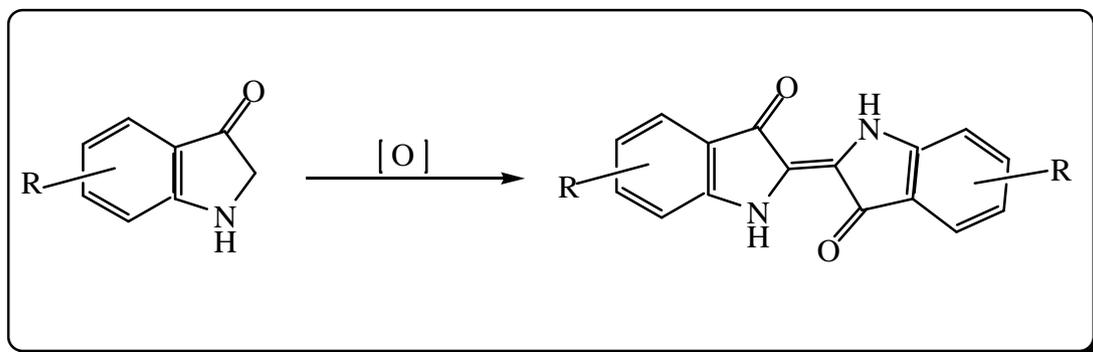


Schéma I-11 : Synthèse indigo par oxydation des indoxyles.

Ainsi, FeCl_3 a été employé pour la synthèse de l'analogue d'indigo (bleu de pyrazole) ⁶(figure I-1).

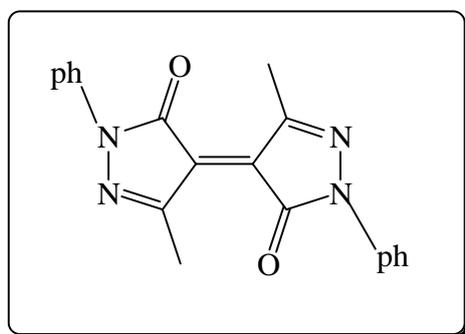


Figure 1 : la formule d'indigo

I.3.2. Synthèse des Mérocarbocyanines

Les méthodes de préparation des mérocarbocyanines sont beaucoup plus nombreuses et très variées. La réaction classique pour la synthèse de ces colorants est une réaction des énamines hétérocycliques ou de leurs sels correspondants avec des hydroxbenzaldéhydes ou leurs analogues hétérocycliques. Récemment cette méthode a été appliquée à la synthèse des mérocyanines de coumarine comme la 8-hydroxyquinoline ¹¹, le chromène-4-one et le thiochromène-4-one ¹² (schéma I-12).

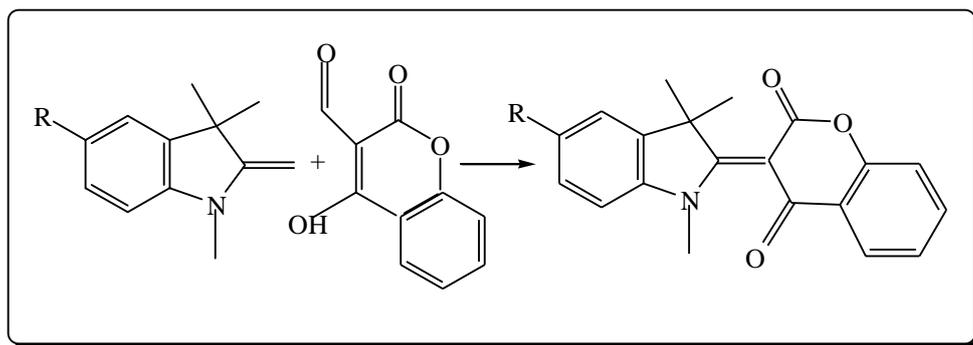


Schéma I-12 : Synthèse des mérocyanines du coumarine.

Quand des sels quaternaires sont employés, la réaction doit être effectuée en présence d'une base (habituellement la triéthylamine ou la pipéridine). Le traitement des sels de mérocyanine formés se fait avec des bases telles que l'ammoniaque aqueuse¹³ (**schéma I-13**).

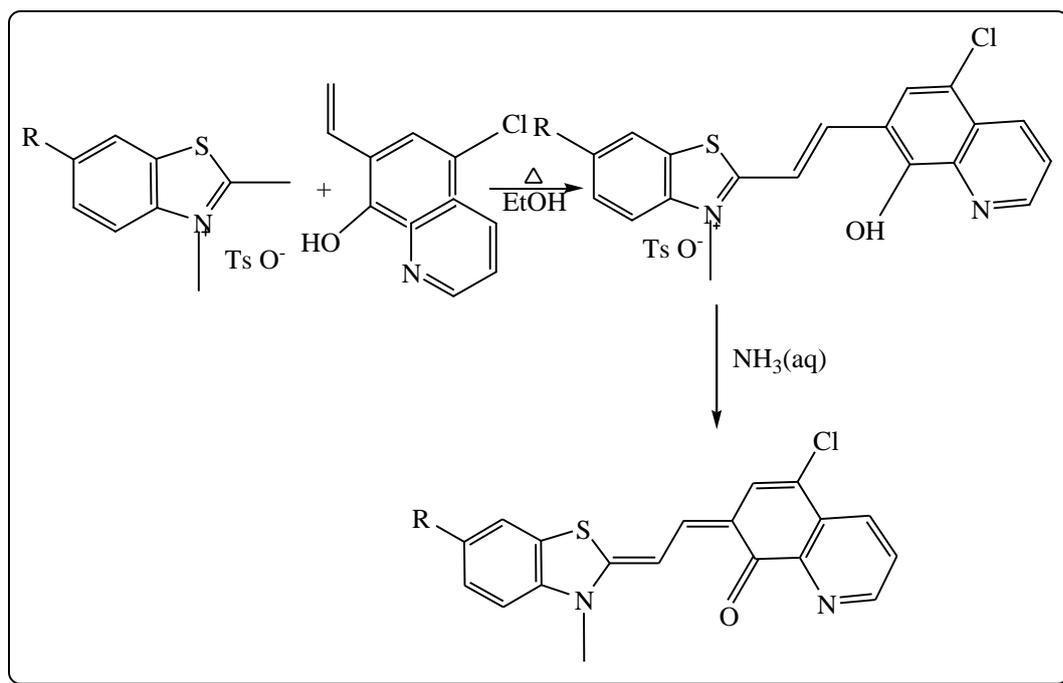


Schéma I-13 : Synthèse des mérocyanines par traitement des sels correspondants.

Une méthode souple pour la préparation de mérocyanines colorées impliquant le traitement des sels quaternaires méthyliques des hétérocycles azotés, dérivés de méthylèneaniline des cétones hétérocycliques, est utilisée. Ainsi la condensation du sel de picoline avec les

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

composés carbonylés dans l'éthanol en présence de la pipéridine conduit à une série de mérocyanines avec des rendements élevés¹⁴ (schéma I-14).

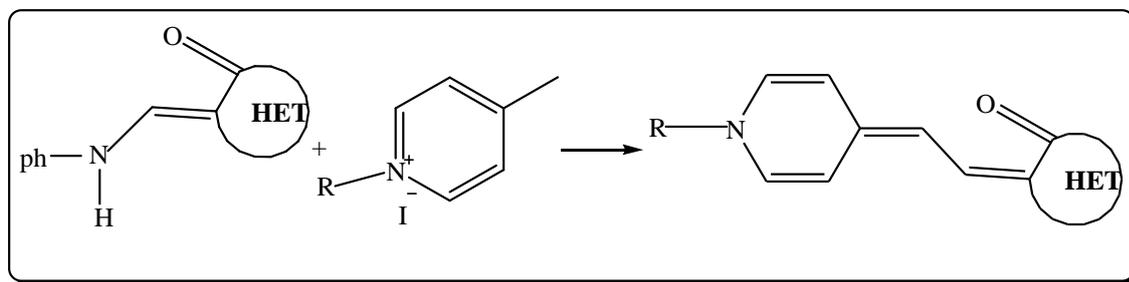


Schéma I-14 : Préparation de mérocyanines à partir d'hétérocycles azotés dérivés de méthylèneaniline.

Le pouvoir des mérocyanines à former des sels a été employé pour leur isolement¹⁵. En effet les sels de tétrafluoroborate, obtenus facilement par l'addition du tétrafluoroborate de sodium à une solution brute dans l'eau du milieu, suivi par une neutralisation par une base, conduit à une mérocyanine neutre (schéma I-15).

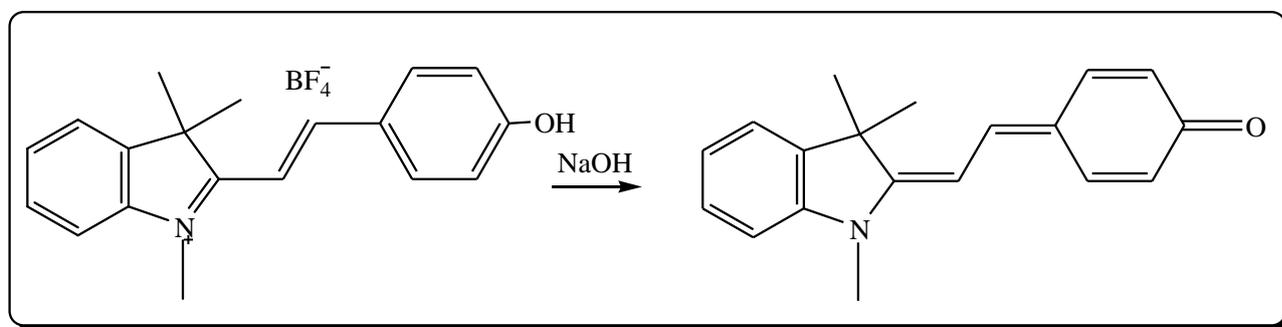


Schéma I-15 : La neutralisation des sels de mérocyanines.

Dans des travaux récents, Würthner¹⁶ et son équipe ont décrit la synthèse de mérocyanines par « one pot ». Les hétérocycles azotés réagissent avec des composés contenant un groupement méthylène actif dans le DMF en présence de l'anhydride acétique (schéma I-16).

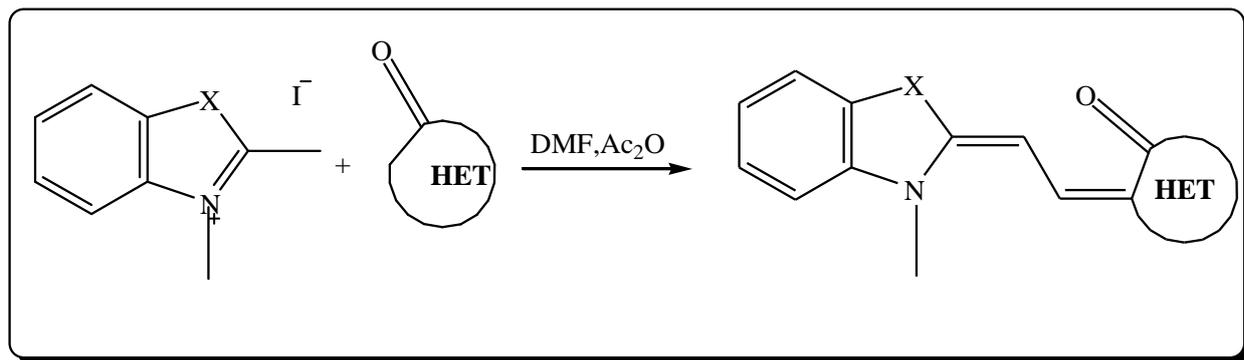


Schéma I-16 : Synthèse de mérocyanines par « one pot ».

Les mérocarbocyanines analogues d'indigo sont préparés par la condensation du pyrrole ou de l'indole-3 (2H) avec le glyoxale en présence d'un acide inorganique, mais cette réaction conduit à de faibles rendements (**schéma I-13**)¹⁷. Pour améliorer le rendement, la méthode a été légèrement modifiée en utilisant le 3-acétoxy-1-méthylindole, ce qui a donné des mérocyanines avec un rendement de 51%.

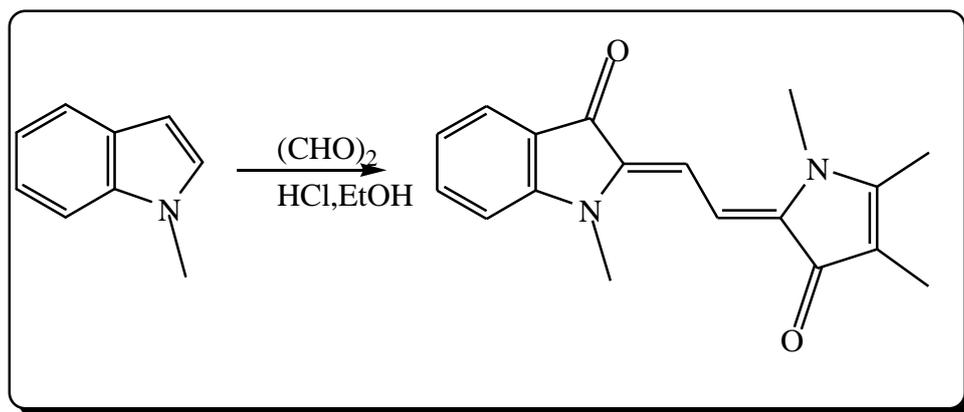


Schéma I-17: Préparation des mérocarbocyanines de l'indole.

Un certain nombre de méthodes ont été développées pour la transformation des carbocyanines colorées et des analogues aux céto-cyanines (**schéma I-18**) dont les spectres d'absorption sont très sensibles au pH¹⁸. Les meilleurs rendements sont obtenus quand la réaction est catalysée par l'anion de N-oxyde de succinimide.

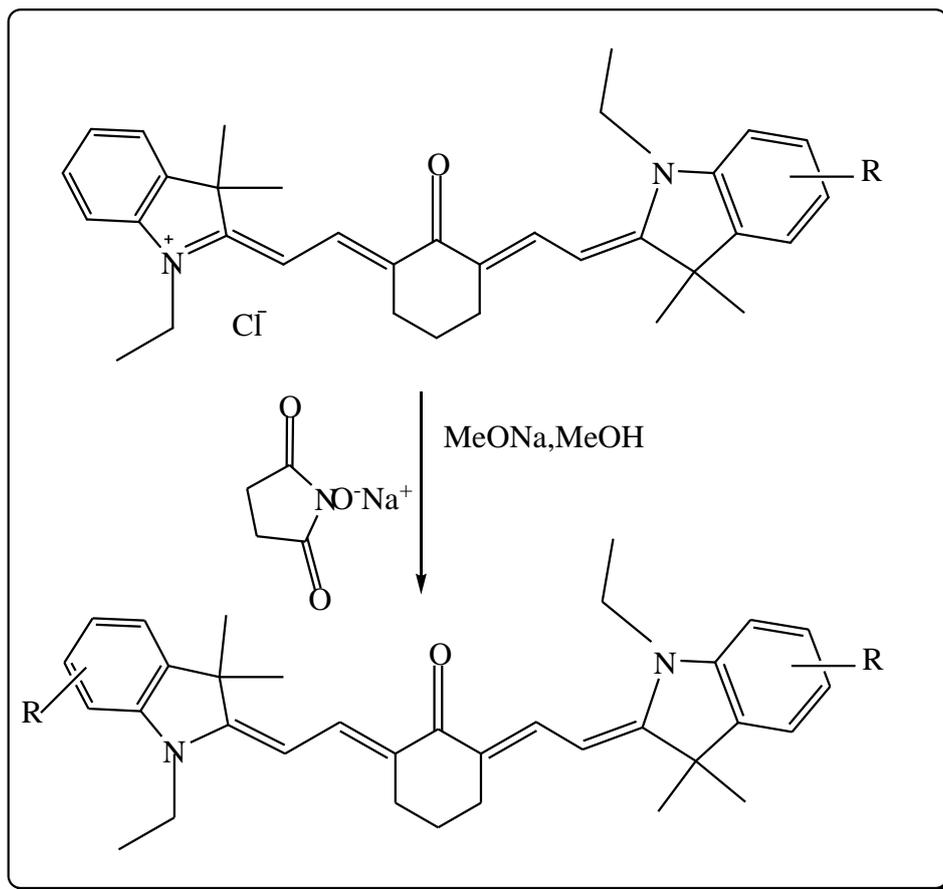


Schéma I-18 : Synthèse des analogues aux céto cyanines.

Une réaction semblable de dérivés d'anilinométhylène de la rhodanine avec des sels quaternaires méthyliques des hétérocycles en présence de la pipéridine donne une mérocyanine ¹⁴ (schéma I-19).

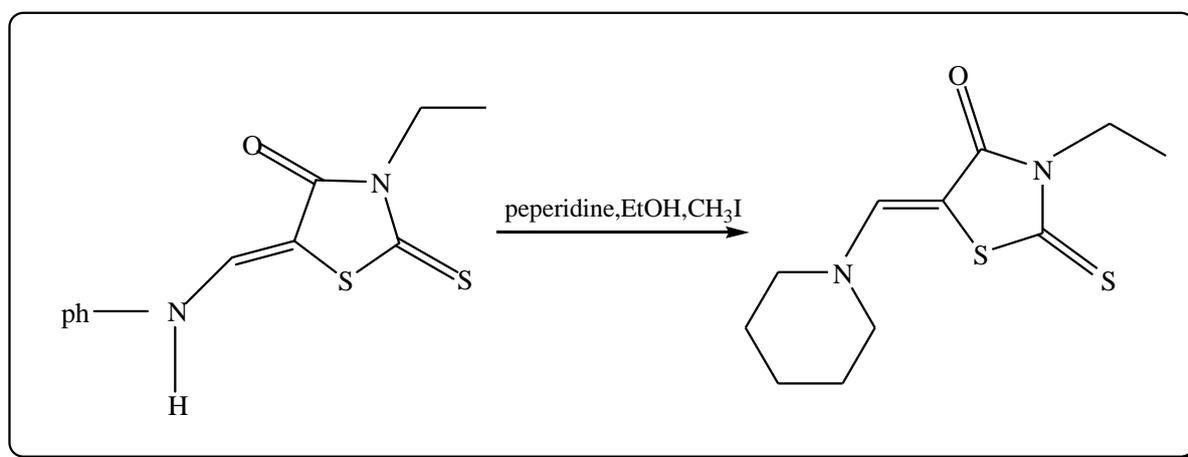


Schéma I-19 : La réaction d'une rhodanine avec un sel quaternaire

D'autres groupes partants, tel que le groupe cyano, peuvent également être utilisés. La réaction du bromure du méthylquinolinium avec le 2-(dicyanométhylène) indène donne une mérocyanine avec un pont méthine contenant un groupe cyano¹⁹(schéma I-20).

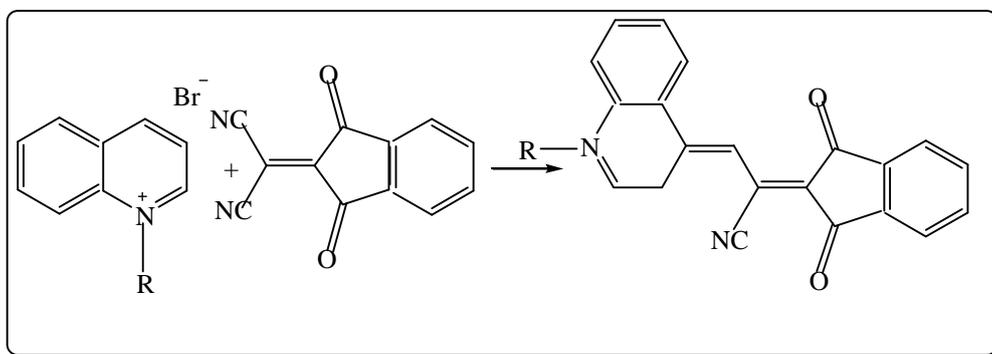


Schéma I-20 : La réaction du bromure du méthylquinolinium avec l'indène.

I.3.3. Synthèse de polymérocyanines

La même méthodologie utilisée pour la synthèse des mérocyanines simples s'est avérée utile pour la préparation de leurs analogues possédant des chaînes méthiniques longues.

La réaction de 2-méthylmercapto-benzoxazole avec le dérivé d'acide thiobarbiturique dans la pyridine donne du mérodicarbocyanine avec un rendement de 53%²⁰ (schéma I-21).

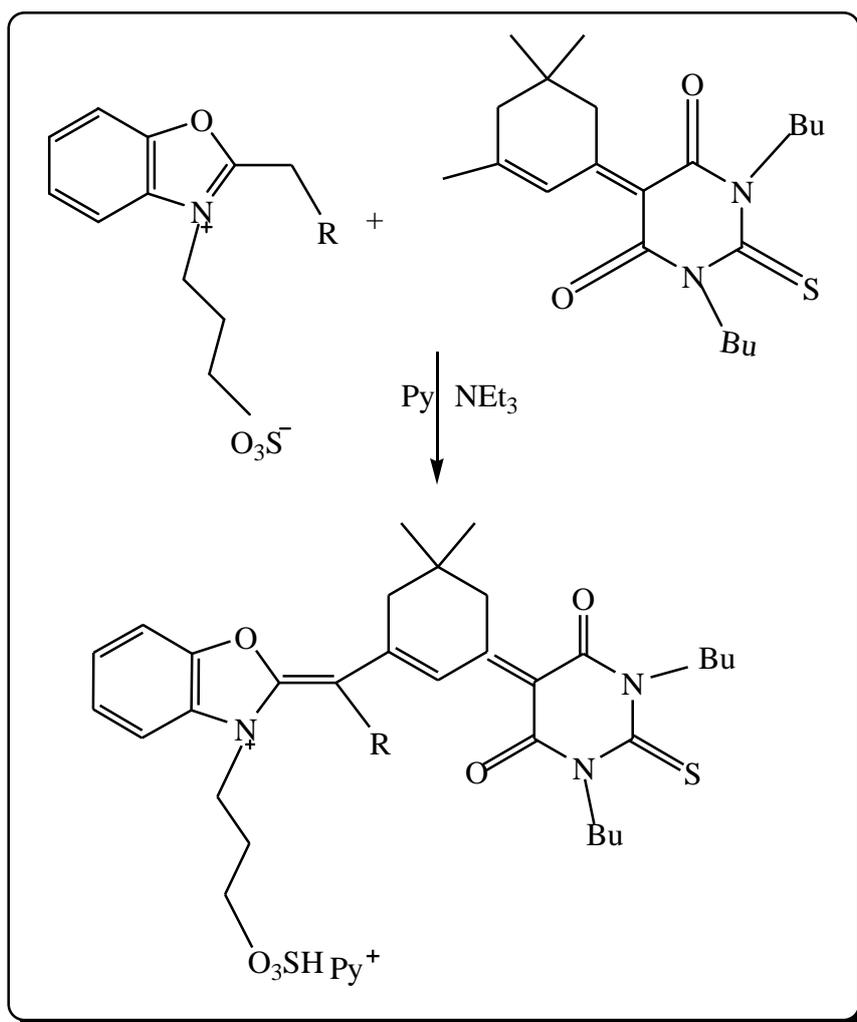


Schéma I-21 : Synthèse des mérodicarbocyanines.

L'importance du mérocyanine MC-540 en chimie médicinale a conduit les chercheurs à synthétiser des analogues avec des rendements de 14 à 25%²⁰ suivant le schéma I-22.

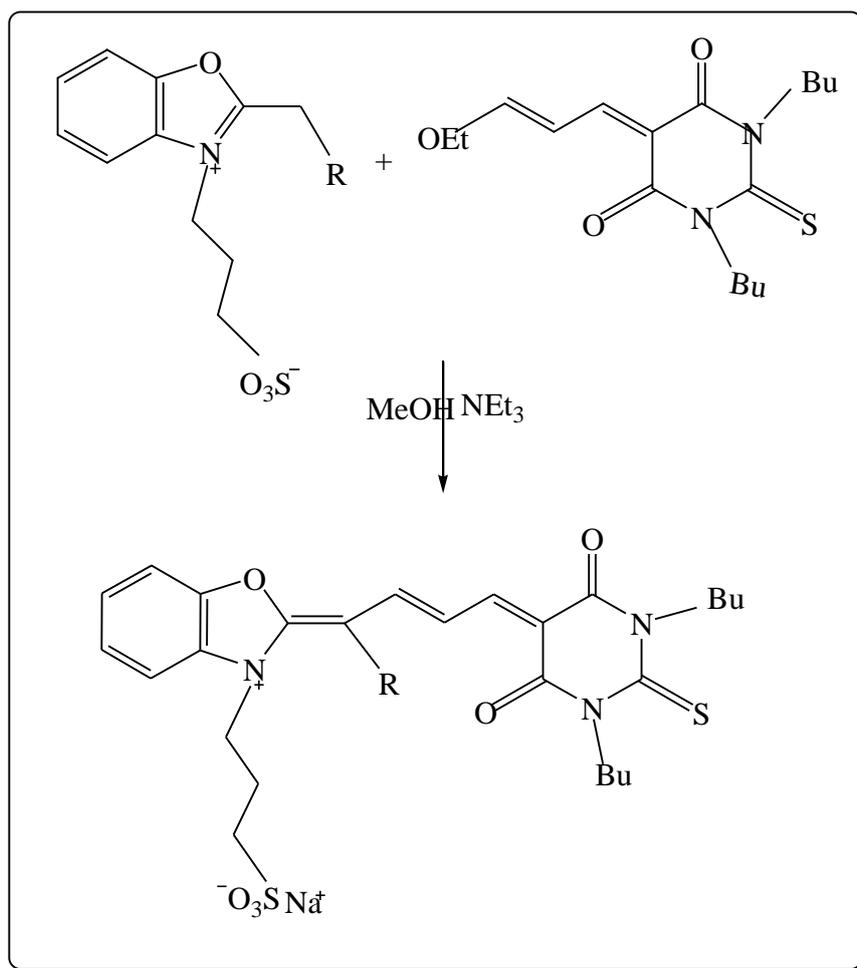


Schéma I-22 : Synthèse d'analogues du MC540.

Une autre méthodologie a été également appliquée à la synthèse d'analogues de MC540 ²¹, de dérivés barbituriques ²² et une série de mérocyanines ²³(schéma I-23).

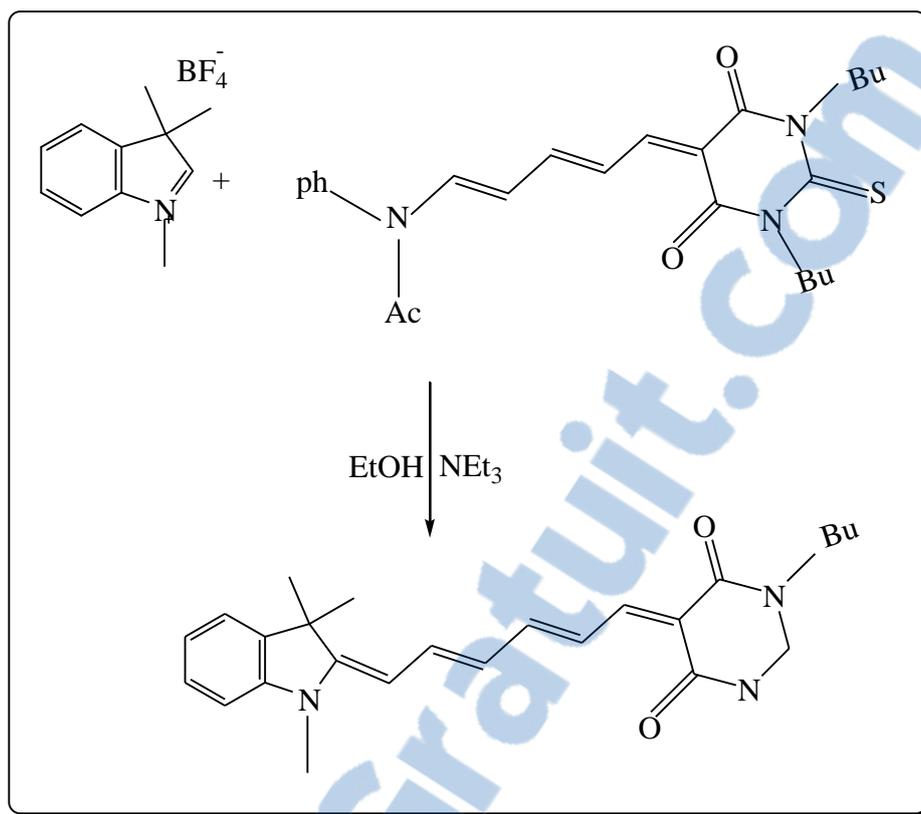


Schéma I-23 : Deuxième voie d'obtention des analogues de MC540.

I.4. Structure des mérocyanines

L'importance de la structure des mérocyanines en théorie et en pratique attire l'attention des chercheurs de diverses spécialités. De nombreuses études ont été réalisées sur la relation entre la structure des mérocyanines et leurs propriétés, en particulier la possibilité de former des agrégats. Les mérocarbocyanines peuvent exister sous forme de quatre isomères par rapport aux deux doubles liaisons de pont. Elles sont habituellement marquées sous les abréviations **TTC**, **TTT**, **CTC**, et **CTT** (abréviations de la configuration cis/trans par rapport aux trois doubles liaisons de pont), mais l'utilisation de la nomenclature E,Z est la plus appropriée parce que dans beaucoup de cas il n'est pas possible de nommer un composé en utilisant les termes cis/trans.

Les photomérocyanines (formes ouvertes de spiropyrans photochromiques) attirent une attention particulière parce que des données très limitées sont connues au sujet des structures des colorants classiques de mérocyanine¹.

L'analyse de diffraction des rayons X du mérocyanine **1** a prouvé que la double liaison reliée au fragment isoxazolone a la configuration Z (**figure I-2**)¹⁴ et pour le composé **2** les deux

isomères Z et E sont présents dans le cristal et la solution (**figure I-3**)²⁴.

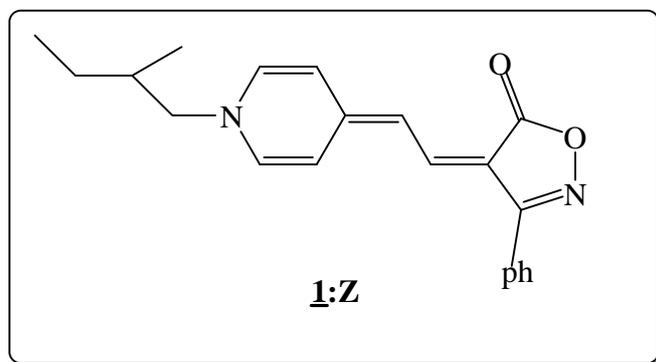


Figure I-2 : Configuration de composé **1**.

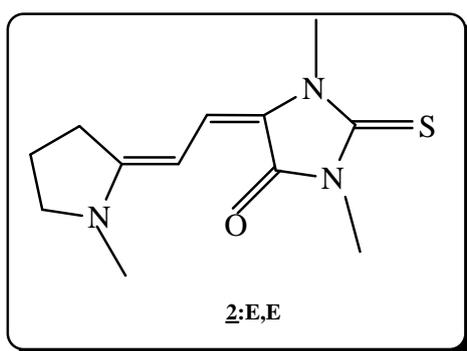
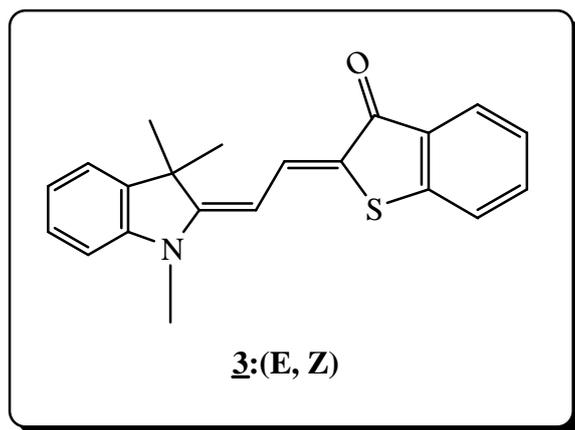


Figure I-3 : Configuration de composé **2**.

Les études faites par Shimkin et son équipe sur les mérocyanines, montrent que les composés **3**, **4**, et **5** ont la configuration Z par rapport à la double liaison. Les configurations E, Z du dérivé d'indoline du composé **3** ont été prouvées par analyse de diffraction des rayons X (**figure I-4**)²⁵.



:

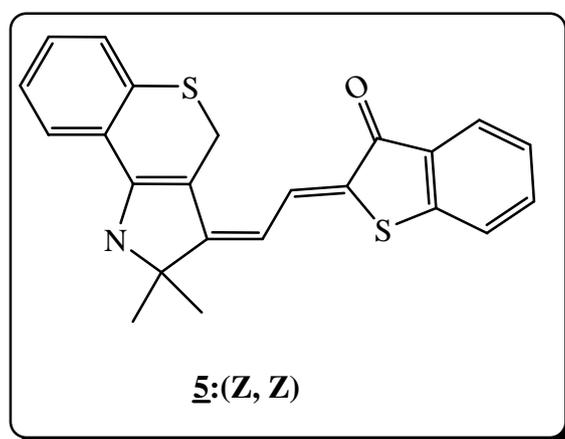
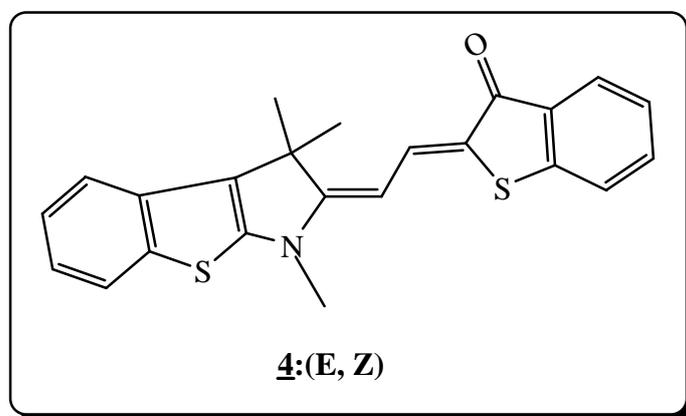


Figure I-4 : Isomères géométriques de mérocyanines

Des efforts considérables ont été faits pour déterminer les structures des photomérocyanines qui ont les formes ouvertes métastables de spiropyrans photochromiques. Les calculs de la mécanique quantique ont montré que la forme (**E, Z**) des photomérocyanines, est le plus stable (par exemple R=H dans le cas de composé **6**), et la forme (**E,E**) est classée la deuxième du point de vue de stabilité²⁶⁻²⁸. Les données expérimentales confirment ces

résultats : les deux formes en solutions (habituellement par NOESY) et les cristaux de mérocyanines (par analyse de diffraction des rayons X) existent généralement sous la forme (**E, Z**) ou la forme (**E,E**), ou toutes les deux. Par exemple le composé composé **6** (ou R=NO₂) cristallise sous la forme (**E,E**). Bien qu'en solution les deux formes coexistent, la forme (**E, Z**) est majoritaire et la forme (**E,E**) est minoritaire (**figure I-5**)^{29,30}.

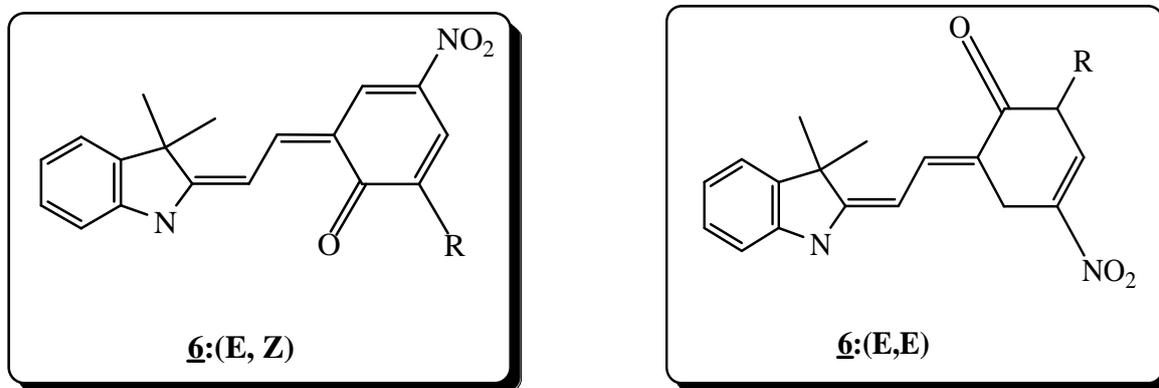


Figure I- 5 : Isomères géométriques de mérocyanines **6**.

La différence d'énergie estimée entre les deux formes (**E, Z**) et (**E, E**) est de 4,6 kJ · mol⁻¹ et la barrière d'énergie d'activation d'isomérisation calculée est de 43,6 kJ · mol⁻¹³¹.

I.5. Applications

I.5.1. Effet de solvant

Les mérocyanines montrent des effets bathochromes et psychromes dans les solvants à différentes polarités. D'autres caractéristiques tels que les moments dipolaires³², la fluorescence³³, les spectres de Raman³⁴ et les propriétés d'optique non linéaire (**NLO**)³⁵ changent également.

Les effets de solvants peuvent être employés comme outil pour faire une solution colorée qui absorbe à une longueur d'onde et à une intensité souhaitée. Les propriétés solvatochromiques des mérocyanines ont été largement étudiées cette dernière décennie. Parmi les mérocyanines celle de Brooker et ses analogues **7** (Schéma I-24) sont d'un intérêt particulier³⁶⁻³⁹.

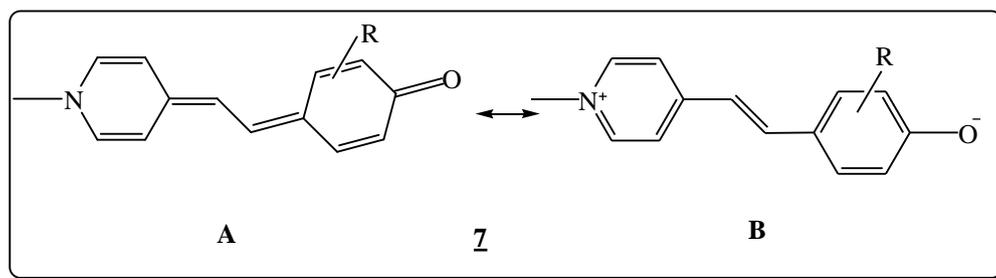


Schéma I-24 : les deux formes limites d'analogue de Brooker

L'origine de la grande variation hypsochromique dans le spectre du mérocyanine **7** de Brooker ($R = H$) est due à un changement de la forme covalente (neutre) de quinone de structure (A) dans la pyridine ou le chloroforme à une structure ionique (zwitterion) (B) dans l'eau ou le méthanol.

Le grand écart dans les valeurs de l'absorbance et de la longueur d'onde, dépend du solvant utilisé pour la mesure dans chaque cas. Par exemple en solution aqueuse l'absorbance est élevée tandis que dans le chloroforme, elle est plus faible avec un changement de couleur du jaune au bleu. Récemment les propriétés spectroscopiques et la solubilité des dérivés du mérocyanine **7** de Brooker ont été étudiées expérimentalement et théoriquement par les méthodes des orbitales moléculaires⁴⁰.

L'analyse des spectres 1H et ^{13}C -RMN montre que les mérocyanines existent sous des formes limites de résonance dans une gamme de solvants qui se déplacent vers la forme de zwitterion même dans les solvants à faibles constantes diélectriques.

Dans les solvants protiques, le grand écart hypsochromique est observé pour la mérocyanine dans la région du visible à cause de l'effet diélectrique et l'effet de la liaison d'hydrogène.

Kato et coll. ont préparé et étudié l'effet de solvant du bismérocyanine **8** lié par un squelette de 1,8 naphthylène. Les longueurs d'onde d'absorbances du bismérocyanine **8** (Figure 6) et du monomérocyanine sont plus importantes dans le chloroforme (respectivement 568 et 551nm) (effet bathochrome) que dans l'acétonitrile (516 au lieu de 550 nm). Les spectres d'absorption du composé **8** dans un mélange de dichlorométhane et de méthanol ont montré les effets psychrome et bathochrome simultanément⁴¹.

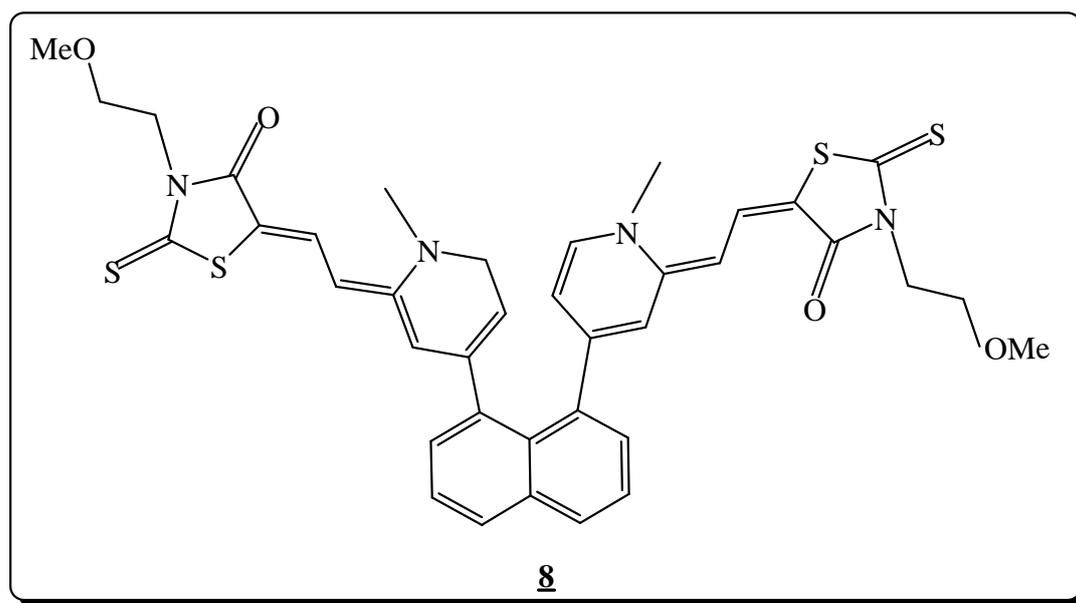


Figure 6 : la formule de mérocyanines **8**

I.5.2. Formation des complexes

Les mérocyanines colorées sont des candidats prometteurs pour la polarité des solvants ⁴², elles sont utilisées comme des indicateurs de la présence des cations des métaux de transition¹³. La conception des complexants chimiques qui sont spécifiques pour la détection des cations biologiquement importants, tels que Na⁺, K⁺, Ca²⁺, et Mg²⁺, constitue un champ de recherche actif. Suzuki et ces collègues ont synthétisé et caractérisé de nouveaux éthers couronnes sensibles au calcium **9**, **10** (Figure I-7) basés sur la mérocyanine de Brooker ⁴³.

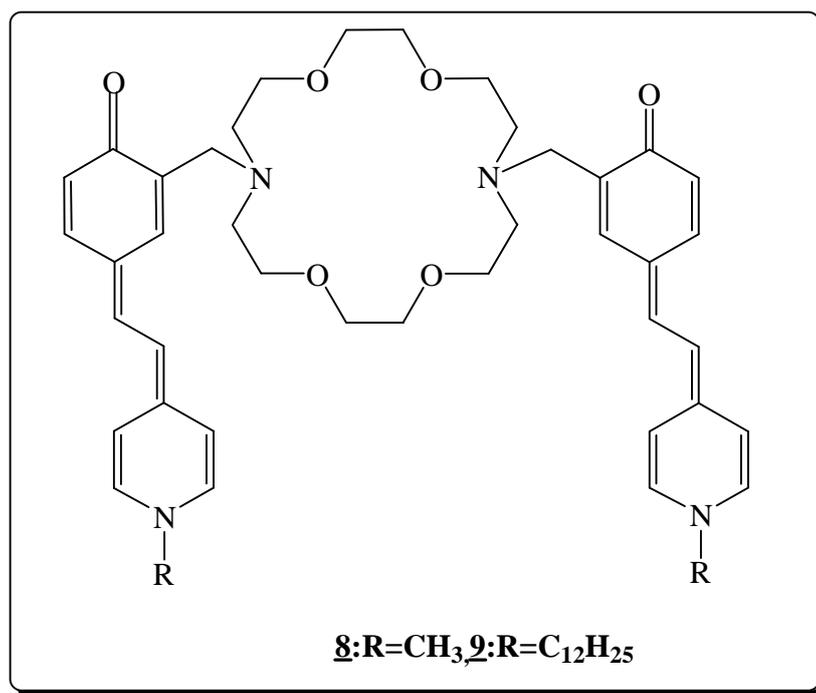


Figure I-7 : la formule des éthers couronne dérivés de mérocyanines de Brooker **8**

La mérocyanine **8** est employée dans la complexation de l'ion de calcium en solution tandis que le dérivé **9** est utilisé avec succès dans l'échange ionique par les membranes de PVC . Ces mérocyanines possèdent des intensités élevées de fluorescence dans la région visible-loin à photostabilité proportionnée et réponse de l'optimum Ph. Les cérocyanines colorées ont démontré leur convenance à l'application en tant que fluoroionophores acidochromic en vrac les optodes pour le développement d'IWFOs, et grâce à leurs intensités élevées de fluorescence dans la région visible-loin elles sont utilisées comme des photostabilisateurs pour optimiser la réponse Ph^{44,45},

Les cérocyanines sont également proposées comme sensibilisateurs pour l'impression lithographique avec la résolution d'image de 7 μm ⁴⁶.

I.5.3. Des agrégats moléculaires

Les agrégats moléculaires sont des ensembles d'individus de molécules liés par des interactions non-covalentes. Ils ont des applications technologiques importantes dans le domaine des dispositifs optoélectroniques moléculaires, modèles des systèmes qui fonctionnent pour transférer l'énergie et les électrons dans des systèmes biologiques⁴⁷⁻⁴⁹, Habituellement deux types d'agrégats peuvent être formés. Les agrégats type H et type J sont des arrangements moléculaires unidimensionnels dans lesquels les moments de transition sont perpendiculairement alignés (h) ou parallèles (j) à la ligne de jointure. Les spectres montrent

l'effet bathochrome (J-type) et l'effet hypsochrome (H-type) (**figure I-8**). Généralement les bandes J sont fines, et les bandes h beaucoup plus larges^{50,51}. L'arrangement change la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule.

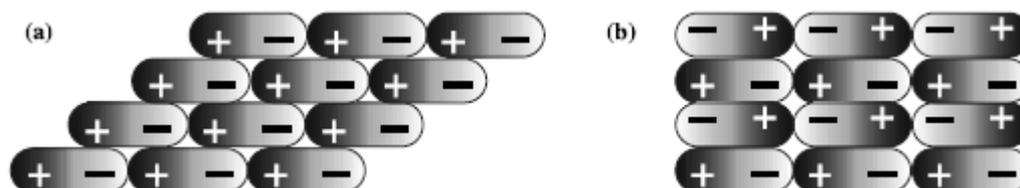
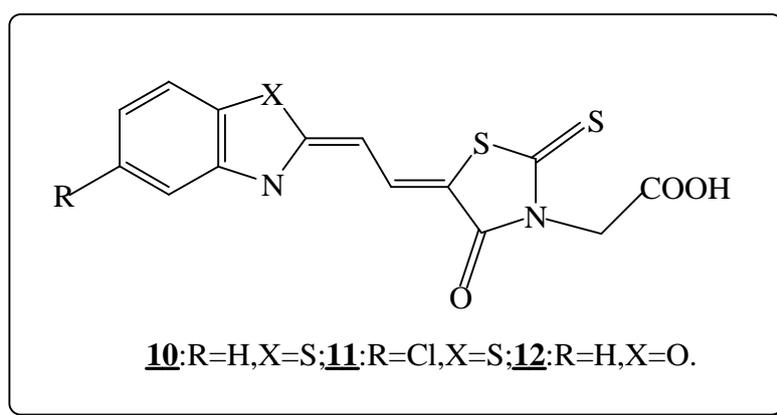


Figure I-8 : Arrangement moléculaire dans **J** et **H** agrégat.

Nakahara et son équipe ont mis en évidence des agrégats de type J des mérocyanines **10** et **11** en présence de l'acide arachidique et des ions de cadmium. En films LB (Langmuir-Blodgett)^{52,53}, la mérocyanine **12** est incluse en agrégats J dans le mélange avec les mérocyanines **10** et **13** (Figure I-9). Bien que les solutions d'autres mérocyanines ne forment pas d'agrégats, la bande du J-agrégat a été séparée par différentes méthodes spectroscopiques⁵⁴. L'étude de la structure des mérocyanines **13** par spectroscopie IR montre que les composés avec $n = 2, 3, 12-18$ forment une liaison hydrogène intermoléculaire, tandis que les mérocyanines avec des chaînes méthiniques longues ($n = 4 - 10$) forment des dimères cycliques⁵⁵. Le traitement des films moulés du mérocyanine **13** ($n = 18$) avec une solution de NaCl, CaCl₂ ou BaCl₂, conduit à la formation des J-agrégats⁵⁶.



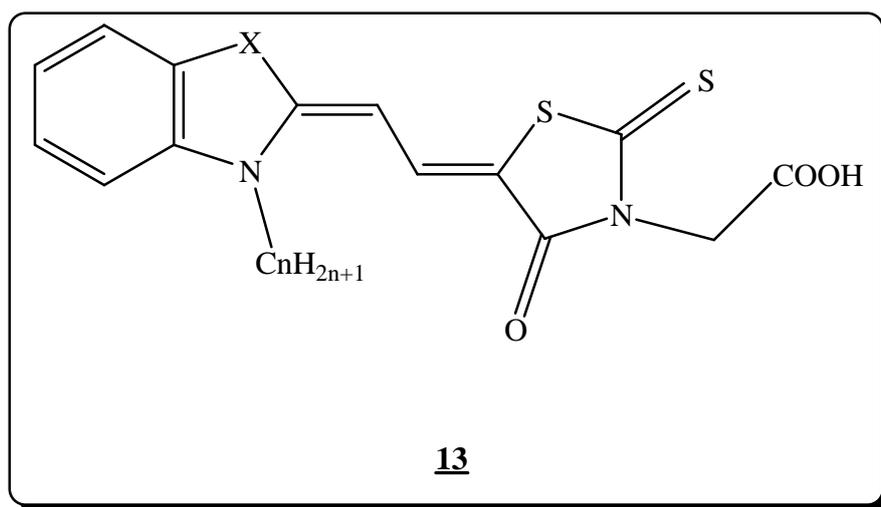


Figure I-9 : la formule des mérocyanines **10**, **11**, **12**, **13**.

Des processus d'agrégation des mérocyanines colorées sur des liposomes (membranes cellulaires artificielles) ont été également étudiés ⁵⁷.

I.5.4. Optique non linéaire

Dans la recherche des chromophores organiques optiquement non linéaires et des matériaux photo réfractifs ⁵⁸⁻⁵⁹, beaucoup de recherches sont effectuées sur les conditions moléculaires pour optimiser des non-linéarités optiques par différents composés organiques^{60,61}. Les mérocyanines possèdent des propriétés de NLO dans la matrice et les cristaux de polymère. Le problème qui se pose c'est la difficulté de cristalliser la plupart des chromophores de NLO ⁶². La co-cristallisation du mérocyanine de Brooker avec les cristaux de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde fournit aisément un enchainement idéal pour une application électro-optique. Des réponses optiques non linéaires d'une monocouche-assemblée (SAM) contenant le chromophore **14** de mérocyanine (**Figure I-10**) sur l'or dans l'eau et l'éthanol ont été étudiées par la deuxième génération harmonique (**SHG**) ⁶³.

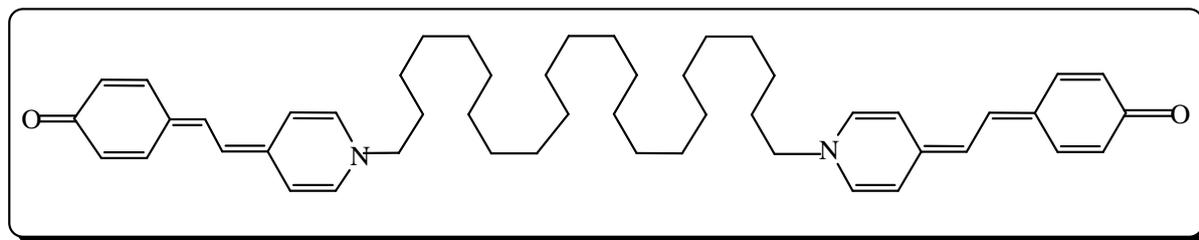


Figure I-10 : la formule de mérocyanines **14**

Les auteurs ont appliqués ce concept pour optimiser la NLO et les chromophores de P.R. et pour concevoir la mérocyanine complémentaire souhaitée.

I.5.5. Piles solaires et énergie d'hydrogène

La construction d'un système efficace pour la conversion d'énergie légère en énergie chimique est l'un des sujets les plus importants du point de vue de l'utilisation d'énergie solaire propre.

La photocatalyse de l'eau en H_2 et O_2 est un processus prometteur pour la conversion et le stockage à énergie solaire⁶⁴⁻⁶⁵, mais une irradiation par la lumière visible n'a pas été encore établie. Comme stratégie pour la lumière visible efficace, la sensibilisation spectrale des semi-conducteurs à large bande de Gap par des mérocyanines a été étudiée pour la production photocatalytique de H_2 à partir de l'eau⁶⁶⁻⁶⁸. Abe et coll.^{69,70} ont étudié la photocatalyse pour la production efficace d'hydrogène à partir des solutions aqueuse d'iode sous l'irradiation de la lumière visible. Des piles solaires basées sur les électrodes TiO_2 ont été étudiées depuis la cellule de Gratzel et Coll. sur leurs efficacités de conversion raisonnables de la lumière solaire de forte intensité dans le courant électrique⁷¹. Récemment Matsui et Coll. ont rapporté la conception de cellules solaires multicolores sensibilisés par les mérocyanines colorées utilisant les électrolytes et les électrodes optimisés avec la transparence améliorée⁷².

Récemment Carlos Alberto Echeverry et son équipe ont réalisé une cellule solaire organique à base de mérocyanines dérivés de rhodanines **15** avec un taux de conversion 3.78 qui est proche d'une cellule solaire fabriquée par le silicium amorphe⁷³.

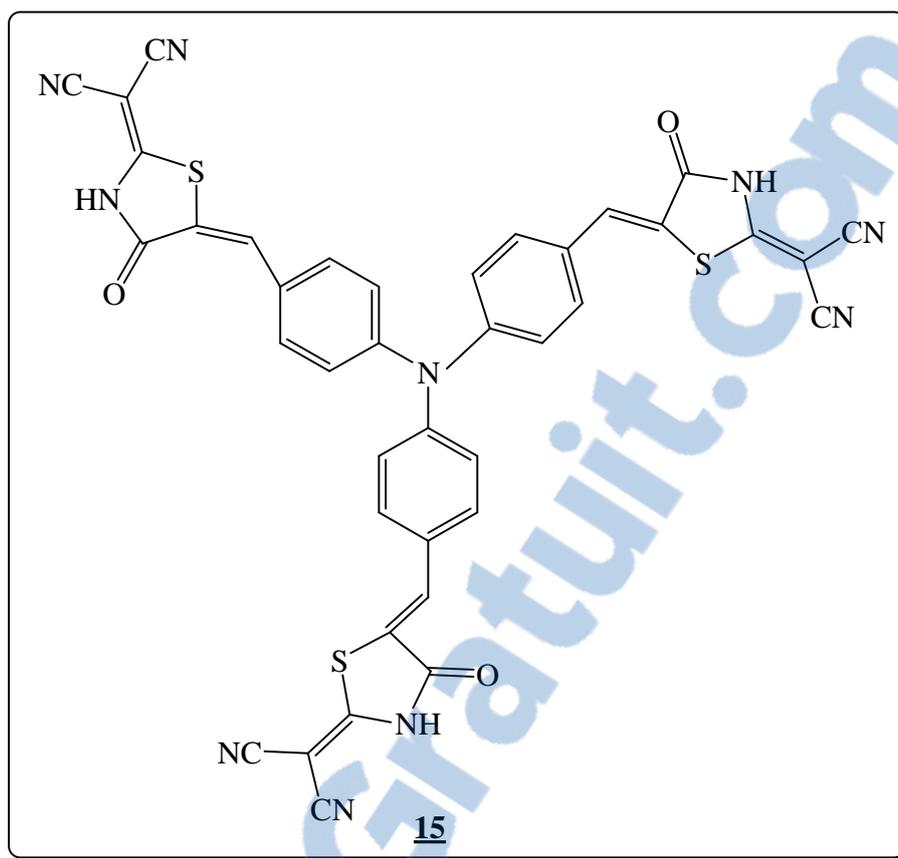


Figure I-11 : La formule de mérocyanines dérivés de rhodanines

I.5.6. Médecine

Le développement de nouveaux agents synthétiques des mérocyanines et les avancées en chimie de mérocyanines ont considérablement augmenté le potentiel pour la synthèse de drogues originales basées sur des mérocyanines contenant des composés qui possèdent des applications en médecine. Une série de cyanines tensio-sensibles comprenant des mérocyanines a été étudiée pour l'élaboration de la méthodologie pour la surveillance de l'activité multineuronale dans le système nerveux central ⁷⁴. La méthode *in vitro* simple proposée pour le criblage des mérocyanines photoélectriques vers leur utilisation pour des prothèses de rétine ⁷⁵. Les colorants de mérocyanine sont les sensibilisateurs prometteurs dans la thérapie photodynamique (PDT) du cancer ⁷⁶⁻⁷⁷. Ces mérocyanines peuvent sélectivement inhiber des cellules néoplasiques (leucémie, lymphome, cellules de neuroblastome) dans des greffes de moelle osseuse autologue et également des virus pathogènes dans la moelle osseuse et le sang ^{75, 78-80}. Les mérocyanines localisent principalement dans la membrane de plasma des cellules tumorales et de la majeure partie de leur phototoxicité est attribuée pour endommager l'occurrence en ce compartiment ⁸¹. Récemment la plupart des travaux s'intéresse à la

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

structure de la mérocyanine **MC540** (**15**, X=O, Y=S) (**Figure I-11**). La **MC540** a été employée dans la purge des cellules leucémiques de la greffe de moelle osseuse autologue. La structure chimique du **MC540** attire de nombreux chercheurs en chimie pharmaceutique. L'intérêt est focalisé sur la fonctionnalisation, le remplacement d'un hétéroatome par un atome de numéro atomique plus élevé (par exemple, l'oxygène pour soufre, 93, X = Y = S). Les rendements augmentent considérablement et son utilisation dans la photo-inactivation des virus enveloppés transmis par le sang a été également étudiée⁸².

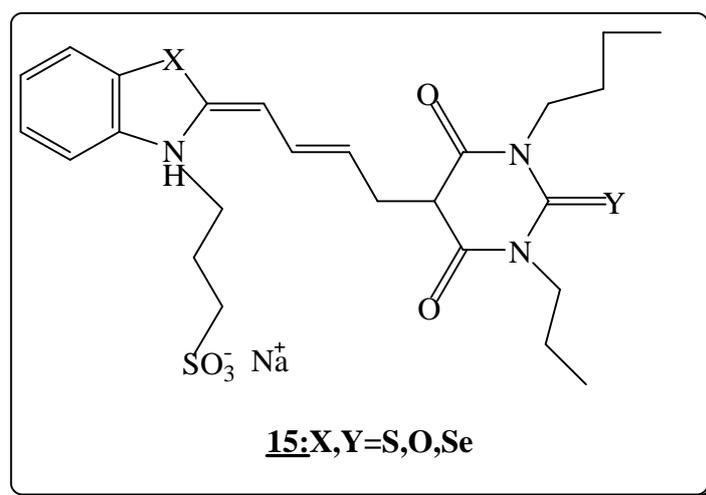


Figure I-12 : la formule de mérocyanines .

L'étude de la relation structure-activité des composés hétérocycliques conjugués reliés à la rhodanine ne cesse d'attirer les chercheurs. Les mérocyanines colorées telles que les rhodacyanines dérivées du benzothiazole de pyridinium avec (n = 0) ont montré la meilleure activité⁸³.

A travers la littérature, nous constatons que l'emploi de structures synthétiques à grande délocalisation électronique fait l'objet d'une intense activité de recherche en raison des diverses et nombreuses applications thérapeutiques et surtout électroniques. Au cours de notre travail, nous utiliserons des structures à système conjugué, comportant dans leurs squelettes le motif thiazole. Ces structures feront l'objet d'étude empirique dans l'optique non linéaire et dans l'élaboration de cellule photovoltaïque.

References bibliographiques

1. Top Heterocycl Chem . 14. **2008**,p75
2. Hantzsch A., Trauman V., Liebigs Ann. Chem.,**1888**, 31, 249.
3. Babadjamian A , thèse de doctorat Université de Provence, Marseille, France, **1972**.
4. Warburton W. K., Chemical Reviews. **1957** , 57 ,1011.
5. Brooker L.G.S., Keys C.H., Heseltine D.W. , J. Am. Chem. Soc. **1951**,73,5350
6. Park S.Y, Oh S.W .Bull. Korean Chem. Soc. , **2003**, 24,569.
7. Kawakami M, Suzuki M, Kawai H, Ogawa K, Shishido T .Tetrahedron Lett. **1998**, 39,1763.
8. Aliaga C., Galdames J.S., Rezende M.C. , JJ Chem. Soc. **1997**,Perkin Trans 2, p 1055.
9. Clark R.J.H., Cooksey C.J., Daniels M.A.M, Withnall R. .Endeavour. **1993**, 17,191.
10. Cooksey C.J. .Molecules. **2001**,6,736.
11. Kovtun YUP, Prostota YAO, Shandura MP, Poronik YEM, Tolmachev AI .Dyes Pigm. **2004**, 60,215.
12. Yagi S., Maeda K., Nakazumi H .J. Mater. Chem. .**1999**,9,2991.
13. Kovtun Y.U.P., Prostota Y.A.O., Tolmachev A.I., Dyes Pigm . **2003** ,58,83.
14. Kay A.J, Woolhouse A.D., Gainsford G.J., Haskell T.G., Barnes T.H., Mc.Kinnie I.T., Wyss C.P., J. Mate. Chem. **2001**, 11,996.
15. Khokhlova L.V., Lebedeva G.K, Lukoshkin V.A., Bykova L.M. ..Russ. J. Gen. Chem. **2004** ,74,271.
16. Würthner F., Sens R., Etzbach K. H., Seybold G. , Angew. Chem. Int ., **1999**, Ed. 38,1649.
17. Fitjer L., Gerke R, Luettker W, Mueller P, Uson I .Tetrahedron. **1999**, 55,14421.
18. Streckowski L, Mason JC, Lee H, Say M, Patonay G .J Heterocycl Chem. **2004**, 41,227.
19. Nesterov VN, Aitov IA, Sharanin YUA, Struchkov YUT .Russ Chem Bull. **1996**, 45,164.
20. Benniston AC, Harriman A, McAvoya C .J Chem Soc Faraday Trans. **1997**, 93,3653
21. Benniston AC, Harriman A .J Chem Soc, Faraday Trans. **1998**, 94,1841.
22. Benniston AC, Harriman A, McAvoya C .J Chem Soc, Faraday Trans. **1998**, 94,519.
23. Touthkine A, Kraynov V, Hahn K J Am Chem Soc. **2003**,125,4132.
24. Hopley J, Malatesta V, Millini R, Parker WO Jr. Mol Cryst Liq Cryst. **2000**, 345,329.
25. Shimkin AA, Shirinian VZ, Nikalin DM, Krayushkin MM, Pivina TS, Troitsky NA, Vorontsova LG, Starikova ZA .Eur J Org Chem. **2006** , 2087.
26. Toman P, Bartkowiak W, Nešpùrek S, Sworakowski J, Zale'sny R .Chem Phys . **2005**,316,267.

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

27. Wohl CJ, Kuciauskas D .J Phys Chem. **2005**, B 109,22186.
28. Sheng Y, Leszczynski J, Garcia AA, Rosario R, Gust D, Springer J. J Phys Chem. **2004** , B 108,16243.
29. Hobley J, Malatesta V, Millini R, Parker WO Jr .Mol Cryst Liq Cryst. **2000** ,345,329.
30. Hobley J, Malatesta V, Millini R, Montanan L, ParkerWO Jr .Phys Chem Chem Phys. **1999** ,1,3259.
31. Hobley J, Malatesta V .Phys Chem Chem Phys . **2000**, 2,57.
32. Wojtyk JTC, Wasey A, Kazmaier PM, Hoz S, Buncel E .J Phys Chem . **2000**, A 104:9046.
33. Abdel-Halim ST, Awad MK .J Mol Struct . **2005**, 754,16.
34. Leng W, Würthner F, Kelley AM .J Phys Chem. **2005** ,A 109,1570.
35. Albert IDL, Marks TJ, Ratner MA J Phys Chem .**1996**. 100,9714.
36. Brooker LGS, Keys CH, Sprague RH, Van Dyke RH, Van Zandt E, White FL, Cressman HWJ, Dent SG .J Am Chem Soc. **1951**. 73,5332.
37. Brooker LGS, Keys CH, Heseltine DW .J Am Chem Soc. **1951**,73,5350
38. Reichardt C .Solvents and solvent effects in organic chemistry. **2003**, 3^{eme} edd. Wiley, Weinheim.
39. Reichardt C Chem Rev. **1994**. 94,2319.
40. Morley JO, Morley RM, Docherty R, Charlton MH .J Am Chem Soc. **1997**. 119,10192.
41. Katoh T, Inagaki Y, Okazaki R .J Am Chem Soc . **1998** ,120,3623.
42. Citterio D, Kawada T, Yagi J, Ishigaki T, Hisamoto H, Sasaki S, Suzuki K .Anal Chim Acta. **2003** ,482,19.
43. Citterio D, Omagari M, Kawada T, Sasaki S, Suzuki Y, Suzuki K .Anal Chim Acta. **2004**, 504,227.
44. Miltsov S, Encinas C, Alonso J .Tetrahedron Lett. **2001**, 42;6129.
45. Rivera L, Puyol M, Miltsov S, Villuendas F, Alonso J .Sens Actuators. **2006** , B 114,705.
46. Gao F, Yang Y .J Photopolym Sci Technol. **2000**,13,265.
47. Furuki M, Tian M, Sato Y, Pu LS .Appl Phys Lett. **2000**, 77,472.
48. Bernas T, Dobrucki J. Cytometry. **2002**, 47,236.
49. Dai Z, Dähne L, Donath E, Möhwald H .Langmuir . **2002**, 18,4553.
50. Kobayashi T (ed) .**1996**,J-aggregates. World Scientific, Singapore
51. Harrison WJ, Mateer DL, Tiddy GJT J Phys Chem, **1996**,100,2310.
52. Murata M, Villeneuve M, Nakahara H .Chem Phys Lett . **2005**, 405,416.
53. Murata M, Mori K, Sakamoto A, Villeneuve M, Nakahara H . Chem Phys Lett. **2005**

405,32.

54. Ikegami K, Mingotaud C, Lan M .Thin Solid Films. **2001**, 393,193.
55. Fujimoto Y, Ozaki Y, Takayanagi M, Nakata M, Iriyama K J Chem Soc, Faraday Trans . **1996**,92,413.
56. Fujimoto Y, Ozaki Y, Iriyama K . J Chem Soc, Faraday Trans.**1996**, 92,419.
57. Kato N, Prime J, Katagiri K, Caruso F .Langmuir. **2004**, 20, 5718.
58. Ostroverkhova O, Moerner WE Chem Rev . **2004**.104,3267.
59. Würthner F, Wortmann R, Meerholz K . Chem Phys Chem. **2002**,3,17.
60. Marder SR, Cheng L-T, Tieman BG, Friedli AC, Blanchard-Desce M, Perry JW, Skindhoj J Science. **1994**, 263,511.
61. Kanis DR, Ratner MA, Marks TJ .Chem Rev . **1994**, 94,195.
62. Pan F, Wong MS, Gramlich V, Bosshard C, Gunther P J. Am Chem Soc . **1996** ,118,6315.
63. Tsuboi K, Seki K, Ouchi Y, Fujita K, Kajikawa K .Jpn J Appl Phys. 2003, 42;607.
64. Fujishima A, Honda K . Nature. **1972**, 37,238.
65. Kudo A, Domen K, Maruya K, Aika K, Onishi T .J Catal . **1988**, 111,67.
66. Abe R, Hara K, Sayama K, Domen K, Arakawa H .J Photochem Photobiol . **2000**, A 137,63.
67. Hara M, Waraksa CC, Lean JT, Lewis BA, Mallouk TE . J Phys Chem.**2000**, A 104, 5275.
68. Abe R, Sayama K, Domen K, Arakawa H . Chem Phys Lett.**2001**, 344,339.
69. Abe R, Sayama K, Arakawa H . J Photochem Photobiol.**2004**, A 166,115.
70. Abe R, Sayama K, Arakawa H . Chem Phys Lett.**2003**, 379,230.
71. O'Regan B, Gratzel M . Nature.**1991**, 353,737.
72. Otaka H, Kira M, Yano K, Ito S, Mitekura H, Kawata T, Matsui F . J Photochem Photobiol.**2004**, A 164,67.
73. Echeverry C A, Insuasty A, Herranz M A, Ortíz A, Cotta R, Dhas V , Echegoyen L, Insuasty B, Martín N. Dyes and Pigments.**2014** ,107 ,9
74. Wu J-Y, Lam Y-W, Falk CX, Cohen LB, Fang J, Loew L, Prechtl JC, Kleinfeld D, Tsau Y. Histochem.**1998**, J 30,169.
75. Matsuo T . Acta Med Okayama.**2003**, 57,257.
76. Sta'skowiak E, Dudkowiak A, Hany'z I, Wiktorowicz K, Fra. ckowiak D . J Photochem Photobiol.**2004**, A 163 ,127.
77. Sta'skowiak E, Dudkowiak A, Wiktorowicz K, Cofta J, Fra.ckowiak D .) J Photochem Photobiol.**2005**, A 169,159.

Chapitre I: Rappels bibliographiques sur les mérocyanines

78. Dougherty TJ, Gomer CJ, Henderson BW, Jori G, Kessel D, Korbelik M, Moan J, Peng Q . J Natl Cancer Inst.**1998**, 90,889.
79. Zareba M, Niziolek M, Korytowski W, Girotti AW . Biochim Biophys Acta .**2005**,1722,51.
80. Peng Q, Berg K, Moan J, Kongshaug M, Nesland JM . Photochem Photobiol **1998**,65,235.
81. Dougherty TJ, Gomer CJ, Henderson BW, Jori G, Kessel D, Korbelik M, Moan J, Peng Q . J Natl Cancer Inst .**1998**,90,889.
82. Günther WHH, Searle R, Sieber F . Sem Hematol.**1992**, 29,88.
83. Krieg M, Bilitz JM, Srichai MB, Redmond RW . Biochim Biophys Acta.**1994**. 1199,149.

**CHAPITRE II : Synthèse et détermination
structurale de 3- N-aryl, 2-thioxo thiazolidine-4-ones et de
5-arylidène, N-aryl- 2-thioxo thiazolidine-4-ones**

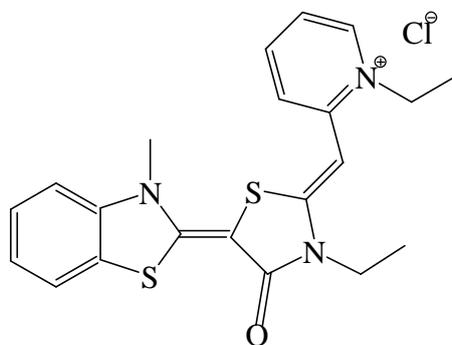
II.1.-Introduction

Ces dernières décennies, les hétérocycles suscitent un intérêt important et grandissant sur les possibilités de synthèse tant les perspectives d'applications sont énormes.

Les hétérocycles à base de thiazole, occupent une place primordiale dans la synthèse organique depuis la découverte du noyau thiazole par Hantzsch en 1887.

La thiazolidine-4-one-2-thione (rhodanine), la thiazolidine-2-one-4-thione (isorhodanine), la thiazolidine-2,4- dithione (thiorhodanine), la thiazolidine-2,4-dione et leurs dérivés sont très exploités dans le domaine de l'industrie. Les rhodanines trouvent leur application en tant qu'agent de vulcanisation pour divers genres de caoutchouc : l'ajout de la rhodanine, de la thiazolidine-2,4-dione et de leurs dérivés aux compositions photosensibilisateurs mène à l'amélioration des qualités de ces compositions¹. La thiazolidine-2,4-dione est un inhibiteur de la corrosion des aciers doux dans la solution acide. Une explication possible de sa capacité d'empêcher la corrosion métallique est sa coordination sur la surface métallique. La rhodanine, la 4- thiorhodanine et leurs dérivés azotés conviennent comme ligands dans des composés de coordination².

Dans le domaine pharmacologique nous citerons l'exemple du MKT 077 comme agent antipsychotique et antitumorale



MKT077

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux 3-N-aryl thiazolidine-4-one-2-thiones et leurs dérivés les arylidènes.

II.2.1. Rappels bibliographique sur les thiazolidinones

Les méthodes de synthèse des thiazolidinones et leurs dérivés sont largement décrits dans la littérature, nous allons donner un aperçu sur quelques méthodes très utilisées au laboratoire.

II.2.1.1. Utilisation comme réactif un α -halo acide ou ses dérivés

L'hétérocyclisation selon le schéma réactionnel donné par la figure II-1. Les rendements obtenus varient entre 14 et 19%³.

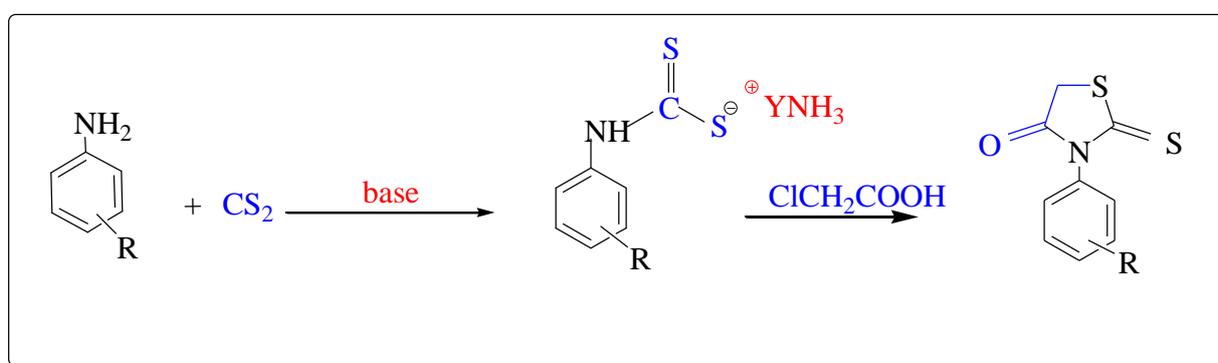


Schéma II-1 : Synthèse de thiazolidinones à partir d'un α -halo acide ou ses dérivés.

II.2.1.2. Utilisation d'un acide thioacétique

À part la méthode classique, diverses méthodologies sont employées, telle que l'activation micro-onde et l'ultrason. Ces méthodes conduisent à de meilleurs rendements⁴.

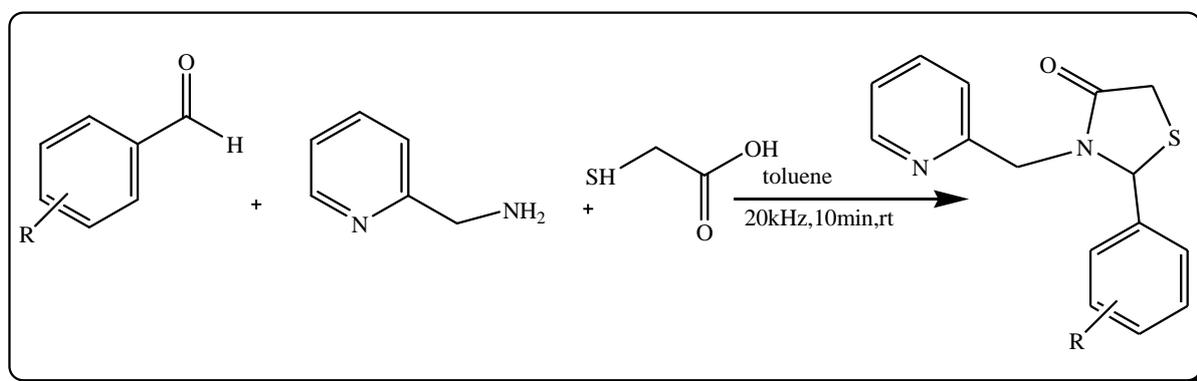


Schéma II-2 : Synthèse de thiazolidinones à partir d'un acide thioacétique

II.3. Synthèse et Caractérisation de 3-N-Aryl-2thioxo thiazolidine-4-ones

II.3.1. Synthèse des 3-N-arylthiazolidine-4-one-2-thiones(R)

Le chemin réactionnel pour l'obtention des 3-N-aryl thiazolidine-4-one-2-thiones est le Schéma II- 1.

Beaucoup de travaux sont réalisés sur les 3-N-arylthiazolidine-4-one-2-thiones. Diverses méthodes de synthèses sont proposées dans la littérature ⁴. Mais le problème qui se pose, c'est l'obtention de faibles rendements. Aussi dans un premier temps nous avons essayé d'améliorer le rendement en réalisant une étude d'optimisation de la réaction.

D'après le schéma réactionnel plusieurs facteurs peuvent intervenir : la nature de l'ion ammonium du DTC, le solvant et la nature du cation de l'électrophile.

II.3.1.Synthèse des sels de dithiocarbamate(DTC)

La première étape consiste à synthétiser le sel de DTC de différentes amines aromatiques selon les deux voies :

- Dans la première méthode le DTC est obtenu selon le schéma 2, avec l'hydroxyde d'ammonium comme base.

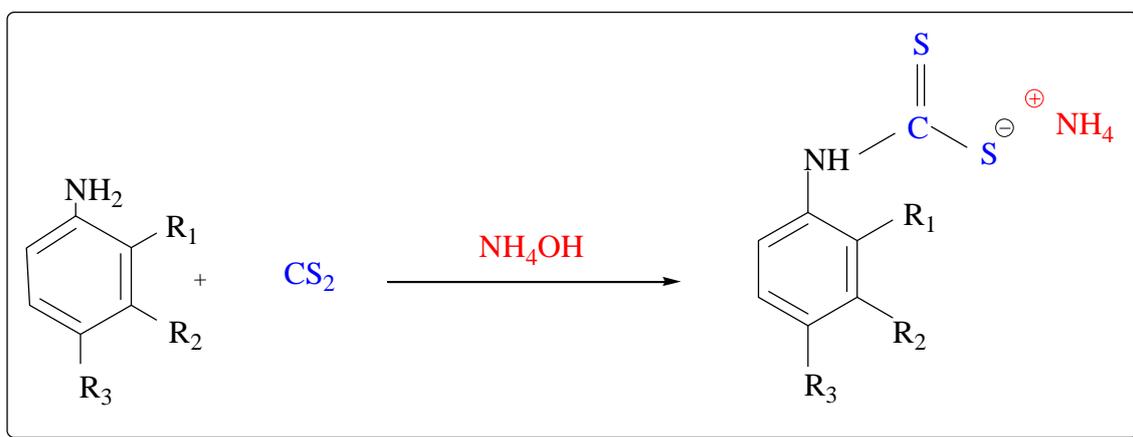


Schéma II-3 : Schéma général pour l'obtention du sel DTC d'ammonium.

Les rendements de la réaction varient selon la position et la nature du substituant de l'amine aromatique (Tableau II- 1).

Tableau II-1 : Rendements des aryldithiocarbamates d'ammonium D

composé	R ₁	R ₂	R ₃	Rdt %
<u>D1</u>	CH ₃	H	H	98
<u>D2</u>	O CH ₃	H	H	98
<u>D3</u>	OC ₂ H ₅	H	H	95
<u>D4</u>	H	H	O CH ₃	58
<u>D5</u>	H	H	F	95
<u>D6</u>	H	H	CH ₃	50
<u>D7</u>	F	H	H	78

-la deuxième méthode consiste à synthétiser du sel DTC à partir d'amines aromatiques, du bisulfure de carbone et de la triéthylamine, selon le schéma II- 4.

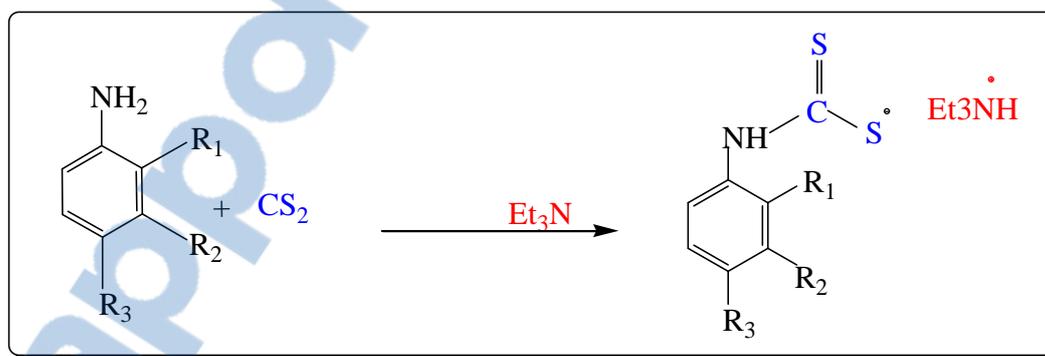


Schéma II-4:Schéma général pour l'obtention du sel de DTC d'ammonium de triéthylamine.

Cette méthode conduit à des sels de DTC d'ammonium de triéthylamine avec un rendement de 100%. Cet écart de rendement entre la 1^{ière} et la 2^{ième} méthode est dû à la basicité du milieu (la triéthylamine est utilisée comme solvant et réactif).

II.3.2.Synthèse des 3-N-arylthiazolidine-4-one-2-thiones R

La deuxième étape consiste à synthétiser des 2- thioxo-N-aryl thiazolidine-4-ones à partir du sel DTC synthétisé précédemment.

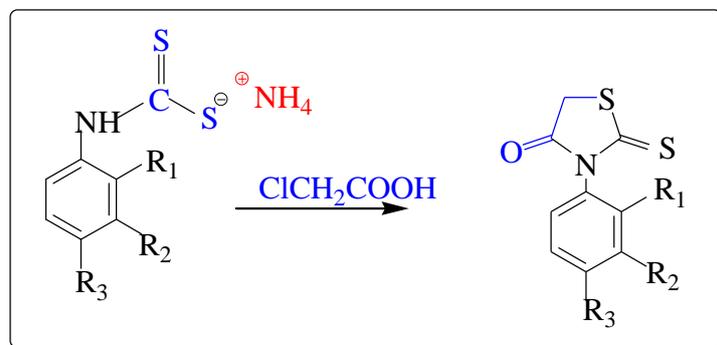


Schéma II- 5: Schéma général pour l'obtention des thiazolidinones à partir de sel DTC.

II.3.2.1.Mécanisme de la réaction : Les 3-N-arylthiazolidine-4-one-2-thiones sont obtenues selon la réaction de condensation de Hantzsch(Schéma II-6)

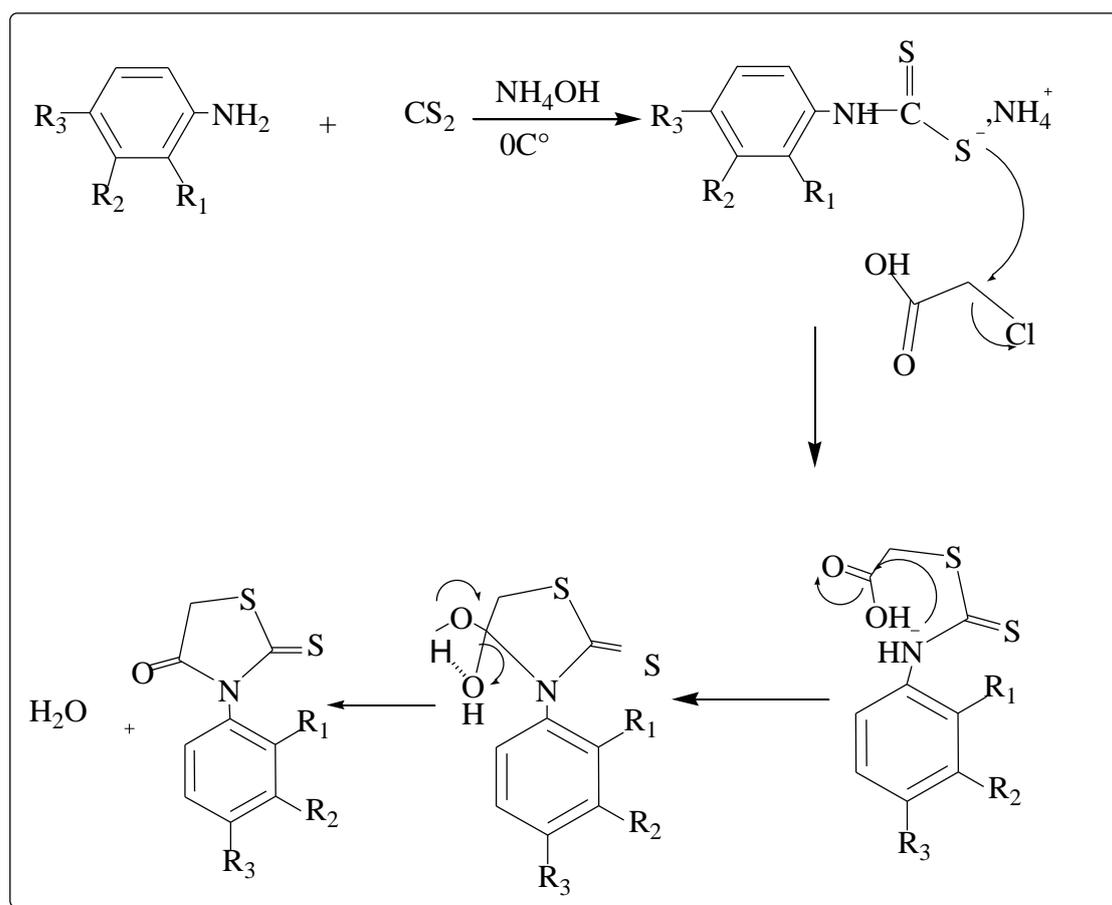


Schéma II- 6: Mécanisme de cyclisation de Hantzsch.

Chapitre II : Synthèse et détermination structurale de 3- N-aryl, 2-thioxo thiazolidine-4-ones et de 5-arylidène, N-aryl- 2-thioxo thiazolidine-4-ones

Cette réaction de condensation repose sur le pouvoir nucléophile du soufre et sur l'électrophile le carbone porteur d'halogène suivi d'une cyclisation avec un départ du proton lié à l'atome d'azote. La déshydratation se fait en milieu acide par chauffage.

Les rendements des composés **R** obtenus sont donnés dans le tableau II- 2.

Tableau II. 2. : Rendement des composés **R**

composé	R ₁	R ₂	R ₃	Rdt %
<u>R1</u>	CH ₃	H	H	90
<u>R2</u>	O CH ₃	H	H	10
<u>R3</u>	OC ₂ H ₅	H	H	15
<u>R4</u>	H	H	O CH ₃	55
<u>R5</u>	H	H	F	10
<u>R6</u>	H	CH ₃	H	65
<u>R7</u>	F	H	H	78

Nous remarquons que les rendements sont moyens ou très faibles lorsque nous avons des groupements électrodonneurs par effet mésomères. Ceci est dû à l'équilibre énolique qui est mis en exergue par la RMN du proton et Infra-rouge .

La spectroscopie Infra Rouge permet de mettre en évidence surtout la présence d'une bande large vers 1724 cm⁻¹. Ce qui caractérise la forme carbamide.

○ **2-thioxo-3-N-(2-méthoxyphényl)thiazolidine-4-one R2:**

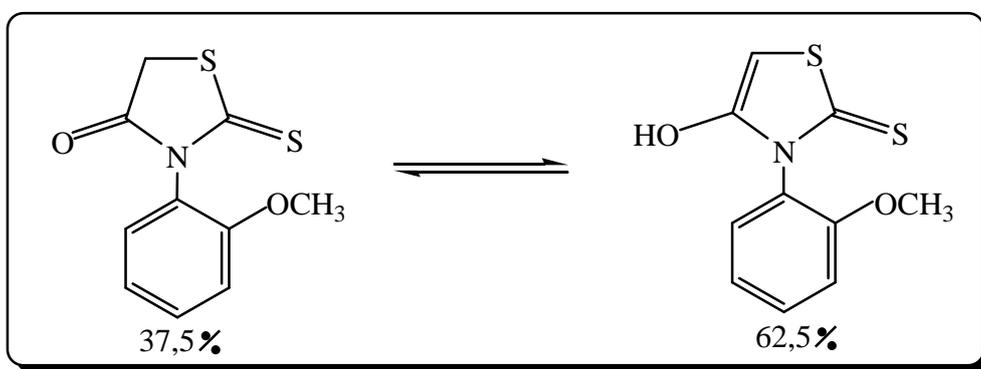
1- Résonance magnétique nucléaire:

O RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz), δ(p.p.m):8.018 (s, 1H); 8.011 (s, 1H);7.10(m, 8H); 4.01(s,1H); 4.02(s,1H); 3.884 (s, 6H,).

En R.M.N. du proton nous remarquons la présence de deux signaux différents: un doublet à 4,01 et 4.02 et deux singulets à 8.018 et 8.011 p.p.m . A partir de ces résultats nous pouvons faire les constatations suivantes:

- Le déplacement chimique à 4,01 et 4,02 p.p.m. correspondent aux deux protons du méthylène de la forme cétonique; le doublet montre que les deux protons ne sont pas identiques. Nous n'observons pas le couplage J^2 entre les deux protons qui doit être très faible.

-A 8.011 p.p.m., apparaît un signal sous forme d'un singulet qui est dû au proton méthinique de la forme énolique de l'équilibre donné par le schéma II-7. Le proton de l'hydroxyle apparaît sous forme d'un singulet à 8,018 p.p.m. Le rendement relatif est de 62,5 % pour le produit énolique.



SchémaII-7: Equilibre énolique

réalisé la synthèse des composés **R2**, **R3**, composés qui ont été obtenus avec un très faible rendement. A partir de ces résultats, nous avons essayé d'optimiser la réaction pour améliorer les rendements. Dans cette étude d'optimisation, nous avons réalisé la synthèse des composés **R2**, **R3**, composés qui ont été obtenus avec un très faible rendement.

II.3.2.2.Optimisation de la réaction

Deux étapes sont importantes dans cette condensation:

II.2.2.2.1.Influence de la dureté du cation

La première étape qui est l'étape de cyclisation, dépend de la dureté du cation selon la théorie de Pearson⁵. Dans cette étude nous avons utilisé le chloro-2 acide acétique, le chloro-2 acétate de sodium et le chloro-2 acétate de lithium. La dureté d'un cation dépend du rayon de l'atome et de la charge du cation par conséquent celle du Li^+ est plus élevée que celle du Na^+ .

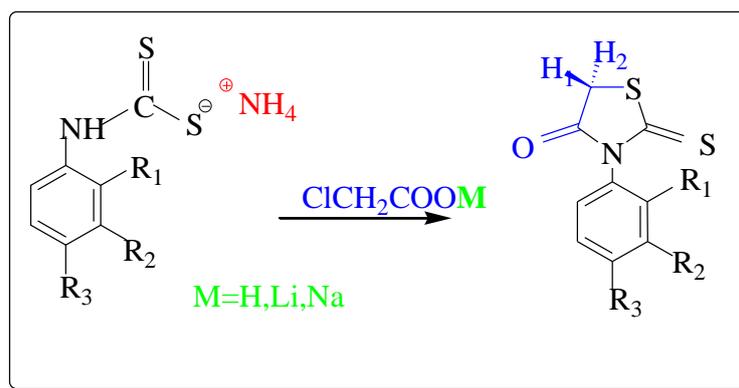


Schéma II-8: Schéma général pour l'obtention des thiazolidinones avec différents cations.

Tableau II. 4 : Rendement des composés **R** selon le cation.

composé	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺
<u>R2</u>	Equilibre énolique	Carbonyl Faible quantité	Carbonyl 80
<u>R3</u>	Equilibre énolique	Carbonyl Faible quantité	Carbonyl 65

Les valeurs obtenues dans le tableau II-4 montrent que l'utilisation du cation métallique conduit seulement à la forme carbonyl. D'autre part nous remarquons que le rendement diminue avec la diminution de la dureté.

Par conséquent dans la suite de nos travaux nous allons utiliser l'acétate de sodium.

II.3.2.2.2. Influence de la concentration de l'acide chlorhydrique

Dans la deuxième étape de cette optimisation nous nous sommes intéressés à l'étape clé de la réaction qui est la déshydratation donc à l'effet de la concentration de l'acide chlorhydrique. Le même mode opératoire est utilisé en faisant varier la concentration. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 : Rendement des composés **R** en fonction de la concentration de HCl

composé	C ₁ =0.01M	C ₂ =0.08M	C ₃ =0.2M
<u>R2</u>	21	80	78
<u>R3</u>	31	32	65
<u>R5</u>	5	10	20

Nous constatons que les rendements de la réaction augmentent avec l'acidité du milieu.

Les conclusions que nous tirons de cette optimisation sont les suivantes :

-Avec le cation métallique la réaction donne une thiazolidinone pure, ce qui démontre que la théorie de Pearson est vérifiée.

-Le rendement de la cyclisation dépendant de la dureté du cation en effet le rendement de la forme carbonyle augmente quand la dureté diminue.

-L'acidité favorise la déshydratation.

Dans la suite de nos travaux nous avons utilisé l'acétate de sodium, l'acide chlorhydrique à 0,2M pour la synthèse des composés R2, R3, R5.

II.3.2.3.Etude spectrale

Les 2- thioxo- thiazolidine-4-ones sont caractérisées par RMN (¹H, ¹³C) et par IR.

II.3.2.3.1.Résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H)

Les thioxothiazolidinones sont caractérisées généralement par les protons de l'aryle et les protons du méthylène. :

- Les signaux des protons aromatiques apparaissent sous forme de multiplets dans l'intervalle 7.06-7.45ppm ; la variation du déplacement chimique des protons dépend de l'électronégativité du substituent lié au noyau benzénique.

-Le deuxième groupe est celui des protons du méthylène dont le déplacement chimique est dans l'intervalle 3,98- 4,19 p.p.m.

-Le troisième groupe est celui des protons du substituant alkyle du phényle.

Nous allons donner deux exemples de spectre :

1^{er} exemple : N(2-méthoxyphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one (Fig.II.3).

Les signaux des protons stéréogéniques du méthylène hétérocyclique apparaissent sous forme d'un système analogue à un système AB

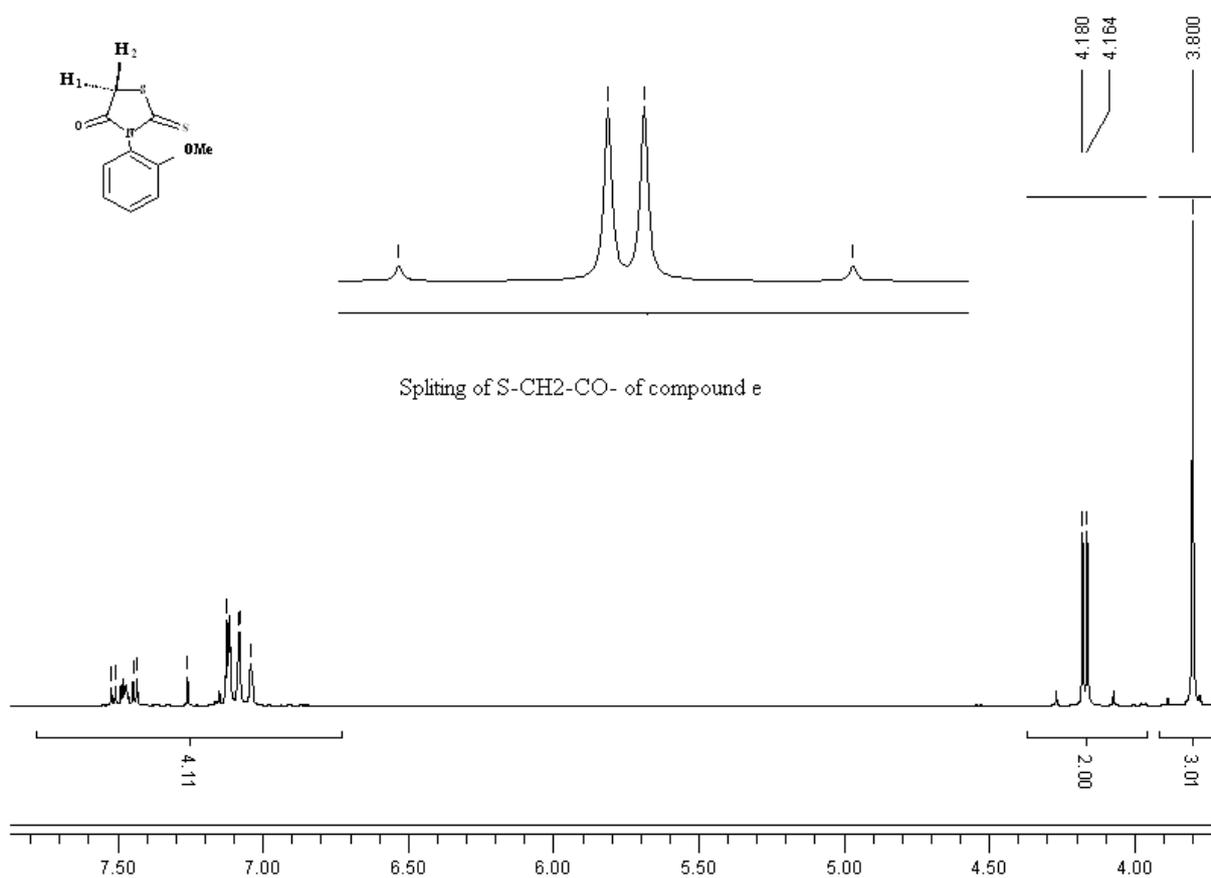


Figure II. 3 : Spectre de RMN de proton 2-méthoxyphényl-2-thioxothiazolidine-4-one

Le proton à 4,16ppm se trouve dans la zone de blindage de l'aryle et celui à 4,18ppm dans la zone de déblindage. Leur constante de couplage J_2 est de 18,14 Hz. La différence des déplacements chimiques est de l'ordre de 0,02 p.p.m. Cette faible différence ne peut s'expliquer que par une faible barrière de rotation ⁶comme le montre le schéma suivant :

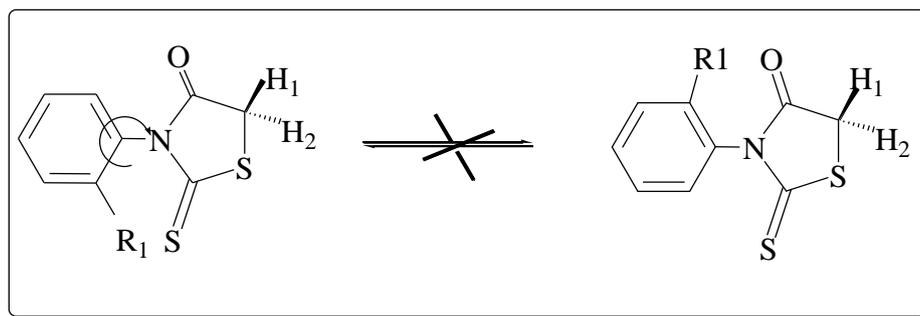


Schéma II- 9: L'empêchement de la libre rotation autour de la liaison C-N.

Ce phénomène de non équivalence n'apparaît pas dans les N-(2- alkylphényl) et les N-(3,4 alkyl/oxyalkylphényl)2-thioxo thiazolidine-4-ones. Ces résultats sont confirmés par la littérature^{3,6}. Il est fort probable que dans les N-(2- alkylphényl), 2-thioxo thiazolidine-4-ones, nous sommes en présence d'un phénomène d'effet de solvant du à la présence du doublet libre de l'oxygène car le même phénomène se produit lorsqu'on a un halogène au lieu de l'oxygène⁶ : ceci peut se traduire par l'interaction entre le doublet libre et le solvant utilisé en RMN.

2^{ème} exemple : 3-N-(2-éthoxyphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one (Fig II-4)

Dans les spectres RMN¹H de tous les composés contenant l'éthoxyle, les protons géminés H_a et H_b apparaissent sous forme deux octets (système ABX₃) dans la région de 4.00-4.16 ppm avec une faible constante de couplage $J_2 = 2.2$ Hz et une J_3 de 17 Hz comme le montre la figure II-4. La non équivalence de ces protons provient de l'empêchement de la libre rotation autour de l'axe de chiralité C₂ (N_{het}-C_{aryl}) due à l'effet stérique du carbonyle et du groupement OC₂H₅. Ce phénomène confirme également la non planéité de la molécule.

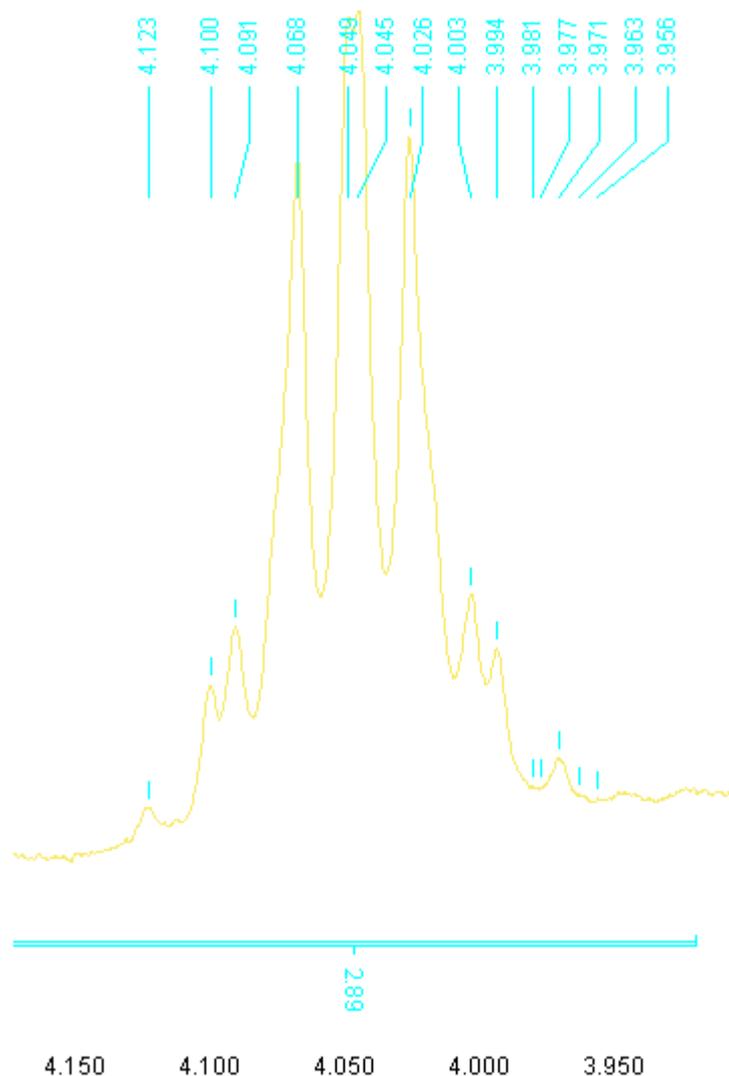


Figure II- 4 : Déplacement chimique-Etalement de 3.95 à 4.15 p.p.m. des signaux du groupement O-CH₂-CH₃.

II.3.2.3.2. Résonance magnétique nucléaire du ¹³C

En résonance magnétique nucléaire du ¹³C, les -2-thioxo-3-N-arylthiazolidine-4-ones sont caractérisées par le déplacement chimique des carbones du C=S, C=O et H₂Chét.

Les déplacements chimiques du C=S varient de 172.99 à 176.45 ppm et ceux du C=O de 200.99 à 201.35. Dans certains le C=S est invisible à cause de la faible intensité.

II.3.2.3.3. Spectroscopie Infra-rouge

En I.R, pour la série des N-Arylthiazolidine-4-ones, on distingue les bandes d'absorption caractéristiques suivantes :

- $\nu(\text{C-H}) : 3116-3057\text{cm}^{-1}$.
- $\nu(\text{C=O}) : 1733-1753\text{cm}^{-1}$.
- $\nu(\text{C=C}) : 1513-1610\text{cm}^{-1}$.
- $\nu(\text{C=S}) : 1200-1290\text{cm}^{-1}$.

En conclusion dans cette partie de notre travail nous avons synthétisé une série de thioxo-thiazolidinones pures avec de bons rendements. La labilité des protons du groupement méthylène confère à la thioxothiazolidinone des propriétés acides, d'où leur utilisation dans des réactions d'alkylation.

II.4. Synthèse de 5-arylidène-3-N-aryl-2-thioxo-thiazolidine-4-ones A

Comme nous l'avons signalé, les N-Arylthiazolidinones peuvent être utilisées dans des réactions d'alkylation en milieu basique. Dans cette partie les N-Arylthiazolidinones réagissent avec une série d'aldéhydes aromatiques en milieu basique selon la condensation de Knoevenagel (Schéma II- 10).

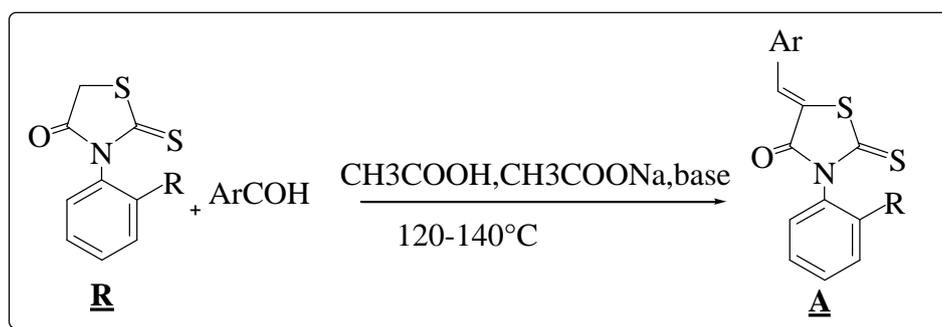


Schéma II-10 : Schéma général pour l'obtention des composés A.

Les composés A obtenus possèdent une structure analogue à celle d'une mérocyanine. La particularité des mérocyanines comme nous l'avons mentionnée dans le chapitre bibliographique est la forte délocalisation dans leur structure qui est constituée d'un fragment électro-donneur(D) qui est l'arylidène et d'un fragment électro-attracteur(A) qui est la thiazolidinone. La série de composés A synthétisés est donnée dans le tableau suivant.

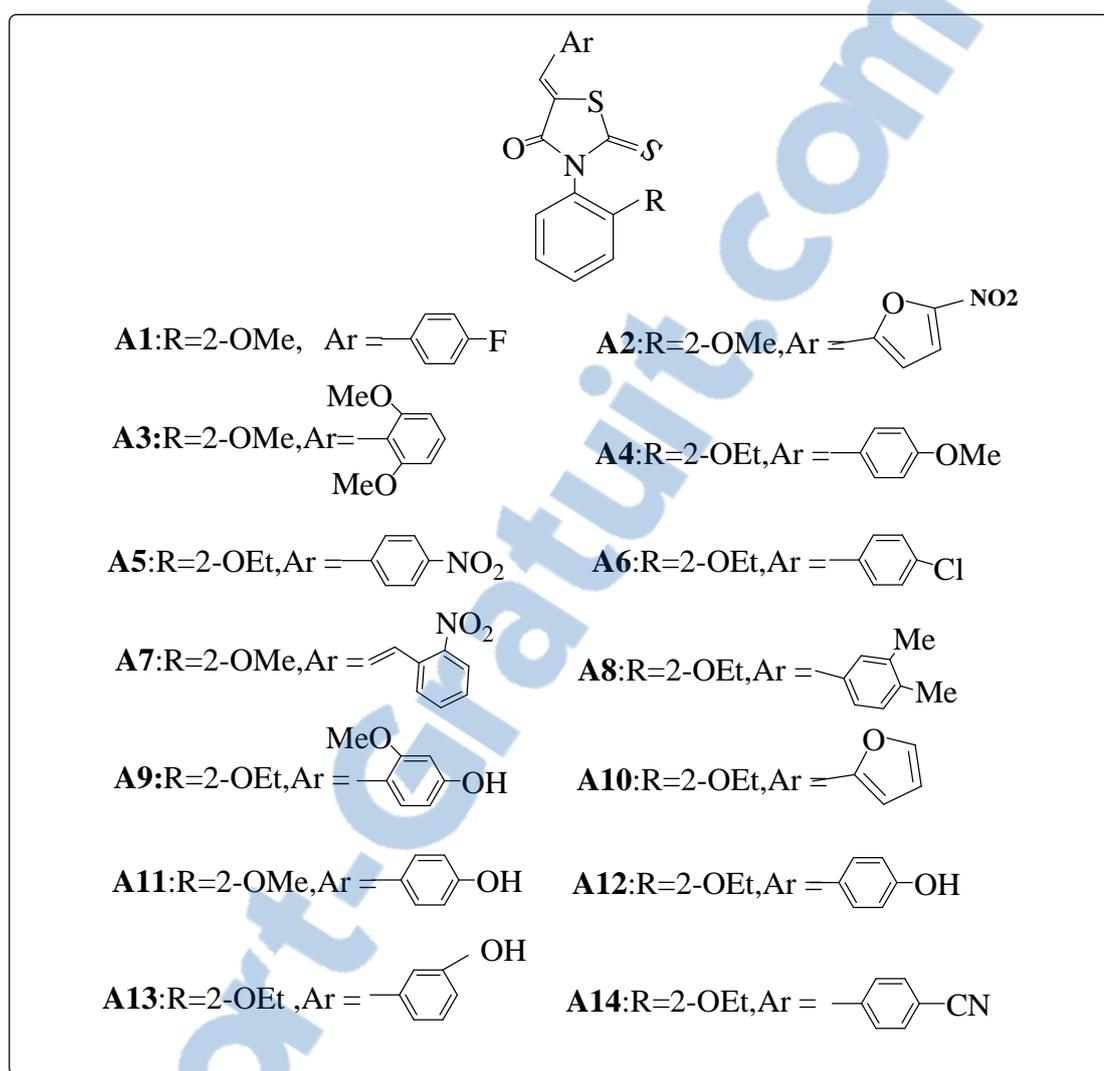


Figure II-5 : Composés **A** synthétisés.

Tableau II. 5 : Rendement des composés **A** synthétisés.

composés	Rdt %	composés	Rdt %
A1	10	A8	82
A2	9	A9	75
A3	7	A10	53
A4	14	A11	73
A5	75	A12	80
A6	79	A13	35
A7	90	A14	62

Comme le montrent les résultats reportés dans le Tableau II- 5 la réaction de Knoevenagel se fait avec des rendements appréciables

II.4.1. Etude spectrale

En résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), les signaux des protons du noyau aromatique apparaissent sous forme de massif dans l'intervalle 6.93-8.53 p.p.m.

Le proton du méthine H-C=Chét, déblindé par le groupement attracteur C=O, apparaît dans l'intervalle 7,50- 8.03 p.p.m. Si ce proton subit l'effet du soufre endocyclique le déblindage serait faible par rapport à celui de l'oxygène.

En résonance magnétique nucléaire du ^{13}C , les 5-arylidène-2-thioxo-3-N-arylthiazolidine-4-ones sont caractérisés par les déplacements chimiques des carbones du C=S, C=O et H-C=Chét. Les déplacements chimiques sont donnés dans le tableau II- 6. Les résultats obtenus sont conformes à la littérature⁶.

Tableau II- 6 : RMN ^{13}C des 5- arylidène, 2- thioxo-thiazolidine-4-ones synthétisés.

composé	$\delta_{\text{HC}=\text{C}_5}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}=\text{S}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C}=\text{O}}$ (ppm)
A1	154.90	167.23	192.93
A2	166.48	192.51	207.00
A3	154.79	173.11	201.05
A4	154.79	193.43	204.16
A5	154.21	167.19	191.65
A6	154.28	167.19	192.65
A7	154.02	166.04	191.90
A8	154.36	157.14	194.09
A9	167.42	192.00	193.00
A10	154.37	167.11	194.11
A11	160.72	166.55	193.16
A12	160.69	166.16	193.13
A13	160.67	168.89	193.00
A14	160.29	193.17	200.57

En spectroscopie Infra-Rouge les spectres de tous les composés sont réalisés dans le KBr. Les bandes les plus représentatives sont relevées: ν (bande large) : $3350-3494\text{cm}^{-1}$, ν (bande intense) C=O : $1692-1725\text{cm}^{-1}$, ν C=S : $1216-1257\text{cm}^{-1}$.

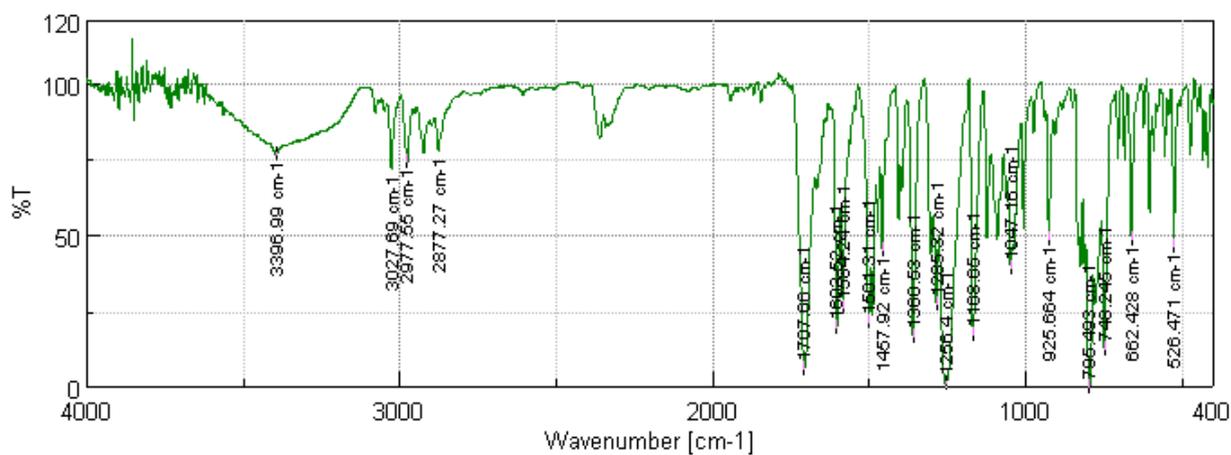
La bande d'absorption située dans l'intervalle $3350-3494\text{cm}^{-1}$ correspond à une liaison hydrogène qui peut être intra ou intermoléculaire. Ce phénomène peut être résolu par une étude de dilution en IR ou encore mieux par une diffraction RX. Cette étude nous permet de déterminer la géométrie (Z, E) de la molécule

II.4.2.Détermination structurale

Après la détermination de la structure du **A5** par RMN ^1H , ^{13}C la question qui se pose est celle de la géométrie des arylidènes **Z** ou bien **E** ? Pour répondre à cette question ? coimme nous avons obtenu une bande large aux environs 3496cm^{-1} , nous avons dans un premier temps réalisé une étude par spectroscopie infrarouge..

Le spectre I.R.solide montre la présence de la liaison hydrogène due à l'interaction de l'hydrogène du méthine $-\text{CH}=\text{C}_5$ (hétérocycle) et de la $-\text{C}=\text{O}$ vers 3496cm^{-1} et la vibration de valence de la $-\text{N}-\text{C}=\text{O}-$ vers 1707cm^{-1} , alors que la fonction N-C=O libre de la thiazolidine apparaît à 1740cm^{-1} . Ceci est conforme à la littérature⁷. Cette interaction peut être intra ou intermoléculaire. Ce phénomène peut être résolu par spectroscopie infrarouge ou encore mieux par DR X ce qui nous permet de déterminer la géométrie (Z, E) de la molécule.

Aussi nous avons entrepris dans un premier temps une étude de dilution par infrarouge dans du CCl_4 . Nous remarquons que la présence de la liaison hydrogène dépend de la concentration : plus on dilue et plus la bande située à 3496cm^{-1} disparaît. A la concentration de 4.10^{-3} mole/litre, elle disparaît complètement. Ce résultat nous permet d'attribuer une liaison hydrogène intermoléculaire.



FigureII- 7 : Spectre I.R.solide (KBr(a))

Cette dernière ne peut se faire qu'entre molécules de géométrie Z (Figure II- 8).

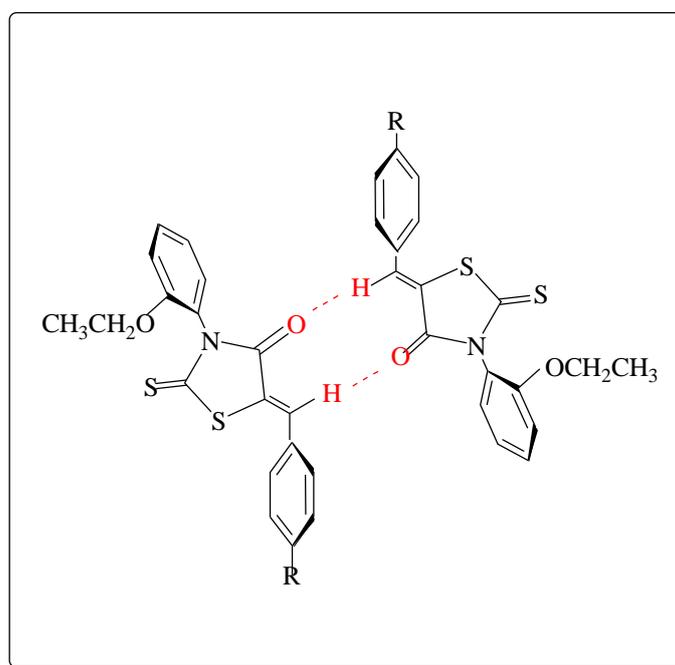


Figure II- 8: Liaison hydrogène intermoléculaire.

En résonance magnétique nucléaire, le proton du méthine, déblindé par le groupement attracteur C=O, apparaît à 7,73 p.p.m. Si ce proton subit l'effet du soufre endocyclique le déblindage serait faible par rapport à celui de l'oxygène. Ces résultats conformes à la littérature confirment également la présence d'un isomère de géométrie Z.

Pour compléter ces résultats obtenus par RMN et IR, une étude par diffraction RX est réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides, de l'université de Mostaganem.

II.5. Détermination de la Structure du composé **A5** par Diffraction RX

Nous avons sélectionné la molécule 5-(4-nitro-benzylidène)-3-N(2-éthoxyphényl)-2-thioxo-thiazolidine-4-one (**A5**) pour la diffraction RX.

Le mono cristal **A5** (Fig.II-9), sous forme prismatique, de couleur jaune, de dimension approximative 0.20 x 0.15x 0.10 mm, est obtenu par une recristallisation par évaporation dans l'éthanol.

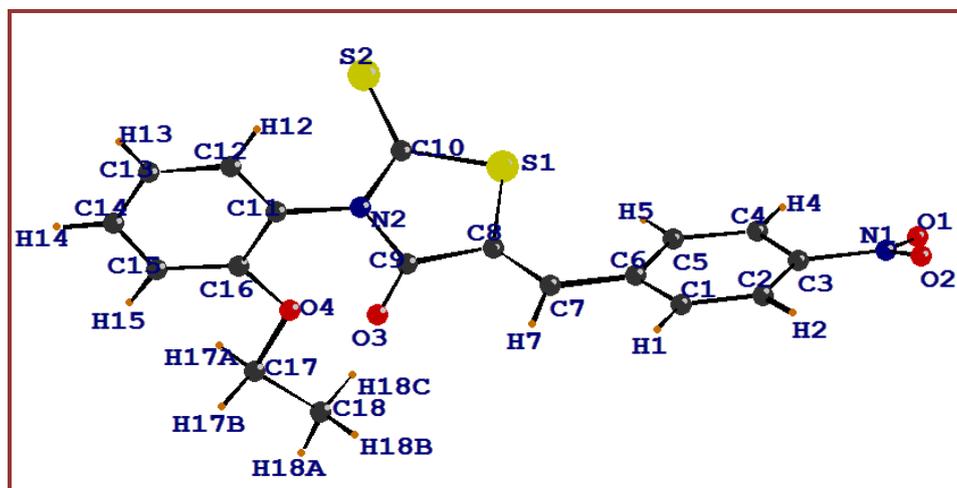


Figure II- 9 : Structure finale de la molécule **A5** après l'affinement.

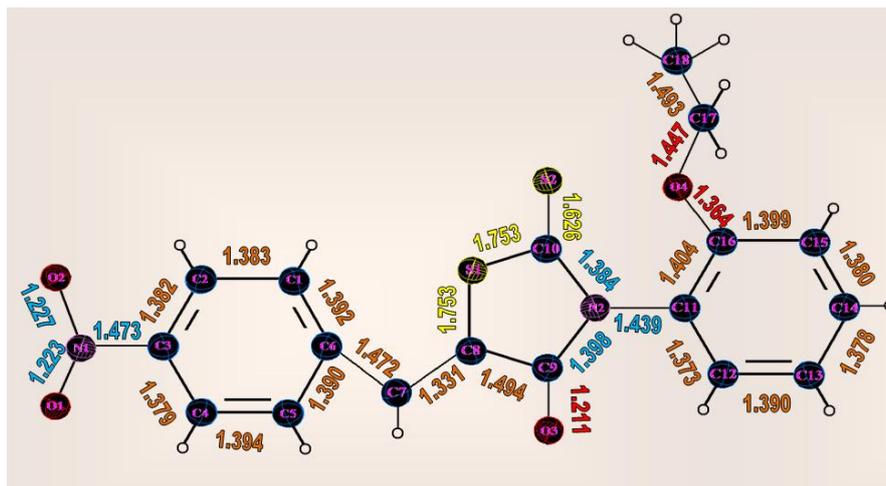


Figure II-10 : Représentation des distances interatomiques d'**A5** obtenues par DRX.

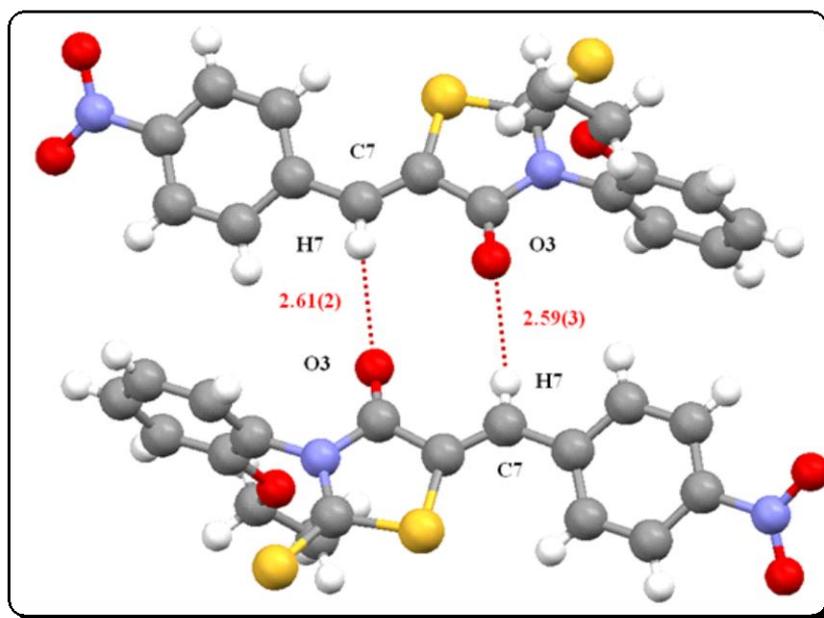
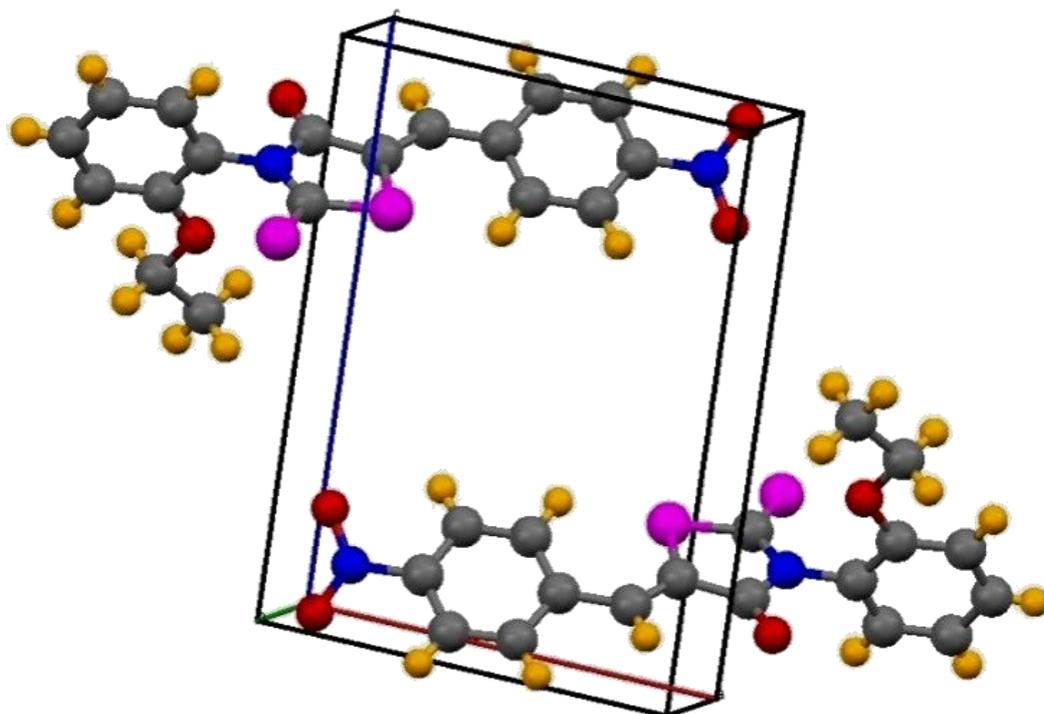


Figure II-11 : la Liaison C-H...O dans l'empilement



FigureII. 12 : Empilement de la molécule **A5** dans la maille cristalline.

La structure cristalline du ((Z)-5-(4-nitro-benzylidène)-3-N-(2-éthoxyphényl)-2-thioxo-thiazolidine-4-one a été résolue à la température ambiante. La résolution DRX de notre structure montre un monomère de formule $C_{18}H_{14}N_2O_4S_2$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$, du système triclinique avec les paramètres : $a = 9.1290 \text{ \AA}$, $b = 9.3717 \text{ \AA}$, $c = 12.1360 \text{ \AA}$, $\alpha = 102.133^\circ$, $\beta = 90.990^\circ$, $\gamma = 117.165^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 2.⁸

Tableau II- 7 : Valeurs des longueurs de liaisons (\AA) d obtenues par DRX,

la liaison	longueurs de liaisons	la liaison	longueurs de liaisons
S1 - C10	1.753(3)	C2 - C3	1.382(4)
S1 - C8	1.753(3)	C3 - C4	1.379(4)
S2 - C10	1.626(3)	C4 - C5	1.394(4)
O1 - N1	1.223(3)	C5 - C6	1.390(4)
O2 - N1	1.227(4)	C6 - C7	1.472(4)
O3 - C9	1.211(3)	C7 - C8	1.331(4)
O4 - C16	1.364(3)	C8 - C9	1.494(4)
O4 - C17	1.447(4)	C11 - C12	1.373(4)
N1 - C3	1.473(4)	C11 - C16	1.404(4)
N2 - C10	1.384(3)	C12 - C13	1.390(4)
N2 - C9	1.398(4)	C13 - C14	1.378(5)
N2 - C11	1.439(3)	C14 - C15	1.380(5)
C15 - C16	1.399(4)	C17 - C18	1.493(6)

Tableau II- 8 : Valeurs de l'angle de liaisons obtenues par DRX.

L'angle	Valeur de l'angle	L'angle	Valeur de l'angle
C10—S1 — C8	93.12(13)	C3 — C4 — C5	118.0(3)
C16 — O4 — C17	118.0(2)	C6 — C5 — C4	121.6(3)
O1 — N1 — O2	124.2(3)	C5 — C6 — C1	118.2(3)
O1 — N1 — C3	118.3(3)	C5 — C6 — C7	123.1(3)
O2 — N1 — C3	117.5(3)	C1 — C6 — C7	118.7(3)
C10 —N2 — C9	117.1(2)	C8 — C7 — C6	128.8(3)
C10 — N2 — C11	122.1(2)	C7 — C8 — C9	121.8(3)
C9 — N2 — C11	120.8(2)	C7 — C8 — S1	128.5(2)
C2 — C1 — C6	121.4(3)	C9 — C8 — S1	109.47(19)
C3 — C2 — C1	118.6(3)	O3 — C9 — N2	122.8(3)
C2 — C3 —C4	122.1(3)	O3 — C9 — C8	127.2(3)
C2 — C3 — N1	119.6(3)	N2 — C9 — C8	110.0(2)
C4 — C3 — N1	118.3(3)	N2 — C10 — S2	128.0 (2)

La structure cristalline (Fig. II-11) exhibe une interaction intermoléculaire du type C-H-O et C-H-S ou l'atome C (C2, C4, C5, C7, C13 et C14) réagit comme donneur et les atomes O (O1, O2 et O3) et S1 comme accepteurs. Dans cet état cristallin, les interactions intermoléculaires stabilisent la structure cristalline. Les différentes interactions par liaison hydrogène sont mentionnés dans le tableau II- 5. Tous les angles de liaison C—C—C, C—N—C et C—C—N sont proches de 120° indiquant que les électrons π de la molécule sont délocalisés.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les différentes méthodes spectroscopiques , la géométrie **Z** des arylidènes.

En résumé, dans cette partie quatorze composés 5- arylidène-2-thioxo-3-N-arylthiazolidine-4-ones ont été synthétisés et isolés avec de bons rendements. Cette réaction dépend du caractère électron-attracteur ou électron-donneur des substituant liés au noyau aldéhyde.. La détermination de structure a été accomplie par **IR** et **RMN, DRX**.

Ces molécules possédant des angles dièdres variables et des fragments à fortes délocalisations, sont de bons candidats pour des applications dans le domaine des cellules solaires et des systèmes optiques non linéaires.

References bibliographiques

1. Enchev V., Chorbadjiev S., Jordanov B. Chemistry of Heterocyclic Compounds. 2002 , 9, 1110.
2. Raper E. S. ,Coord. Chem. Rev. 1985, 61, 115.
3. Dogan,I., En ugueisteti.T., Iqli.S, Hannsohreak.A, Tetrahedron.1992 .48.No.35.
4. Cutshall N.S, O'Day C., Prezhdo M., Bioorg. Med. Chem. Lett, 2005,15, 3374.
5. Pearson R. G. Survey of Progress in Chemistry, 1969, 5, 1.
6. Karatas,M., KoniS., Dogan I., Can..J.Chem.1998.76.255.
7. Srivastava T., Gaikwad A. K., Haq. W. , Sinha S.B. , Katti S., Arkivok, 2005.120-130.
- 8.Benhelima.N., thèse de doctorat Université de Mestghanem, **2007**.

**CHAPITRE III : Synthèse et Détermination
Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N-Aryl)-2 -
thioxothiazolidine-4-ones**

III.1 Introduction

En 1997, Habib N.S et ses collaborateurs ¹ ont synthétisé des analogues de mérocyanines, en alkylant les thiazoles 2-(3H) thiones et les thiazoles (4,5-d) pyridine par du sulfate de diméthyle au reflux dans l'acétonitrile pendant 30 mn. Le sel obtenu est couplé avec l'hétérocycle neutre qui possède un groupement méthylène actif (la rhodanine) en présence de la triéthylamine. Les mérocyanines sont obtenues avec un bon rendement (60-85%) (Schéma III-1)

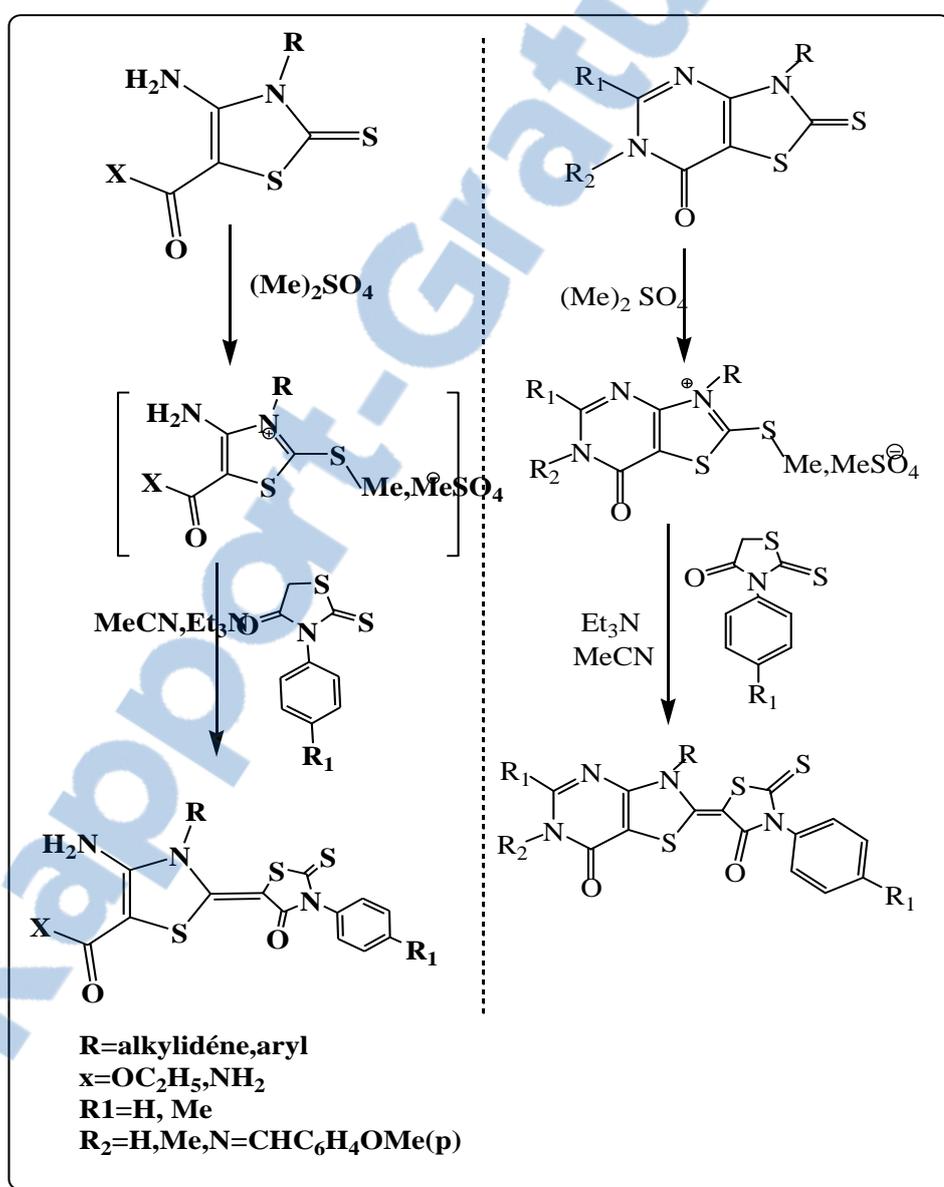


Schéma III-1 : Schéma général pour l'obtention de mérocyanines.

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N-Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Shigemitsu et son équipe² ont synthétisé de nouvelles mérocyanines analogues en incorporant dans la chaîne méthine un hétérocycle le pyrole, comportant un groupe partant le thiométhyle

Schéma III-2 .

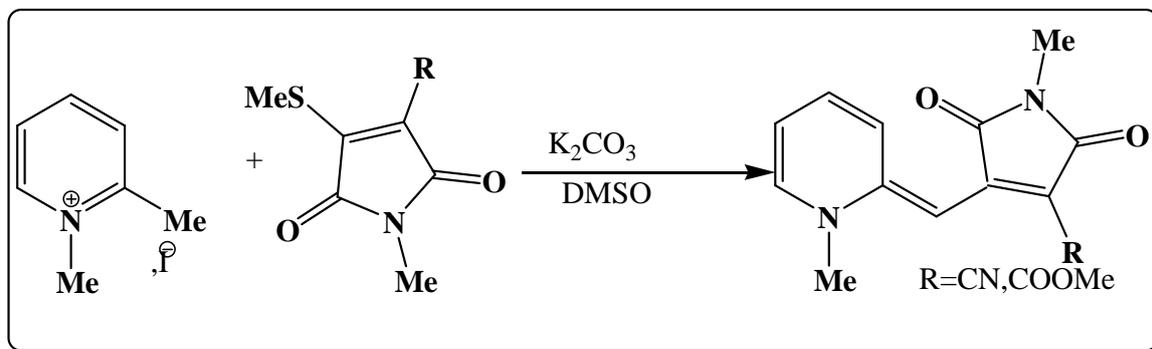


Schéma III-2 : synthèse de Shigemitsu.

III.2 Synthèse des 5-(N-arylthiazolidène)-4-thioxothiazolidine-4-ones :

Les thiazolyléthiathiazolidinones, mérocyanines ou le cycle N-arylthiazolylène est un donneur et le N-arylthiazolidinone est un accepteur, sont obtenues par le couplage d'un sel de thiazolium (hétérocycle cationique) et d'une rhodanine³ possédant un groupe méthylène actif en position 5 de l'hétérocycle neutre (Schéma III-3).

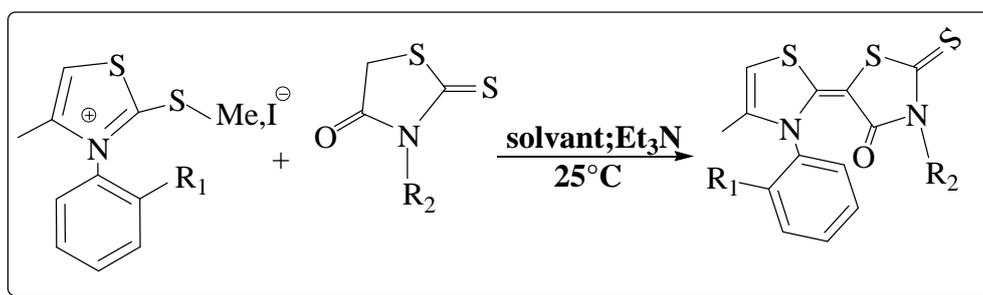


Schéma III-3: Schéma général pour l'obtention de thiazolidéthiathiazolidinones.

III.2.1.Synthèse de thiazoline-2-thione

Dans la première partie .du chapitre, la synthèse des thiazolinethiones est nécessaire pour la préparation des sels de thiazolium qui seront condensés avec les thixo-thiazolidinones pour conduire aux thiazolidènthiazolidinones.

Les thiazoline-2-thiones sont obtenues selon la réaction de Hantzsch (**Schéma III-4**).

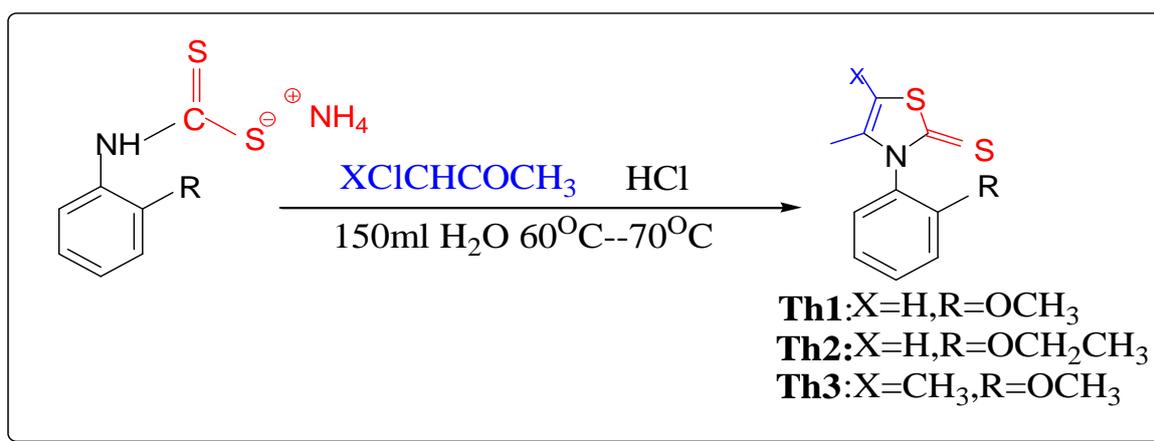


Schéma III-4 : Schéma général pour l'obtention desthiazoline-2-thiones .

Le faible rendement du **Th1** est dû à la décomposition du **DTC**.

III.2.2 Synthèse du sel thiazolium:

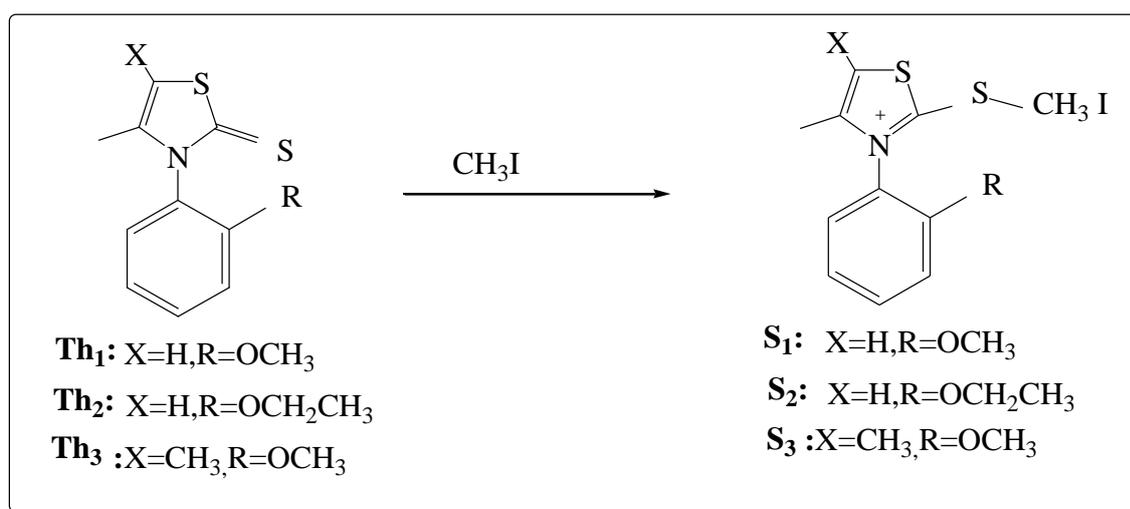


Schéma III-5: Synthèse des sels thiazoliums

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N-Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Les sels de thiazolium sont obtenus soit par la réaction de l'iodure de méthyle sur la thiazolinthione mole à mole dans l'éthanol, soit par solvolysé ou le réactif l'iodure de méthyle est employé comme solvant.

Tableau III-1 : Rendements des thiazoline-2-thiones et le sel thiazolium correspondant.

composé	Rdt
Th1	38
Th2	86
Th3	82
S1	87
S2	87
S3	92

Nous avons remarqué que cette solvolysé donne de meilleurs rendements.

III.3.Optimisation des conditions réactionnelles

Dans cette optimisation nous avons réalisé la condensation du sel dethiazolium de la 3-N-Aryl thiazolinethione et la 3-N-Aryl, -2- thioxo-thiazolidine-4-one.

Dans un premier temps nous avons réalisé la réaction de condensation à la température ambiante sans tenir compte de la quantité de solvant. Une huile de couleur marron est obtenue avec un rendement de 85%. La **RMN H¹** et la **RMN C¹³** révèlent deux isomères de thiazolidène thiazolidinones dont les caractéristiques sont les suivantes.

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ (PPM): 7,72-7,05 (m, 16H aryle); 6,366 (q, 1H, J=1.06); 6,365 (q, 1H, J=1.06); 4,05 (m, 2H, , J³=6.4, -O-CH₂-CH₃); 4,04 (m, 2H, J³=6.4, -O-CH₂-CH₃); 3,84 (s, 3H, O-Me); 3,76 (s, 3H, O-Me); 1,90 (d, 3H, Methia, J=1.06); 1,89 (d, 3H, Methia, J=1.06); 1,44 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃, J=6.4); 1,42 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃, J=6.4);

RMN C¹³, (CDCl₃, 300 MHz) δ (PPM): 189.43 (C=S); 156.45 (C=O); 154.62 (C=C); 103.62 (C₄=C); (133.43; 133.40) (C_{thia}-H₅); (129.97; 129.85) (C_{thia}-Me₄); 137.78; 130.64; 128.14; 125.37; 123.33; 121.59; 120.90; 120.82; 113.65; 113.44; 112.96; 112.79; (64.64; 64.44); (-O-CH₂-CH₃); (56.14; 56.08) (C_{thia}-Me₄); (14.73; 13.85) (Me₄) (8.66; 8.65) (O-CH₂-CH₃).

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N- Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Ces mérocyanines peuvent exister sous forme de deux isomères par rapport à la double liaisons de pont Cthiazoline et Cthiazolidine.

Ces isomères sont attribués aux deux isomères géométriques Z et E du 5-[4-Me-3-N(2-OMe Phényl)] Δ^4 thiazolidène], 2-thioxo-3-N(2-OEthylphényl)-thiazolidine-4-one donnés par la figure III-1. Cette attribution sera confirmée dans la suite de notre travail par la détermination de la géométrie de l'isomère E.

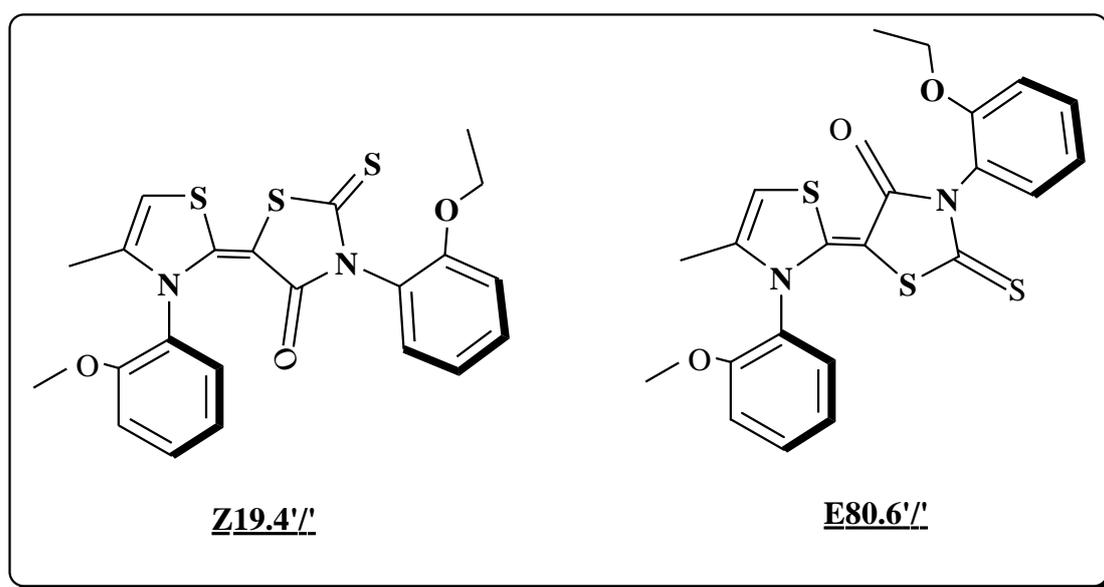


Figure III-1 :Le pourcentage isomérique de produits obtenu

Afin d'optimiser ces résultats, il est important d'évaluer l'effet de quantité de solvant ainsi que la nature du solvant organique utilisé et la température de la réaction.

Nous allons donner quelques généralités sur les facteurs qui influent sur cette réaction de la condensation

III.3.1 Effets de solvants:

Le solvant est la matière dans laquelle s'effectue la réaction, qui est donc présente en large excès. Le solvant n'intervient pas dans la réaction, il peut stabiliser ou déstabiliser un état de la réaction. Ce phénomène est appelé « effet de solvant ». La vitesse de réaction s'en trouve alors modifiée, parfois de manière très importante. La réaction peut alors n'être possible que dans certains solvants.

Les principaux solvants sont classés grossièrement sur la base de leur constante diélectrique et de leur structure. Il y a une différence entre les solvants polaires protiques qui comportent un

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N- Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

proton relativement mobile comme ceux reliés à O, S ou N, et les solvants polaires aprotiques qui en sont dépourvus. De façon analogue, les solvants polaires, avec une forte constante diélectrique, ont sur les réactions des effets différents des solvants apolaires ou non-polaires⁴. Pour optimiser la réaction de la condensation, on utilise les différents solvants après avoir testé la solubilité du sel thiazolium et de la thioxothiazolidinone dans le solvant souhaité : la faisabilité de la réaction en dépend.

III.3.1.1 Effets de la nature du solvant:

Dans un premier temps nous fixons la température et nous changeons de solvant. Les solvants testés sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau III-2 : Solubilité des réactifs dans les différents solvants

solvants	ϵ	le sel thiazolium	Le thiazolidinones
acétonitrile	38	soluble	soluble
hexane	1,9	insoluble	soluble
acétone	21	soluble	soluble
DMF	46,45	soluble	soluble
cyclohexane	2	insoluble	insoluble
diéthyléther	4,3	insoluble	soluble
chloroforme	4,8	insoluble	soluble
dichlorométhane	8.9	soluble	soluble
diméthylsulfoxyde	36.71	soluble	soluble

La réaction est réalisée dans les cinq solvants polaires à savoir l'acétonitrile, l'acétone, lediméthyleformamide, ledichlorométhane et lediméthylsulfoxyde. Les résultats donnés dans le tableau III. 3 montrent que la réaction ne peut se faire que dans l'acétonitrile, le dichlorométhane et l'acétone. Avec le DMF et le DMSO, la réaction n'a rien donné, nous avons récupéré le produit de départ au bout de 3 jours.

Tableau III-3 : Rendement en fonction du solvant utilisé.

solvant	Rdt%
Acétonitrile	85
Dichlorométhane	15
Acétone	85

La solubilité des composés ioniques est très faible dans des solvants non polaires. Les solvants polaires aprotiques utilisés présentent une forte solvation, il en résulte une meilleure disponibilité de charge de l'anion qui participe à la réaction. Les résultats montrent que les solvants aprotiques l'acétonitrile et l'acétone de polarité moyenne, pas trop élevée donnent les meilleurs rendements.

III.3.1.2. Effet de la quantité de solvant

Dans la suite de notre travail nous utiliserons l'acétone comme solvant de réaction, solvant facile à éliminer.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-4. A notre grande surprise les valeurs obtenues montrent que la quantité du solvant influe sur le pourcentage des isomères. Plus la quantité de solvant augmente et plus l'isomérisation augmente. Dans un solvant polaire la redistribution des électrons π le long du squelette moléculaires est due à la polarisation de l'environnement par le solvant⁵.

D'autre part, les collisions moléculaires (composé et solvant) qui sont proportionnelles à la concentration en thiazolidenethiazolidinone peuvent provoquer une rotation mutuelle des groupes d'extrémité de la molécule, donc l'augmentation de la concentration en thiazolidenethiazolidinone facilite la rotation de la partie de rhodanine et exerce l'effet sur l'isomérisation moléculaire (Figure III-2) qui conduit à l'obtention de la structure la plus stable (E)⁵.

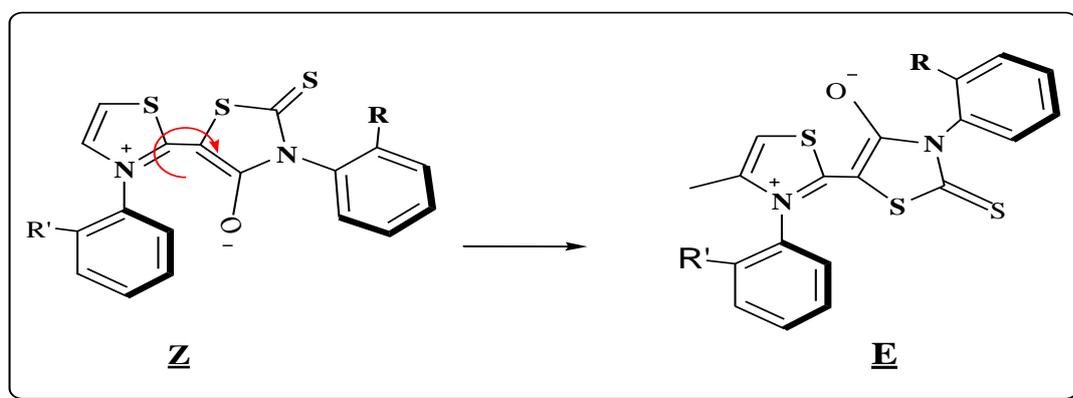


Figure III-2 : Conversion la configuration Z au E

Les solvants polaires compliquent l'absorption et les spectres d'émission dus au solvatochromism qui a été assigné à la

Tableau III-4 : Isomères en fonction de la quantité de solvant

Quantité du solvant en ml/ ml mole du réactif	20	25	30
Isomère	E	E/Z	E/Z

Pour éviter toute isomérisation dans la suite de nos travaux, nous avons utilisé 20ml pour 1 ml mole du réactif de solvant.

III.3.1.3.Effet de la température

Dans une réaction chimique plus la température est élevée, plus l'ordre d'agitation est important. La proportion des molécules qui atteignent (ou dépassent) l'énergie d'activation, est donc plus grande. Ce qui conduit à une augmentation de la vitesse de réaction **Figure III-3**

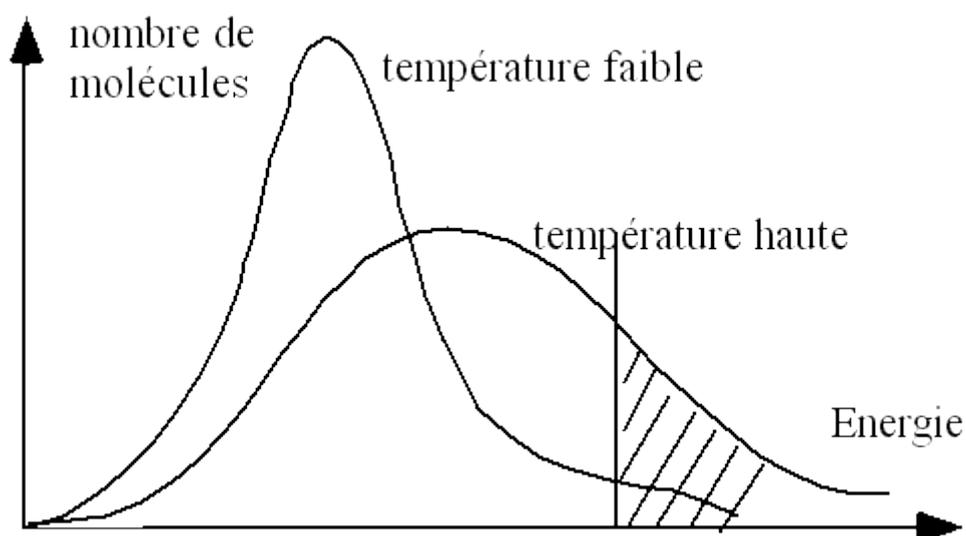


Figure III-3 : Rendement en fonction de la température.

On peut grossièrement admettre que la vitesse double avec une élévation de la température de 10°C, mais il n'existe pas de relation mathématique générale qui décrit la dépendance de la vitesse avec la concentration et la température. Chaque réaction a sa propre cinétique.

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N-Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Dans un deuxième temps nous allons effectuer la réaction dans l'acétone en faisant varier la température. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau III-5 : Effet de la température sur le rendement

Température	Rdt%
0°C	84
25°C	82
50°C	55

Quel que soit la température comprise entre 0°C et 50°C, la réaction de condensation donne un seul isomère sous forme de poudre jaune. Nous avons le même spectre de RMN :

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM):7,74-7,05 (m, 8H aryle); 6,34 (q, 1H,J=1.06); 4.05 (q, 2H, J=6.68, -O-CH₂-CH₃); 3,86(s, 3H, O-Me); 1,91 (d, 3H, Methia); 1,27 (t, 3H,-O-CH₂-CH₃, J=6.86

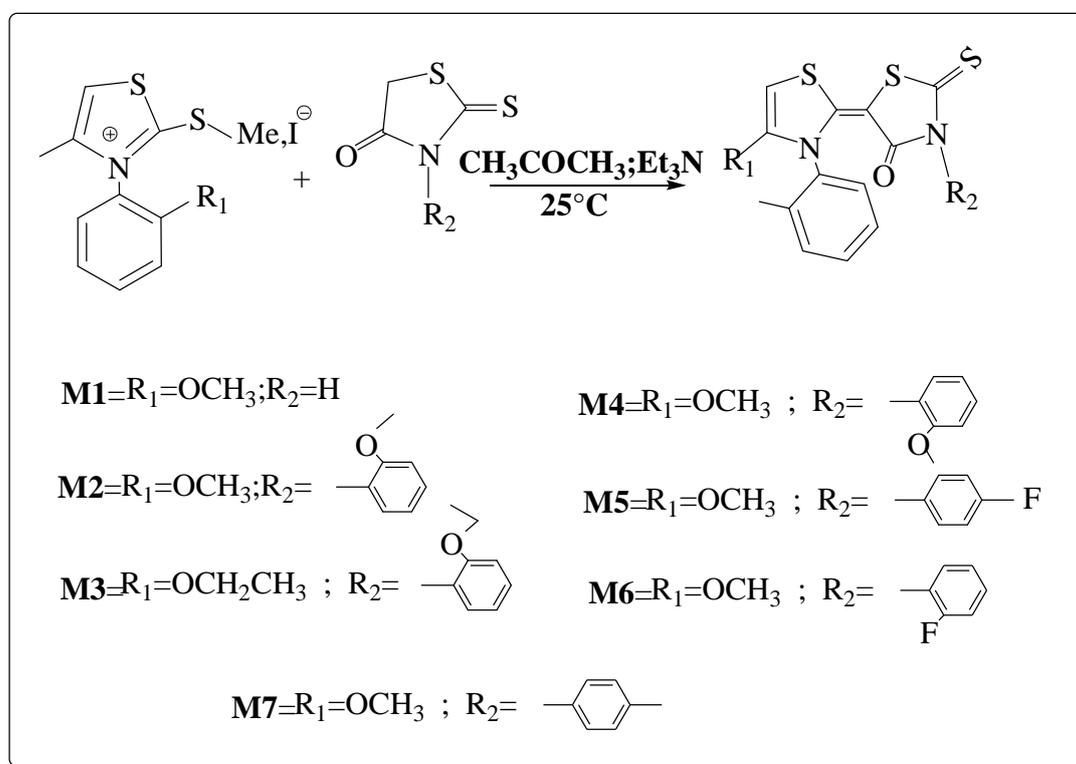


Schéma III-6: Schéma général pour l'obtention de thiazolidenethiazolidinones .

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N-Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Dans cette optimisation nous avons pu déterminer la nature et la quantité du solvant ainsi que la température pour l'obtention d'un seul isomère avec un bon rendement. Pour la suite de notre travail nous utilisons l'acétone à la température ambiante(25°C) plus pratique à manipuler et 20ml d'acétone

Si on diminue la quantité du solvant, nous obtenons un seul isomère **E** sous forme de poudre jaune.

Tableau III. 6 : Rendement des thiazolidènethiazolidinones.

Composé	Rdt
M1	51
M2	62
M3	78
M4	84
M5	71
M6	17
M7	9.6

D 'après le **tableau III.6**,les thiazolidènethiazolidinones sont obtenues avec un bon rendement, exception faite pour les deux composés **M6** et **M7**.

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre au point les meilleures conditions opératoires, la température et la nature et la quantité de solvant (l'acétonitrile et l'acétone, facile à éliminer et qui donnent de meilleurs rendements).

III.4.Etude spectrale

III.4.1. Résonance magnétique nucléaire du proton

Les signaux des protons du noyau aromatique apparaissent sous forme de massif dans l'intervalle 7.02-7.72 p.p.m.

Le proton H₅ du thiazolidène apparaît sous forme d'un quadruplet dans l'intervalle 6,34-6.43p.p.m.

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N-Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Les trois protons du méthyle liés au cycle thiazolique apparaissent sous forme de doublet dans l'intervalle 1.81- 1.93ppm.

III.4.2. Résonance magnétique nucléaire du carbone

Les thiazolydènthiazolidinonessontcaractérisés par quatre carbones.

TableauIII-7 : les différents signaux caractéristiques desmérocyanines en ^{13}C

Le composé	$\delta_{\text{Crhd=thia}}$ (ppm)	$\delta_{\text{Cthia=Crhd}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C=S}}$ (ppm)	$\delta_{\text{C=O}}$ (ppm)
M1	149.60	154,83	166,21	189,47
M2	133.46	155.82	156.48	189.51
M3	133.48	154.63	155.86	189.52
M4	133.43; 133.40	133.62	156.45	189.43
M5	133.25	155.98	165.66	196.80
M6	143.18	157.90	202.10	203.25
M7	138.09	156.09	165.45	189.28

III.4 .Détermination structurale par Diffraction X:

Pour mettre en évidence la structure géométrique des mérocyanines synthétisées, nous avons effectué la diffraction **RX** du composé **M2**.

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N- Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

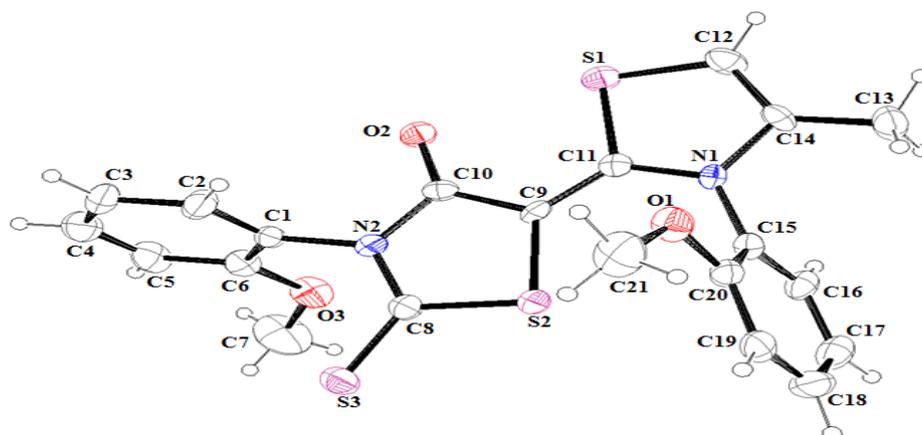


Figure III-4: L'ORTEP de M2

Le mono crystal, de couleur jaune, de dimension approximative $0.32 \times 0.27 \times 0.10$ mm, est obtenu par une recristallisation dans l'acétone.

Tableau III-8 : Données cristallographiques détaillées de M2.

Empirical formula	$C_{21}H_{18}O_3N_2S_3$
CCDC reference no.	?
Formula weight	442.55
Crystal size (mm)	$0.32 \times 0.27 \times 0.10$
Temperature (K)	295(2)
Crystal system, space group	Monoclinic, P $2_1/c$
Unit cell dimensions	
a (Å)	10.6928(12)
b (Å)	13.2290(17)
c (Å)	15.107(2)
β (°)	97.717(11)
Wavelength (Å)	0.71073
Volume (Å ³)	2117.6(5)
Z, calculated density (g.cm ⁻³)	4, 1.380
$F(000)$	920
θ range for data collection	5.00 – 27.50
Limiting indices	$-13 \leq h \leq 13$, $-17 \leq k \leq 16$, $-19 \leq l \leq 19$
Reflections collected/unique	4846/2938
Refinement method	full-matrix least-squares on F^2
Data parameters	265
Goodness of fit, S	0.923
Final R indices [$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	
R	0.0463
wR	0.1627
R indices (all data)	
R	0.2243
wR	0.2271

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N- Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Le mono crystal, cristallise dans système monoclinique $P 2_1/c$.

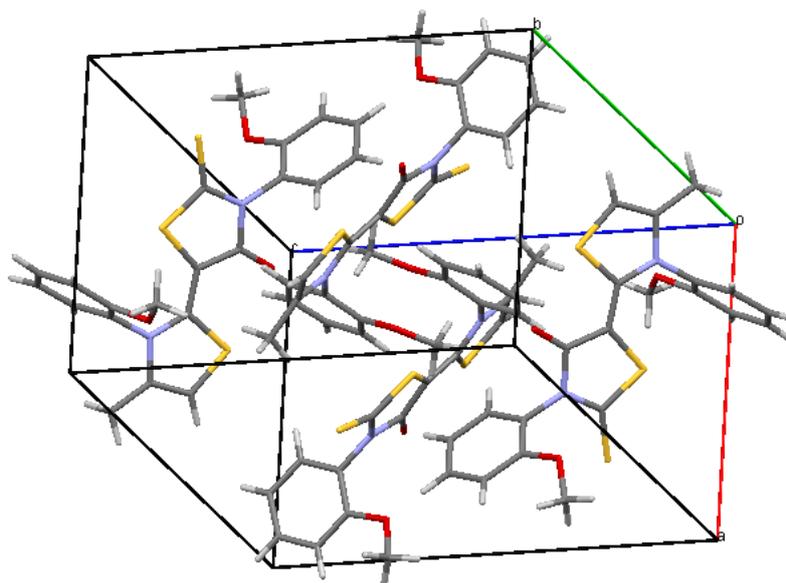


Figure III-5 : L'Empilement de la molécule **M2** dans la maille cristalline.

Le nombre de motif par maille est de quatre et l'empilement est stabilisé par les interactions intermoléculaires comme le montre la figure **III-5**

Tableau III- 9 : Liaisons hydrogènes en **M2**.

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>
C3-H3...S3 ⁱ	0.93	2.90	3.813(8)	167.5
C4- H4 ... O1 ⁱⁱ	0.93	2.95	3.728(8)	141.7
C7- H7A ... O1 ⁱⁱⁱ	0.96	3.02	3.522(11)	114.3
C13-H13A...O3 ⁱⁱⁱⁱ	0.96	2.69	3.332(8)	124.5
C16-H16...O2 ⁱⁱⁱⁱ	0.93	2.69	3.577(8)	159.9
C21-H21A...O2 ⁱⁱⁱⁱ	0.96	2.55	3.067(8)	113.9

On remarque que le nombre de motif par maille s'explique par le nombre de liaisons d'hydrogènes formées par l'hydrogène d'une part et les atomes de soufre ou d'oxygène d'autre part comme le montre le tableau **III- 9**. Nous remarquons que l'interaction la plus importante est l'interaction D...H.

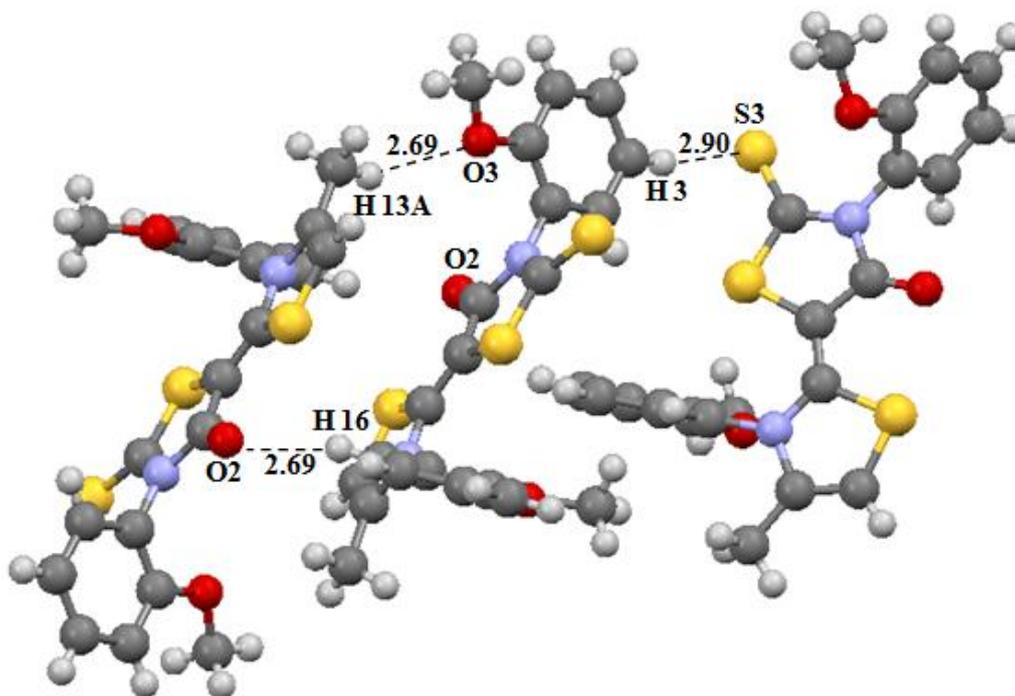


Figure III-6 : Liaison C-H...O dans l'empilement de **M2**

Après avoir réalisé cette étude cristallographique, on conclut que les mérocyanines synthétisées présentent une géométrie **E**, géométrie plus stable que la **Z**. Ce résultat est conforme à la littérature^{5,6}.

La non planéité de la molécule est mise en évidence par les valeurs élevées des angles dièdres aryl-hétérocycles, d'où nous tirons la conclusion suivante :

Les composés synthétisés possédant un phényle substitué en position ortho présentent une chiralité atropique induite par l'empêchement de la libre rotation des deux aryles autour de la liaison N-hét-Caryl. Pour confirmer cette chiralité, nous avons réalisé la résolution du racémique du composé **M3** par chromatographie liquide sur phase chirale, la Chiracel OD-H avec l'éthanol comme éluant et comme détecteurs, l'UV à 254nm et le polarimètre, avec un débit de 1ml/mn. Le chromatogramme est donné par la **figure III-7** Le tableau **III-10** indique que nous avons une séparation presque totale avec de faibles temps de rétentions. Et l'énantiomère dextrogyre est le moins retenu.

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N- Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

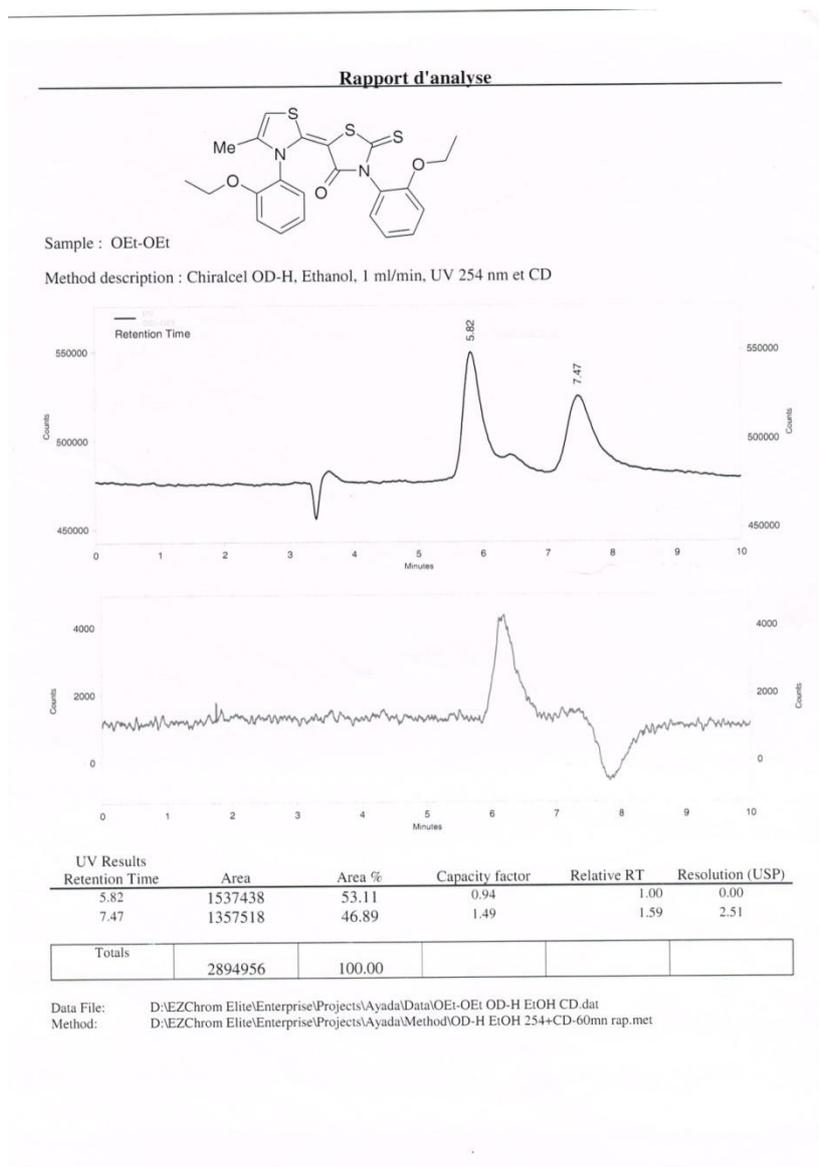


Figure III-7 : Chromatogramme du composé M3.

III.5 Conclusion

Dans ce chapitre sept mérocyanines ont été synthétisées avec un bon rendement et caractérisées par IR, RMN ¹³C, RMN ¹H. La diffraction RX du composé M2 a été réalisée. Les données cristallographiques indiquent que nous avons seulement la géométrie E. Ces résultats obtenus par RMN et par DRX sont en accord avec la littérature.

Chapitre III: Synthèse et Détermination Structurale des 5-(3-N- Aryl)Thiazolidène- 3-(N- Aryl)-2 - thioxothiazolidine-4-ones

Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications pharmaceutiques, biologiques (fongicides, herbicides, anticancéreuse et anti HIV) et des applications physiques, l'optique non linéaire et les cellules solaire organiques. Ces dernières applications feront l'objet du quatrième chapitre.

Références bibliographiques

- 1.Habib N.S., Rida S.M., Badawey E.A.D., Fahm H.T.Y., Ghozlan H.A., Eur.J. Med . Chem.**1997**,32,759
2. Shigemitsu Y., Sugimoto.M.,Itonoga,S ,;Kmiya, K.,Tominaga. Dyes and Pigment ,**2003**,56,167
- 3.Kasmi.S., thèse de doctorat Université d'Es-sénia-Oran,**2007**.
- 4.Marcus , Y.?, J.Sol.Chem,**1983** 12, 135 .
5. Wohl CJ, Kuciauskas D., J. Phys. Chem. **2005**, B 109,22186.
6. Hassaneen H.M., Miqdad O.A., Abunada N. M., Fares A.A., Natural Science, **2011**, 3, 3, 199-207

CHAPITRE IV : Applications électroniques

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre nous allons aborder une étude théorique sur une application éventuelle des analogues aux mérocyanines c'est-à-dire les arylidèthiazolidinones dans le domaine de l'optique non linéaire et nous donnerons une application expérimentale dans le domaine des cellules solaire organiques.

Avant de commencer ce travail nous donnerons un aperçu sur le phénomène de l'optique non linéaire et les cellules solaires.

IV.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est une propriété de la matière qui caractérise l'aptitude d'un Matériau à permettre le passage du courant électrique. Son unité est le Siemens par centimètre($S.cm^{-1}$). Sa gamme de valeurs est étonnamment étendue, elle peut être comprise entre $10^{-18} S.cm^{-1}$ pour un isolant comme le polystyrène et $10^8 S.cm^{-1}$ pour les meilleurs conducteurs à température ambiante tel que le cuivre ou l'argent. On peut classer les différents matériaux selon leur valeur de conductivité à température ambiante, dans un des trois domaines suivants

- Conducteur : $1 < \sigma < 10^6 S.cm^{-1}$ (tel que : Cu, Hg, métaux précieux,...)
- Semi-conducteur : $10^{-4} < \sigma < 1 S.cm^{-1}$ (cas de Si, Ge,...)
- Isolant : $\sigma < 10^{-5} S.cm^{-1}$ (exemple : soufre, téflon,...)

IV.2.1.Comportement isolant

Dans un composé isolant, aucun déplacement des électrons n'est possible puisque leur nombre est tel que les bandes d'énergie sont entièrement pleines ou entièrement vides et que l'écart énergétique (**gap énergétique**) séparant la bande vide et la bande pleine est trop important pour qu'un électron passe de l'une à l'autre sans un apport énergétique très important (Schéma IV-I(a))

IV.2.2. Comportement métallique

Un matériau conducteur est caractérisé par la présence d'une ou de plusieurs bandes d'énergie partiellement remplies où le déplacement des électrons est possible (Schéma IV-I(c))

IV.2.3.Comportement semi-conducteur

Dans un matériau semi-conducteur le remplissage des bandes d'énergie est identique à celui d'un isolant ,c'est-à-dire que ses bandes d'énergie sont totalement

pleines ou totalement vides. Cependant, le **Gap** séparant les deux bandes est suffisamment faible pour permettre le passage des électrons de l'une à l'autre avec un apport énergétique peu important (Schéma IV-I (b))

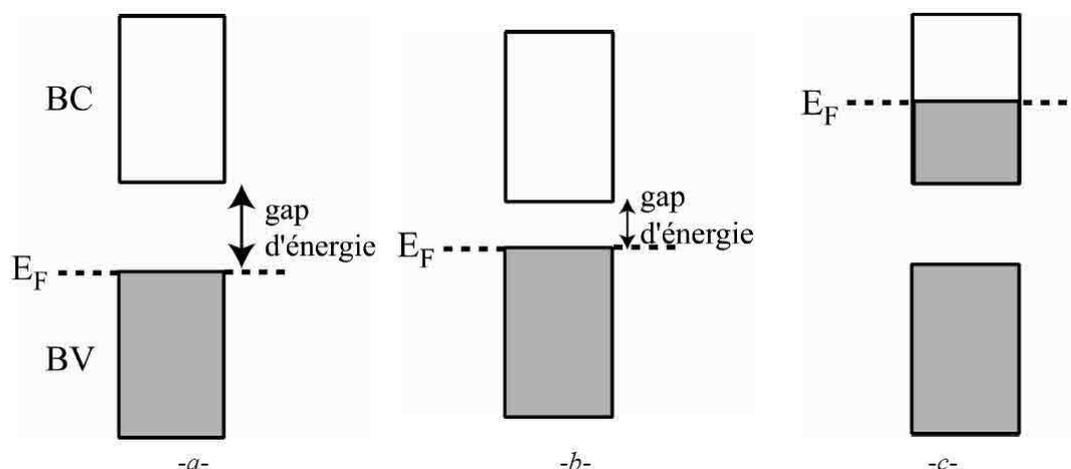


Schéma IV-1 : Représentation du remplissage des bandes d'énergie dans des composés (a) isolant, (b) semi-conducteur et (c) conducteur (E_F : niveau de Fermi, B_v : bande de valence, B_c : bande de conduction).

IV.3. Première application : l'optique non linéaire

L'optique non linéaire (**ONL**) est l'ensemble des phénomènes qui résultent de la non linéarité de la réponse d'un milieu matériel à l'action d'une onde électromagnétique du domaine optique. L'invention du Laser dont la très grande luminance permettant d'obtenir des champs élevés, est une des conséquences de ce phénomène. La réponse électromagnétique de la lumière modifiée par ces champs ne peut alors plus être décrite par des relations constitutives linéaires. Les propriétés optiques peuvent varier en fonction de la racine carrée, du cube ou des puissances supérieures du champ électromagnétique incident. Ce phénomène entraîne des interactions entre les ondes, ce qui change profondément l'aspect des propriétés optiques. Ces effets non linéaires sont observables à des intensités lumineuses assez élevées, c'est-à-dire, lorsque le champ électrique de l'onde lumineuse est assez important par rapport au champ électrique de Coulomb, ordonnant ainsi les électrons dans les molécules.

Nous avons entrepris une étude systématique des propriétés **ONL** du composé **(Z)-5-(4-Nitrobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (A5)** après avoir déterminé la structure par diffraction RX de ce dernier (chapitre II). Pour déterminer les

propriétés optiques non linéaires de ce dernier, nous avons effectué des calculs par différentes bases au niveau du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides, de l'université de Mostaganem.

IV.3.1. Quelques notions sur l'ONL

Avant d'entamer ces calculs, nous allons donner quelques notions sur le phénomène ONL. Le phénomène de polarisation induite qui apparaît lors de l'interaction d'un rayonnement laser, avec un matériau ONL, s'exprime suivant le modèle du Bloembergen, par la relation IV.1

$$P_i = \sum_j \chi_j^{(1)} \xi_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (IV.1)$$

où P_i représente la polarisation induite le long de l'axe i par le champ électrique ξ de composantes ξ_j, ξ_k et $\xi_l, \chi^{(1)}, \chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ qui sont respectivement les éléments des tenseurs des susceptibilités électriques d'ordre 1, 2, et 3. Cette relation n'est autre que l'expression macroscopique du dipôle moléculaire induit qui, développé en série de Taylor s'écrit :

$$\mu_i(\xi) - \mu_i^0 = \sum_j \alpha_{ij} \xi_j + \frac{1}{2!} \sum_{jkl} \beta_{ijkl} \xi_j \xi_k + \frac{1}{3!} \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (IV.2)$$

où β_{ijk} et γ_{ijkl} qui sont respectivement les éléments des tenseurs des hyper-polarisabilités de premier ordre β et du deuxième ordre γ , décrivent l'écart à la linéarité de la loi de la polarisation linéaire.

Le théorème de Hellmann-Feynman conduit à la relation suivante :

$$\mu_i(\xi) = \left(\frac{-\partial E(\xi)}{\partial \xi_i} \right)_{\xi_i=0} \quad (IV.1)$$

A partir de cette équation, nous pouvons développer l'énergie totale du système perturbé $E(\xi)$, en une série de puissances de ξ :

$$E(\xi) = E^0 - \sum_i \mu_i \xi_i - \frac{1}{2!} \sum_{ij} \alpha_{ij} \xi_i \xi_j - \frac{1}{3!} \sum_{ijk} \beta_{ijk} \xi_i \xi_j \xi_k - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} \xi_i \xi_j \xi_k \xi_l \dots \quad (IV.2)$$

Où E^0 est l'énergie totale du système non perturbé.

L'excitation par des champs électriques statiques (de pulsation $\omega = 0$), conduit à des tenseurs α, β et γ totalement symétriques dans une opération de permutation de leurs indices. Ce phénomène disparaît complètement lorsque l'excitation est réalisée par des champs optiques ou dynamiques ($\omega \neq 0$). En effet dans ce cas il faut prendre en considération le phénomène de dispersion.

La relation IV.1 indique que pour un système centro-symétrique, tous les termes comprenant des puissances impaires de ξ sont nuls¹. Et dans ce cas μ et β sont nuls.

Expérimentalement, la polarisabilité linéaire et les hyperpolarisabilités de premier et du deuxième ordre mesurées sont définies par les relations suivantes^{2,3} :

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad \dots\dots\dots (IV.3)$$

$$\beta = \frac{3}{5} \sum_j \beta_{ijj} \quad \dots\dots\dots (IV.4)$$

$$\gamma = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iiii} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{iijj}] \dots\dots\dots (IV.5)$$

Dans une transformation orthogonale, la trace d'un tenseur est invariante ; ce qui conduit à une polarisabilité moyenne α qui ne dépend donc pas de l'orientation des molécules. Lorsque le tenseur α est diagonal ($\alpha_{ij} = 0, \forall i \neq j$), le repère s'appelle référentiel principal ou direction du tenseur, et les polarisabilités correspondantes sont appelées polarisabilités principales.

L'hyperpolarisabilité mesurée β_{ijj} , est représentée par la partie vectorielle du tenseur β le long de la direction i du dipôle permanent. Quant à l'hyperpolarisabilité du deuxième ordre γ , Levine et Bethea⁴ ont montré qu'elle provient de trois types de contributions :

$$\gamma = \gamma^e + \gamma^v + \gamma^r \quad \dots\dots\dots (IV.6)$$

Où γ^e est la contribution électronique moyenne, γ^v est due la non linéarité vibrationnelle moyenne et γ^r est la contribution rotationnelle dipolaire produite par la partie vectorielle du tenseur γ . Cette dernière s'écrit:

$$\gamma^r = \frac{\mu\beta}{5KT} \dots\dots\dots (IV.7)$$

Et elle s'annule dans le cas des molécules centrosymétriques.

L'hyperpolarisabilité du deuxième ordre γ mesurée, s'exprime donc après séparation du tenseur β dû à la contribution non linéaire du premier ordre, par

$$\gamma = \gamma^{s,v} = \frac{1}{5} [\sum_i \gamma_{iiii}^{s,v} + 2 \sum_{i < j} \gamma_{iijj}^{s,v}] \dots \dots \dots (IV.8)$$

IV.3.2.Exemples des phénomènes optiques non linéaires

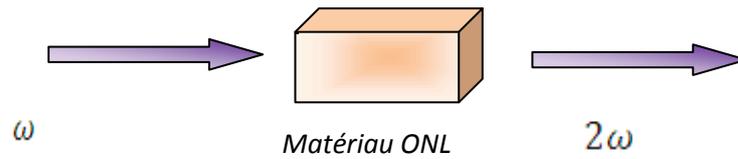
Nous rappelons brièvement dans cette partie les phénomènes non linéaires qui nous semblent importants, techniquement utilisés et qui peuvent être étudiés théoriquement. Ils reposent sur les phénomènes non linéaires du deuxième et du troisième ordre, générations de second harmonique GSH et de troisième harmonique GTH.

IV.3. 2.1.Génération de second harmonique

C'est en 1961 que le phénomène de génération de second harmonique fut mis en évidence pour la première fois par Franken et ses collaborateurs. Ils détectent la transmission du signal de second harmonique émis par une lame de quartz à faces parallèles, illuminée par un faisceau focalisé issu d'un laser à rubis émettant des impulsions d'une durée d'environ 1 milli seconde à 694.3nm.

Bloembergen et ses collaborateurs furent les premiers en 1962, à développer de manière théorique ce phénomène appliqué aux surfaces dans une configuration de réflexion. Ce qui les conduit à résoudre les équations de Maxwell pour les diélectriques non linéaires. Les recherches s'amplifièrent concernant l'utilisation de cette nouvelle technique, et notamment une réponse non linéaire à partir d'un matériau centrosymétrique est observée cette fois, mais sous l'effet additionnel d'un potentiel électrique. En 1968, l'interface entre deux milieux possédant une symétrie de centre dévoila aussi des aptitudes à générer un signal de second harmonique. Il était alors admis que le signal GSH avait pour origine les termes quadripolaires de la polarisation non linéaire⁵.

La génération GSH permet le doublage de fréquence ω de l'onde incidente se propageant dans le matériau GSH considéré (figure IV-1) Ce phénomène correspond à la sommation de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ ⁶. La GSH ne peut avoir lieu que dans des matériaux non centrosymétriques. Dans le cas contraire, pour des raisons de symétrie, le tenseur $\chi^{(2)}$ est nul⁷.



FigureIV-1 :Principe de la génération de second harmonique.

IV.3.2.2. Pratique de la génération de second harmonique

Les applications concrètes de GSH sont multiples. Ainsi, les lecteurs de disques optiques actuels utilisent des diodes laser émettant dans le rouge ou dans le proche infrarouge, autour de 800 nm de longueur d’onde. Le faisceau de lecture étant focalisé sur la surface du disque. La capacité des disques est fortement tributaire de la longueur d’onde de lecture, la surface occupée par un bit de données ne pouvant être inférieure à la section du spot de lecture, régie par les lois de la diffraction. Seule l’utilisation d’un faisceau de lecture de plus courte longueur d’onde pourrait permettre d’augmenter la densité d’informations stockées l’utilisation d’une diode doublée en fréquence quadruplerait la capacité de stockage.

Dans le tableau suivant nous avons regroupé quelques effets non linéaires de deuxième ordre et certaines de leurs applications.

TableauIV-1 : Exemples des effets ONL quadratiques et de leurs applications.

Effets du 2 ^{ème} ordre	Exemple d’utilisation
Génération de second harmonique (GSH) $W \pm W \rightarrow 2W$	doubleurs de fréquence
Transposition de fréquence $W1 + W2 \rightarrow W3$	Mélangeurs optiques
Amplification paramétrique $W3 \rightarrow W1 + W2$	oscillateurs paramétriques optiques
Effet électro-optique ou Pockels $W + 0 \rightarrow W$	Matériaux photoréfractifs, Modulateurs électro-optiques
Rectification optique $W - W \rightarrow 0$	Lecteur, écriture hyperfréquence

IV.3.2.3. Génération de troisième harmonique

Une illustration générale du phénomène GTH est donnée dans la figure IV- 2. L'onde incidente de fréquence ω induit une source de polarisation non linéaire qui irradie à trois fois la fréquence fondamentale dans les directions de réflexion et de transmission 3ω .

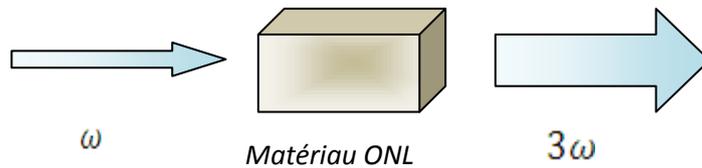


Figure IV-2 :Principe de la génération de troisième harmonique.

Prenons l'exemple d'une onde plane électromagnétique E et de fréquence ω . Son expression est de la forme $E = E_0 \cos\omega t$. La polarisation P d'un matériau soumis à ce champ s'écrit comme suit :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \dots \dots (IV.9)$$

avec

$$P_1 = \chi^{(1)}E_0 \cos\omega t \dots \dots \dots (IV.10)$$

$$P_2 = \frac{1}{2}\chi^{(2)}E_0^2 [1 + \cos(2\omega t)] \dots \dots \dots (IV.11)$$

$$P_3 = \chi^{(3)}E_0^3 \left[\frac{3}{4}\cos\omega t + \frac{1}{4}\cos(3\omega t) \right] \dots \dots \dots (IV.12)$$

Les termes à 2ω et 3ω sont reliées successivement à la GSH, et à la GTH.

IV.3. 3.Propriétés recherchées pour les matériaux ONL

Les propriétés requises des matériaux pour l'application envisagée sont les suivantes :

1. coefficients **ONL** élevés pour obtenir des taux de conversion importants,
2. large domaine de transparence pour les longueurs d'onde concernées, en l'occurrence dans l'UV,
3. seuil de dommage optique élevé pour leur utilisation dans des lasers de puissance,
4. biréfringence modérée, voire très faible,
5. un angle de walk-off faible pour éviter la divergence du faisceau lumineux produit,

6. des bandes passante, angulaire, spectrale et de température pour élargir le domaine des conditions de fonctionnement,
7. bonne stabilité chimique,
8. bonne stabilité mécanique,
9. simplicité de la croissance, pour favoriser la production industrielle,
10. faible coût pour une large utilisation.

IV.3. 4. Matériaux organiques

Les molécules organiques utilisées pour l'**ONL** contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué.

Ce système d'électrons π délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charge important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est une condition nécessaire pour l'utilisation du matériau en **ONL**. Ces molécules, aussi appelées chromophores, sont souvent noyées dans une matrice polymérique ou même attachée au squelette du polymère pour fixer leur position et par conséquent assurer la non-centrosymétrie du matériau. De nouvelles méthodes, tel que l'auto-assemblage électrostatique de monocouches (ESAM), sont étudiées intensivement. Une présentation de l'état de l'art concernant les polymères **ONL** peut être trouvée dans la bibliographie.

Les avantages des matériaux **ONL** organiques sont leur réponse rapide, leur faible coût (condition 10), leur indice de réfraction relativement constant pour des longueurs d'onde entre l'infrarouge et les microondes et leur seuil de dommage optique assez élevé (condition 3). De plus, ces matériaux **ONL** peuvent s'intégrer assez facilement avec des composants électroniques semi-conducteurs.

Cependant, la perte d'anisotropie en fonction du temps (condition 7) est un problème fréquemment rencontré. Les chromophores dans des matrices polymères ne sont souvent pas suffisamment stables chimiquement.

IV.3. 5. Relations structure-propriétés

La nature moléculaire des matériaux organiques permet de décrire leurs propriétés macroscopiques sur la base des propriétés microscopiques des constituants moléculaires. La compréhension des mécanismes gouvernant l'obtention de fortes non linéarités optiques

quadratiques au niveau des molécules est par conséquent essentielle en vue de l'élaboration de dispositifs optiques fondés par exemple sur la génération de second harmonique ou les effets électro-optiques. Quand une molécule est soumise à un champ électromagnétique E de pulsation ω , son nuage électronique se déforme par conséquent il conduit à l'apparition du dipôle électrique oscillant $\mu_i(E)$ induit par ce champ.

Les molécules organiques à transfert de charge (**effet "push-pull"**) formées d'un donneur **D** et d'un accepteur **A** d'électrons reliés par un système transmetteur insaturé et conjugué (ou chemin de conjugaison), sont fortement polarisables de manière asymétrique et peuvent présenter ainsi des non linéarités quadratiques pouvant être très élevées.

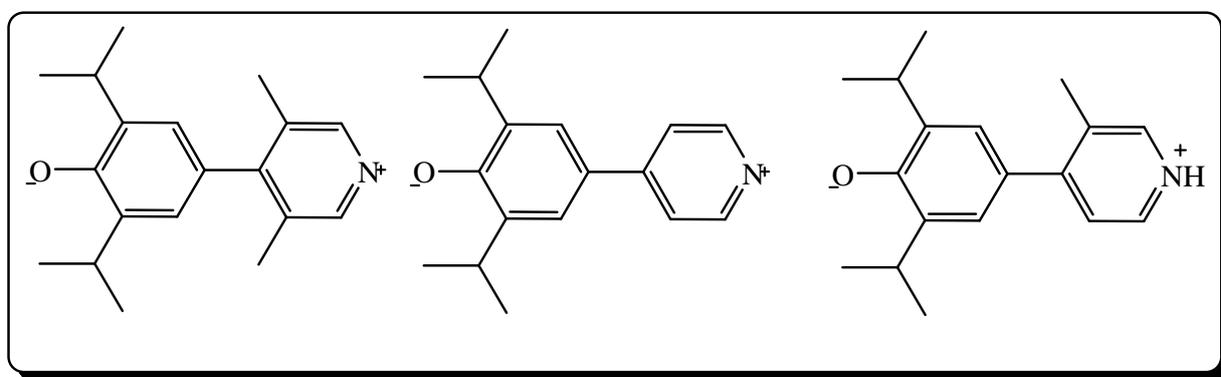


Figure IV-3 :Exemple de composés de type pyridiniumphénoxyde à torsion croissante de la gauche vers la droite, en fonction de l'encombrement stérique entre les deux groupes phényles.

IV.3. 6. Etude des propriétés optiques non linéaires de la molécule A5

Les molécules types présentant des propriétés **ONL** sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons π . Elles se composent généralement de groupe donneur, de pont conjugué et de groupe accepteur. En effet Davydov⁹ a montré que les propriétés **ONL** moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur. De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL.

Le but de l'étude sur **A5** (**figure IV.4**) est de faire une étude comparative entre les résultats des propriétés non linéaires trouvées par les méthodes semi-empiriques **PM3**, **PM6** et **AM1** et ceux obtenus par d'autres méthodes ab initio, comme la méthode Hartree-Fock (HF), la méthode de la **DFT/B3LYP** ainsi que l'influence de la base de calcul et l'effet de la géométrie moléculaire (influence de l'angle dièdre) sur ces propriétés non linéaires¹⁴.

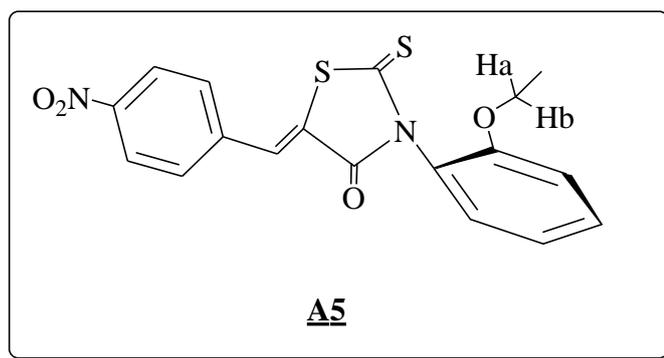


Figure IV-4 : La structure de la molécule A5

IV.3.6.1. Influence de la base sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires de la molécule A5

Dans l'objectif d'étudier l'effet de la base, nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie libres d'A5. Des calculs des propriétés ONL ont été également effectués, ainsi que les énergies des orbitales HOMO et LUMO. Ces calculs sont de différents degrés de précision ; il s'agit de calculs de type ab initio (HF) et de la DFT/B3LYP avec différentes bases (LANL2DZ, 6-31G*, 6-31G** et 6-31+G*) et de type semi-empirique (PM3, PM6 et AM1) ; On remarque que la valeur maximum du moment dipolaire a été obtenue avec la base LANL2DZ quelque soit la méthode de calcul. Par contre la plus basse valeur à été obtenue par HF/ 6-31G* est 3.2346 D. On note aussi une augmentation de la valeur de moment dipolaire avec l'ajout de l'orbitale de polarisation d et p au niveau de la méthode HF. Tandis qu'avec la méthode de la DFT on remarque une diminution de moment dipolaire lorsque on ajoute l'orbitale de polarisation d et p. L'influence de l'extension de la base sur le moment dipolaire est bien marquée pour la molécule A5. on remarque que la valeur du moment dipolaire est comprise entre 3.5130 D (avec la méthode semi-empirique PM3) et 4.4145 D (avec la méthode semi-empirique AM1). La méthode PM6 donne des valeurs de moment dipolaire proches de celles données par les méthodes DFT avec la base 6-31+G** .

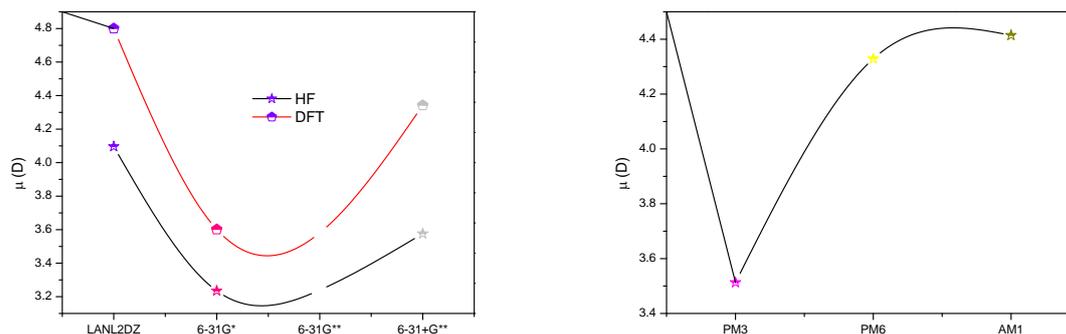
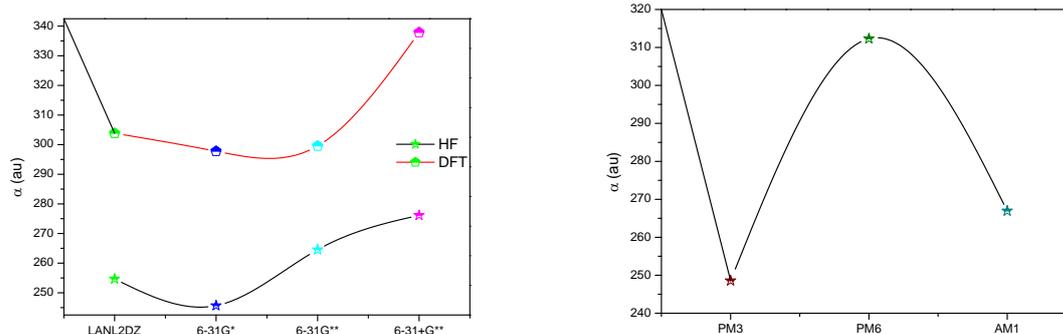
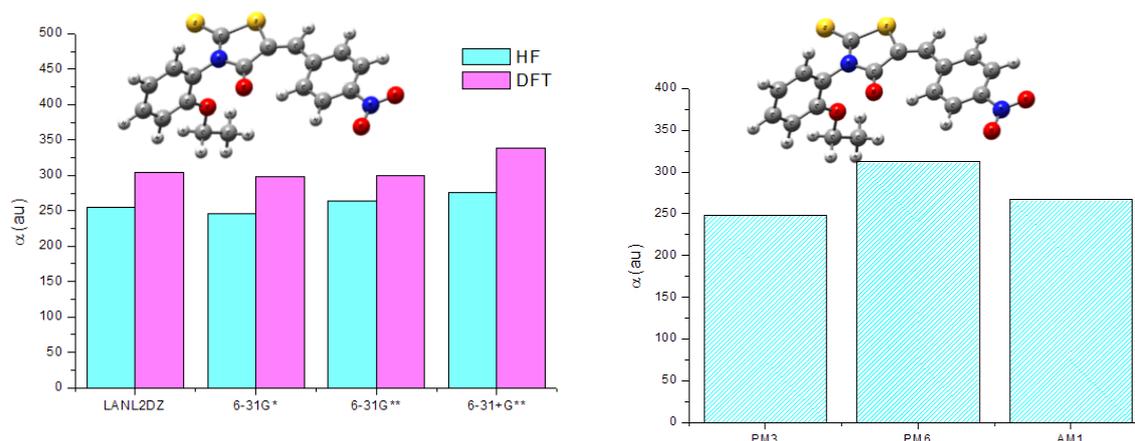


Figure IV-5 : Variation du moment dipolaire de A5 obtenu au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Dans l'approche ab initio et de la **DFT** réalisée par **GAUSSIAN09**, les dérivées secondes de l'énergie sont calculées analytiquement. La détermination des polarisabilités, et des hyperpolarisabilités avec précision reste difficile et elle demande une attention particulière notamment pour le choix de la base. Les calculs ont été réalisés avec les bases **LANL2DZ**, **6-31G***, **6-31G**** et **6-31+G****, Il apparaît clairement que la plus grande valeur de la polarisabilité est obtenue en utilisant la méthode de la **DFT** avec la base **6-31+G**** est 5.01×10^{-24} esu. On note une augmentation de la valeur de polarisabilité lorsque on introduit les orbitales d et p quelque soit la méthode de calcul, la valeur de la polarisabilité est comprise entre 3.68×10^{-24} esu (avec la méthode semi-empirique **PM3**) et 4.63×10^{-24} esu (avec la méthode semi-empirique **PM6**). La valeur de polarisabilité obtenue par la méthode semi empirique **AM1** est proche de celle obtenue par HF avec la base **6-31G****. On constate aussi que la valeur de polarisabilité obtenue par la méthode semi empirique **PM6** est proche de celle obtenue par la **DFT**.

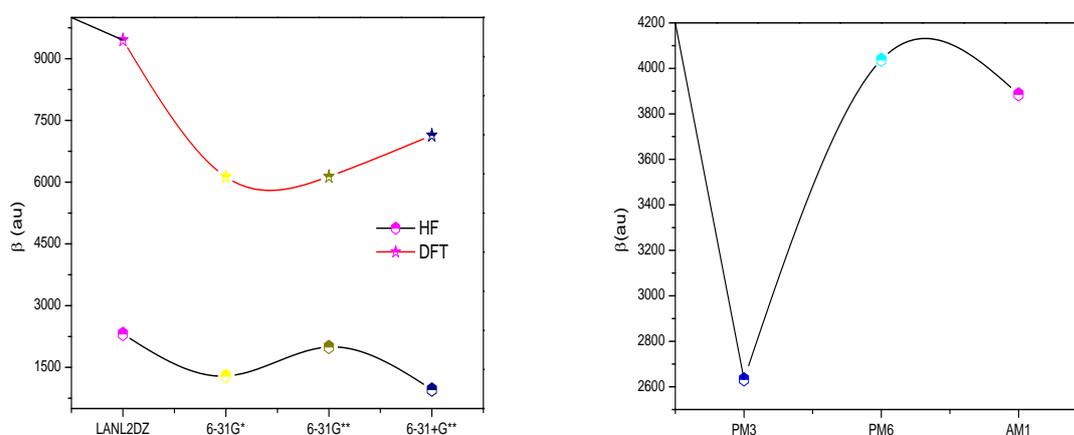




FigureIV-6 :Variation de polarisabilités de **A5** obtenues au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

Un grand écart a été remarqué pour les valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre β obtenus au niveau de la **DFT** avec la base **LANL2DZ** et les autres bases.

La méthode d'HF donne des valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre β plus petites par rapport à celles obtenues par la **DFT**. La valeur maximale d'hyperpolarisabilité du premier ordre β a été obtenue par HF avec la base **LANL2DZ** est de 19.99×10^{-30} esu, l'augmentation des valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre β est à noter si nous additionnons l'orbitale de polarisation d et p quelque soit la méthode de calcul. Donc nous constatons que les orbitales de polarisation et de diffusion ont un rôle important dans la détermination des différents tenseurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité de **A5**. Les valeurs données par la FigureIV-6montre que les valeurs d'hyperpolarisabilités du premier ordre β a été obtenu par la méthode semi empirique **PM6**.



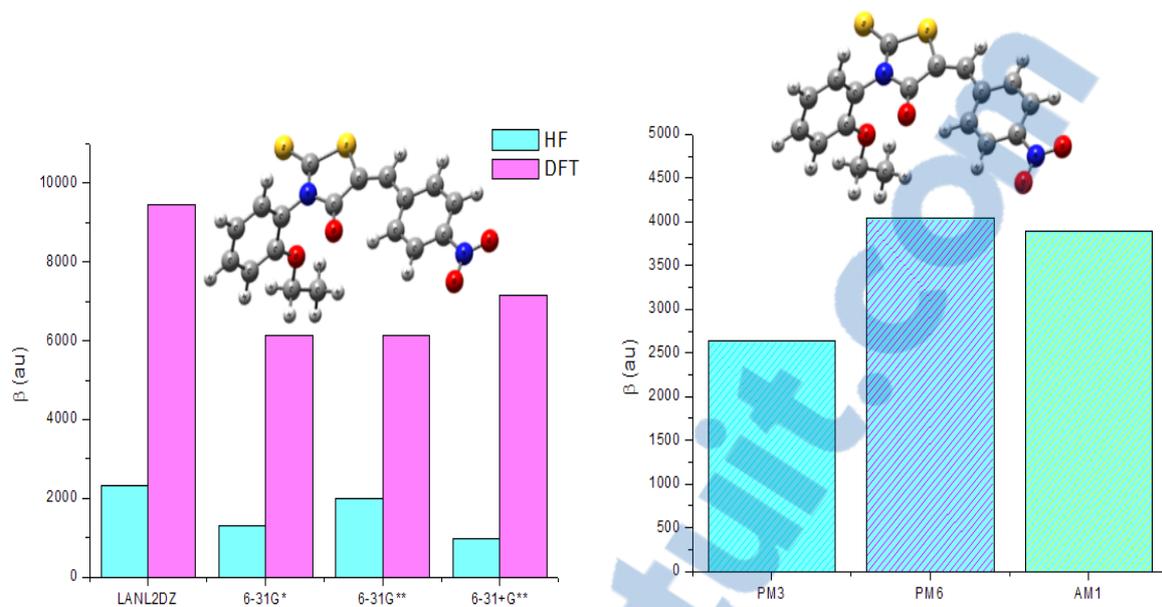


Figure IV-7: Variation de l'hyperpolarisabilité de A5 obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

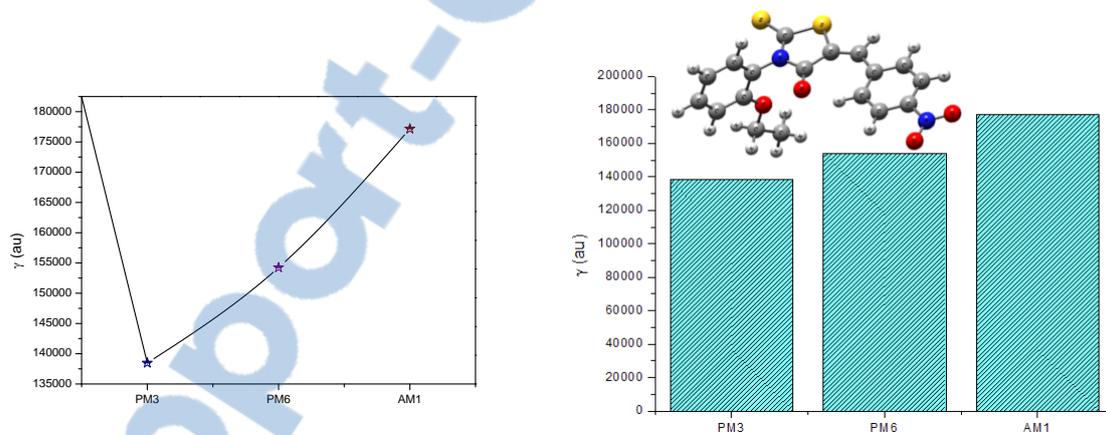
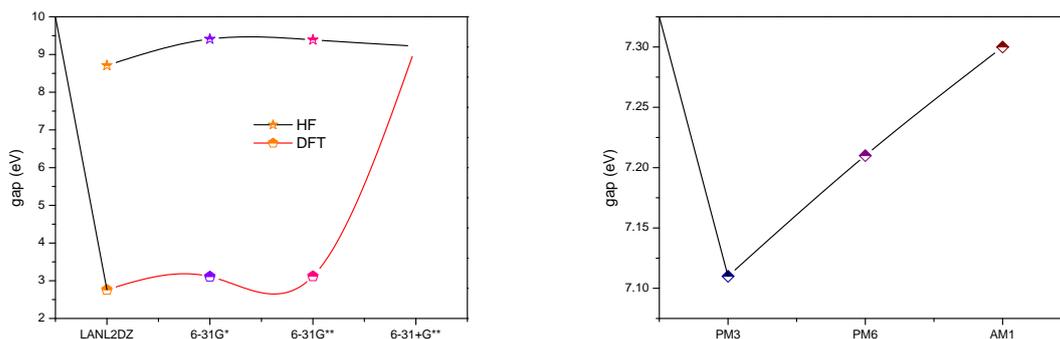


Figure IV-8: Variation de l'hyperpolarisabilité de second ordre de A5 obtenus par les méthodes semi-empiriques.



FigureIV- 9: Variation de Gap énergétique de A5 obtenus au niveau HF, DFT et les méthodes semi-empiriques.

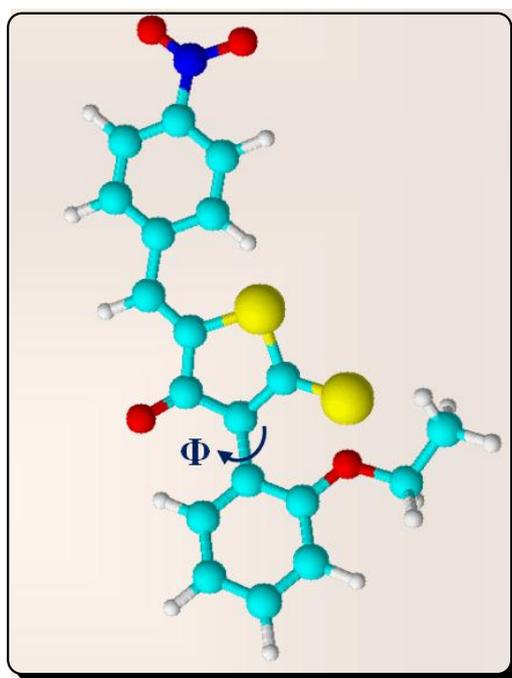
A partir de la Figure IV- 8 nous constatons que les énergies obtenues au niveau des calculs DFT sont inférieurs à celles obtenues par HF. Les valeurs d'énergies des orbitales **HOMO** et **LUMO** obtenues selon la méthode ab initio avec toutes les bases, sont très proches. Les Gap énergétique entre les orbitales **HOMO** et **LUMO** obtenus par la **DFT** sont inférieurs à ceux obtenus par **HF**. Au moyen des méthodes semi-empiriques **PM3**, **PM6** et **AM1**, les Gaps énergétiques sont proches de ceux obtenus par **HF** avec la base **LANL2DZ**.

IV.3.6.2. Influence de la variation de l'angle dièdre sur les propriétés optiques linéaires et non linéaires A5.

Plusieurs études théoriques sur les molécules organiques **push-pull** ont prouvé que les propriétés **ONL** sont largement ou fortement dépendantes de la géométrie des molécules isolées ^{10,11} ainsi que des modèles théoriques utilisés dans les calculs des propriétés **ONL**. La dépendance des propriétés **ONL** avec la structure a été étudiée pour les polyènes conjugués ¹². Il est bien connu que les propriétés **ONL** des systèmes d'aryle sont sensibles aux changements de configurations ¹³. La dépendance des propriétés **ONL** avec l'angle de torsion entre deux unités aryles a été observée. Elle conclut que les conformations planes donneraient une activité **ONL**. Les déviations de planéité diminuent la mobilité des électrons π dans les molécules pour les systèmes conjugués, générant ainsi une réduction d'activité dans le domaine de l'optique non linéaire. Nalin de Silva et coll. ont étudié théoriquement l'influence de la variation de l'angle dièdre entre le substituant et le monomère de diaminométhylène sur le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre, et ils ont conclu que ces propriétés sont fortement dépendantes de la structure géométrique des

molécules étudiées. La valeur de l'angle dièdre(Φ) C9-N2-C11-C12 obtenue par DRX est de 99.2 °.

Dans ce travail, on prend en considération **A5** qui peut présenter des configurations plus ou moins stables à propriétés nonlinéaires fortes, et la molécule est sensible à toutes les variations géométriques.



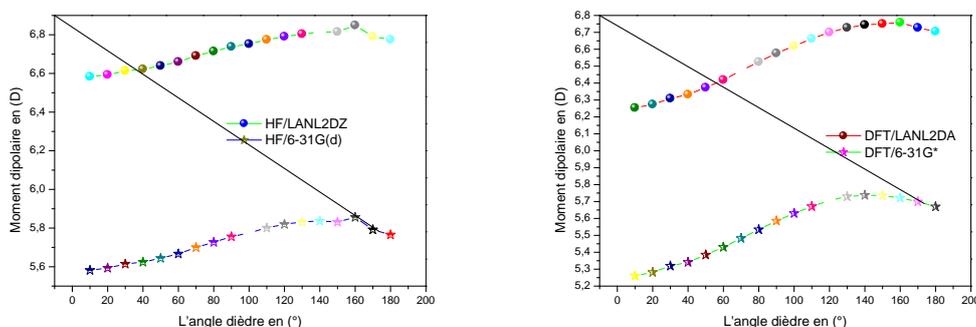
FigureIV-10:Représentation de l'angle dièdre Φ

TableauIV- 2 :Variations des propriétés ONL en fonction de l'angle dièdre pour la molécule **A5** obtenu au niveau d'HF.

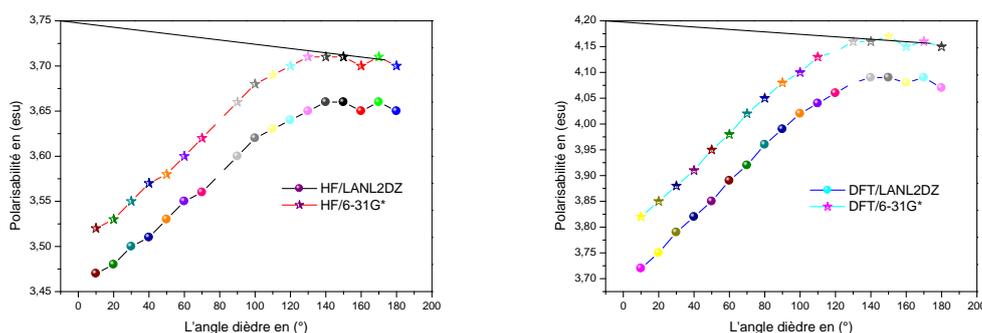
Φ	μ (D)		α (esu) $\times 10^{-23}$		β (esu) $\times 10^{-30}$		Gap (ev)	
	LANL2 DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*	LANL2DZ	6-31G*
00	6.5771	5.5729	3.46	3.51	4.61	3.05	9.70	9.86
10	6.5836	5.5819	3.47	3.52	4.66	3.07	9.73	9.81
20	6.5932	5.5931	3.48	3.53	4.72	3.07	9.67	9.75
30	6.6128	5.6144	3.50	3.55	4.81	3.10	9.61	9.70
40	6.6217	5.6241	3.51	3.57	4.94	3.17	9.53	9.63
50	6.6392	5.6439	3.53	3.58	5.15	3.25	9.43	9.54
60	6.6597	5.6667	3.55	3.60	5.44	3.45	9.34	9.45
70	6.6907	5.6995	3.56	3.62	5.82	3.76	9.27	9.39
80	6.7143	5.7270	3.58	3.64	6.30	4.18	9.18	9.31

90	6.7382	5.7555	3.60	3.66	6.90	4.67	9.10	9.23
100	6.7522	5.7753	3.62	3.68	7.55	5.37	9.02	9.14
110	6.7746	5.8010	3.63	3.69	8.18	5.70	8.97	9.09
120	6.7908	5.8196	3.64	3.70	8.80	6.18	8.91	9.03
130	6.8040	5.8316	3.65	3.71	9.36	6.60	8.88	8.99
140	6.8136	5.8365	3.66	3.71	9.74	6.90	8.86	8.99
150	6.8150	5.8313	3.66	3.71	9.95	7.08	8.85	8.97
160	6.8487	5.8560	3.65	3.70	9.89	7.00	8.88	9.05
170	6.7913	5.7918	3.66	3.71	9.72	6.96	8.86	8.98
180	6.7748	5.7653	3.65	3.70	9.33	6.67	8.90	9.03

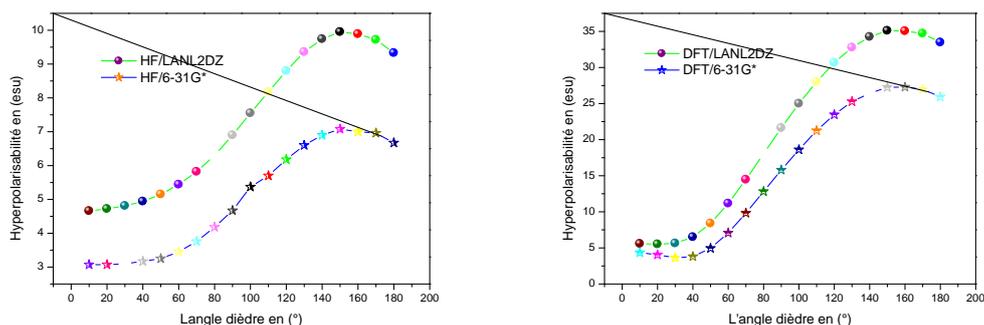
D'après les résultats obtenus et enregistrés sur le tableau IV-2 nous concluons que l'hyperpolarisabilité du premier ordre β est très sensible à toute variation de la géométrie moléculaire, et donc pour chaque variation de l'angle dièdre, la valeur d'hyperpolarisabilité est légèrement différente **FigureIV-11** .



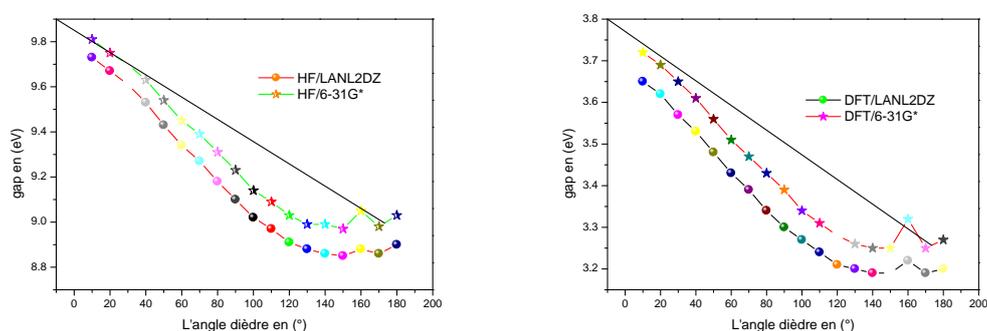
FigureIV-11 :Variation du moment dipolaire en fonction de l'angle dièdre Φ obtenu au niveau de HF et la DFT.



FigureIV-12:Variation de la polarisabilité en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau de HF et la DFT.



FigureIV-13 :Variation de l'hyperpolarisabilité en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.



FigureIV-14:Variation de gap énergétique en fonction de l'angle dièdre Φ obtenus au niveau d'HF et la DFT.

On remarque pour qu'une forte non-linéarité moléculaire soit observée, l'angle dièdre doit d'être compris entre 150° et 160° . La géométrie non plane de la molécule donne un maximum d'hyperpolarisabilité et elle donne aussi le maximum du moment dipolaire et de la polarisabilité. La conclusion est que si le **Gap** énergétique diminue, l'hyperpolarisabilité augmente avec l'augmentation de l'angle dièdre. On constate que l'hyperpolarisabilité et les valeurs des énergies des niveaux **HOMO** et **LUMO** et du **Gap** $|HOMO - LUMO|$ sont sensibles à toute variation de la géométrie moléculaire. Le tableau IV-2et la figureIV-14montrent que le **Gap** $|HOMO - LUMO|$ est corrélé et varie dans le sens inverse des hyperpolarisabilités β . Lorsque l'hyperpolarisabilité β augmente avec l'augmentation de l'angle de torsion entre le substituant et le monomère, on note une diminution des valeurs du **Gap** $|HOMO - LUMO|$.

IV.3.7Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous avons conclu que :

-La valeur de l'**hyperpolarisabilités** β est très sensible à toute variation de la géométrie moléculaire et la nature du groupement donneur et accepteur.

- La valeur maximale de β est obtenue pour les conformations les plus stables.
- Les valeurs de β augmentent avec l'augmentation de la dimension de la molécule (une, deux et trois dimensions)
- Les valeurs de β augmentent avec la **diminution des valeurs du Gap énergétique**.

- Une étude de la distribution de la densité électronique à partir des données de diffraction des rayons X du composé de A5 permettra de déterminer les différentes propriétés électrostatiques et de les confirmer aux résultats trouvés par modélisation moléculaire.

- Ces composés présentent une délocalisation électronique importante. Ils peuvent avoir des applications physiques sur le développement des cellules photovoltaïques

IV.4.2^{eme} Application :Les cellules solaires organiques

L'électronique organique se présente actuellement comme une solution prometteuse aux problèmes de couts et de fabrication de matériaux à hautes températures nécessaires pour la fabrication des composantes électroniques et opto-électronique à base de minéraux tels que le silicium.

Les matériaux organiques capables de fournir les propriétés adéquates pour des applications pareilles, sont ceux qui présentent une conjugaison dans leurs structures moléculaires. Le recouvrement des électrons Pz dans des liaisons de type π génère un nuage électronique délocalisé sur l'ensemble de la molécule conjugué, c'est cette délocalisation électronique qui a permis d'utiliser ces matériaux dans le domaine électronique, en outre l'écart d'énergie entre l'état électronique stable π et l'état excité π^* est de l'ordre de 1,5 à 3 eV, ce qui permet d'exciter ces matériaux organiques avec des ondes lumineuses du domaine du visible ou de l'infra rouge.

Ce dernier caractère a donné à ces matériaux une possibilité d'utilisation dans les recherches sur les cellules photovoltaïques organiques.

IV.4.1. Photovoltaïque organique

La propriété des cellules photovoltaïques est de transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique. Elles constituent de ce fait une source d'énergie renouvelable dont l'utilisation à grande échelle pourrait permettre de diminuer fortement le recours aux énergies fossiles.

Cette technologie connaît aujourd'hui un taux de croissance énorme (environ 30% par an), avec une capacité de production supérieure à 27 gigawatts fin 2010 au niveau mondial. Mais, selon la localisation géographique, le coût du kWh photovoltaïque reste toujours supérieur à celui des sources électriques conventionnelles pour le consommateur. En effet, le prix de revient d'un module photovoltaïque est en grande partie déterminé par celui du matériau semi-conducteur (généralement du silicium) au sein duquel a lieu le mécanisme de conversion photovoltaïque. Pour atteindre un rendement de conversion énergétique élevé (de l'ordre de 15%), le silicium doit être chimiquement pur et il faut également qu'il soit dopé par des éléments chimiques particuliers. Ces procédés, lents et gourmands en énergie, contribuent considérablement au coût final du dispositif. Néanmoins, la découverte dans les années 1970 de matériaux polymères semi-conducteurs a créé l'espoir de pouvoir fabriquer, dans un avenir proche, des cellules photovoltaïques organiques (dites aussi plastiques), par des techniques de production à très bas coût similaires à celles utilisées pour la fabrication de films plastiques.

IV.4.2. cellules photovoltaïques organiques

Les cellules photovoltaïques organiques ont récemment connu une activité de recherche et de développement en forte croissance, permettant de doubler leur rendement de conversion énergétique en moins de 3 ans et de dépasser 8% en 2010 (valeur comparable au rendement des cellules à base de silicium amorphe). Les cellules actuellement les plus efficaces utilisent comme matériau actif des films minces (d'une épaisseur d'à peine 100 nm) constitués d'un mélange polymère/fullerène. Le polymère joue le rôle de donneur d'électrons (**D**) et le fullerène celui d'accepteur d'électrons (**A**). En mélange, ils forment une hétérojonction en volume composée de domaines de taille nanométrique de types A et D séparés par une interface D/A nano-structurée.

En conclusion, le développement de ces cellules légères, flexibles, éventuellement semi-transparentes, et dont la production serait bien moins coûteuse et moins polluante que celle des cellules inorganiques, est aujourd'hui la cible de nombreux travaux de recherche dans le monde.

IV.4.3. Principe de fonctionnement

Quelques notions sur la conversion de la lumière en électricité au sein d'une cellule sont nécessaires. Cette conversion procède par 4 étapes successives qui sont données ci-dessous.

1. la lumière est absorbée principalement dans le matériau semi-conducteur et génère des excitons qui diffusent vers l'interface D/A
2. la création de charges électriques libres par séparation des excitons et transfert de charges à l'interface D/A
3. le transport des charges libres vers les électrodes de la cellule photovoltaïque
4. la collecte des charges par le circuit extérieur pour produire le courant électrique

Chaque étape implique des mécanismes physiques fondamentaux qui contribuent au rendement global de la cellule. Les principaux paramètres sont les niveaux d'énergie électronique et le spectre d'absorption du matériau semi-conducteur, les propriétés électroniques de l'interface D/A, le processus de transport des charges libres et les interfaces entre la couche active et les électrodes. Il est donc nécessaire d'identifier les facteurs limitatifs correspondants et de les comprendre afin de pouvoir optimiser les performances du dispositif¹⁵.

Parmi nos molécules synthétisées, la **(Z)-5-(4-Chlorobenzylidène)-3-(2-Ethoxyphényl)-2-ThioxoThiazolidin-4-one (A6)** (Figure IV-15) a été introduite dans la fabrication des cellules

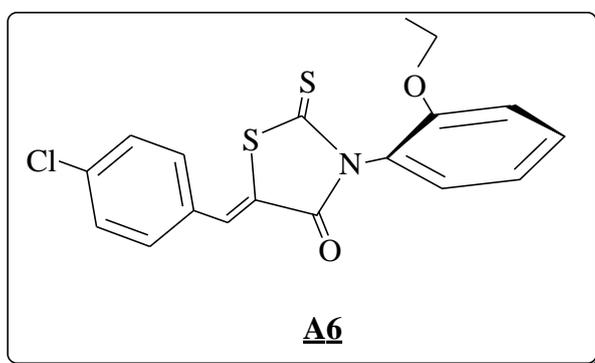


Figure IV-15 : La structure de la molécule A6

Photovoltaïques sous l'acronyme **CBBTZ** par l'équipe du professeur A.Khelil (Laboratoire de physique LPCMME, université d'Oran). Les tests expérimentaux, ainsi que les résultats sont présentés comme suit.

IV.4.4.Essai du (Z)-5-(4-Chlorobenzylidène)-3-(2-Ethoxyphényl)-2-ThioxoThiazolidin-4-one (A6)

Le principes de base des cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de diode pour la séparation de porteurs de charges et l'insertion des couche tampons pour minimiser les pertes de courant au bord des diodes et pour augmenter la collecte des charges entre les électrodes. Le choix des matériaux de fabrication de la diode ou des couches tampons dépend des niveaux énergétiques de ces matériaux qui sont déterminé par une technique électrochimique appelé voltamétrie cyclique.

IV.4.4.1.Détermination des niveaux énergétiques

Afin de connaitre les niveaux d'énergies LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du A6, nous avons procédé à une analyse électrochimique de cette molécule.

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat 301/10 de type PGZ 301-Voltalab 10 (Radiométer)- associé à un micro-ordinateur équipé par une interface électrochimique type IMT 301 doté d'un logiciel Voltamaster 4.

La solution électrolytique est constituée de dichlorométhane avec quelques gouttes de DMSO et du sel de tétra butyl ammonium perruthénate (TBAP) à une concentration de 0.1 M comme support, sous une atmosphère d'azote. La fenêtre d'analyse est étalonnée et fixée à un voltage entre 1600 à 1800mV, le balayage de tension est réalisé avec une vitesse égale à 100 mVs⁻¹.

La voltamétrie cyclique est donnée par la figure IV-16. Deux vagues réversibles d'oxydo-réduction sont observées.

Les niveaux d'énergies HOMO et LUMO des molécules organiques et polymères sont déterminés à l'aide des équations suivantes

$$\text{HOMO} = -(\text{Eox} + 4,4) \text{ (eV)} \quad \text{avec Eox potentiel d'oxydation}$$

$$\text{LUMO} = -(\text{Erd} + 4,4) \text{ (eV)} \quad \text{avec Erd potentiel de réduction}$$

Les courbes I(V) du voltamètre cyclique du A6, ont montré un couple réducteur à (-0,98)V qui dans l'équation précédente donne une LUMO située à -3,42 eV.

Le couple oxydant caractéristique du niveau HOMO est situé à 2,02 eV, ce qui conduit à une valeur de HOMO égale à -6,42 eV.

L'énergie du Gap électrochimique est calculée par la différence entre la LUMO et la HOMO, ce qui conduit à une valeur de 3 eV.

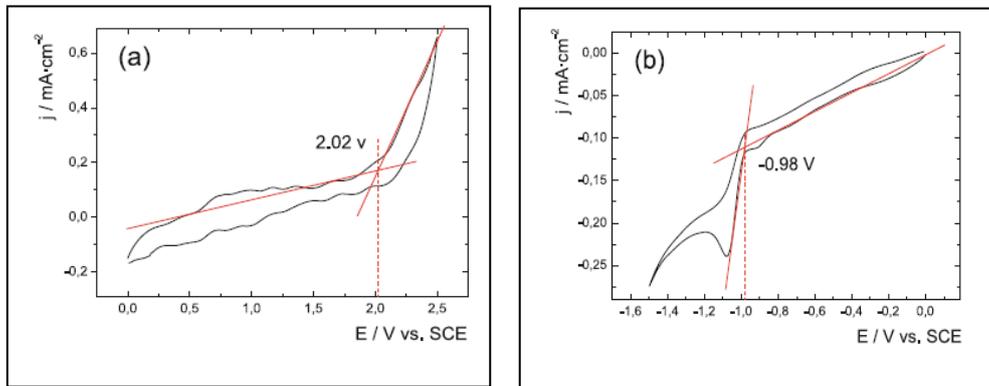


Figure IV-16: Voltamètre cyclique du A6

IV.4.5. Interprétation de résultats

Les valeurs des niveaux énergétiques du A6 de [-3,42 et -6,42 eV] ne lui permettent pas d'être utilisé dans la fabrication de la diode, mais ceci ne l'empêche pas d'être introduit comme couches tampons au bord de la diode.

IV.4.6. Couche mince de A6

La fabrication des dispositifs technologiques a subi une évolution rapide basée sur une vision de la miniaturisation, une des avancées technologiques suite à cette évolution qu'est la couche mince. Cette technologie de fabrication a été adoptée dans tous les domaines technologiques tels que l'optoélectronique et l'électronique. Les couches minces sont réalisées avec n'importe quel matériau par des techniques physiques ou chimiques, parmi ces techniques nous avons choisi de déposer la couche mince de A6 par l'évaporation sous vide qui consiste à faire sublimer un matériau pour le déposer sur un substrat qui se trouve dans la même enceinte que le matériau. Les avantages de cette technique sont surtout la préservation de la couche mince déposée de toutes contaminations extérieures. Cette technique réduit le coût de la reproductibilité des paramètres des couches minces ainsi déposées et la possibilité de fabriquer entièrement une cellule photovoltaïque dans la même enceinte et les mêmes conditions.

La molécule **A6** a été déposée en couche mince sous un vide de 10^{-4} Pascal, avec une vitesse de dépôt de 0,05nm/s jusqu'à une épaisseur de 35nm, la conservation de la molécule à été confirmée dans des travaux antérieurs.

Pour les analyses de transmissions optiques la molécule **A6** à été déposée en couche mince sur un substrat de verre.

IV.4.7.Absorption UV-visible

La transmission optique est enregistré sur un Effectuer spectrophotomètre (Spectres FT-IR) les mesures sont enregistré sur un JASCOFT-IR 4200 spectromètre.

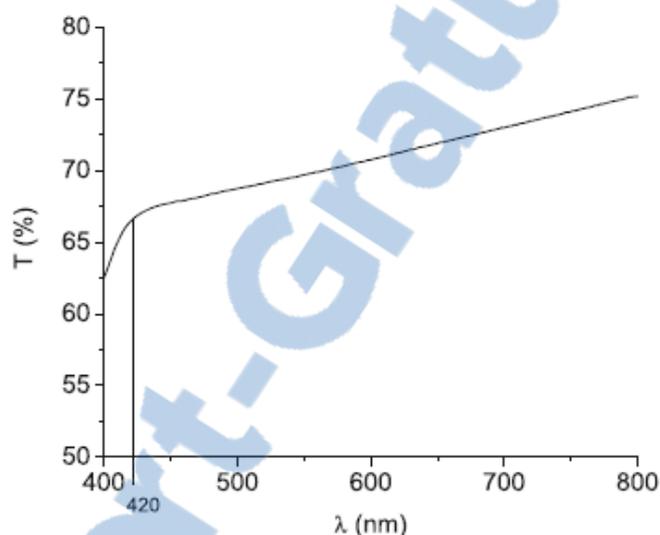


Figure IV-15 :Transmission UV-visible du A6

Nous remarquons clairement que le domaine de transmission du **A6** commence à partir de 420 nm, l'énergie du **Gap** optique est déterminée à partir de la valeur de la longueur d'onde à laquelle le matériau devient transparent, à l'aide de l'équation $E=hc/\lambda$.

La valeur trouvée E_g (optique) = 3eV, est en accord avec le **Gap** électrochimique mesuré précédemment.

IV.4.8.Fabrication de la cellule photovoltaïque

Les résultats obtenus suite à ces deux expériences nous ont permis de tester la molécule de **A6** comme couche tampon bloqueuse d'excitons **EBL** (exciton blocking layer), cette couche empêche les excitons formés dans la diode, de diffuser vers les contacts métalliques

supérieurs de la cellule solaire, et elle crée une zone de pièges recombinée par une accumulation de charges positives formées suite à la dissociation de ces excitants dans l'interface de la diode avec le contact métallique. La couche tampons **EBL** est donc nécessaire pour préserver le rendement réel de la cellule. La configuration des cellules photovoltaïques avec la couche de **A6** ainsi que d'autres couches tampons EBL utilisés dans des travaux antérieurs est représenté comme suit :

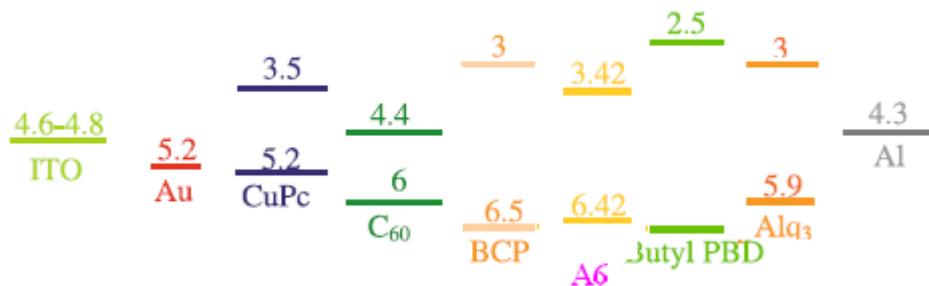


Figure IV-16 :La configuration des cellules photovoltaïques avec différents matériaux comparés à celle de **A6**

Les courbes de l'analyse J(V) sur les cellules photovoltaïques basée sur la même diode de (Au/CuPc/C60) et des différents couches tampons EBL ainsi que le tableau de tous les résultats de cette analyse sur les trois cellules photovoltaïques sont représentés ci-dessous :

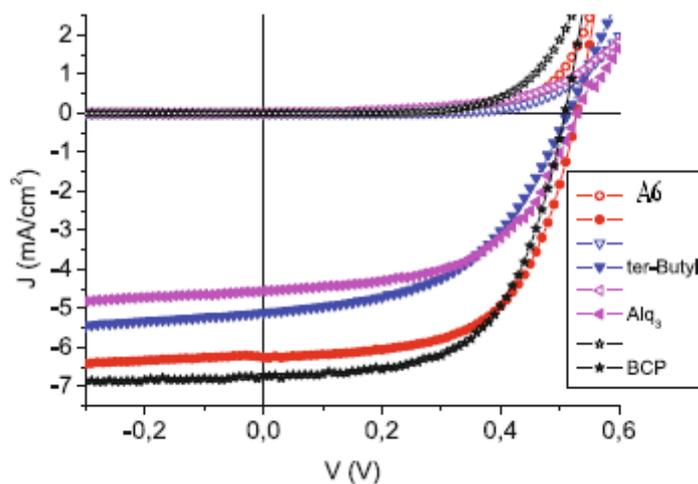


Figure IV-17 :Courbe J(V) des cellules solaires utilisant différents EBL

ITO/Au/CuPc/C60/Alq₃/BCP/A6/ter-Butyl/Al

Tableau IV-3: Performances photovoltaïques d'une cellule solaire sans et avec couche tampon

Buffer layer	Voc (V)	Jcc (mA/cm ²)	FF	η(%)
No BL	0.37	2.00	0.36	0.27
Alq3	0.535	5.21	0.54	1.50
	0.505	4.97	0.58	1.46
A6	0.525	6.35	0.60	1.99
	0.525	6.25	0.60	1.98
Butyl-PBD	0.51	3.67	0.33	0.63
	0.51	2.52	0.38	0.49
BCP	0.505	6.70	0.59	2
	0.495	7.03	0.60	2.07

Ces résultats montrent clairement l'impact de l'utilisation d'une couche **EBL** dans la fabrication des cellules solaires organiques sur la valeur du rendement et des performances associées (FF, Jcc, Voc,. L'utilisation du **A6** comme couche **EBL** a donné des résultats presque égaux à ceux du **BCP** qui est largement utilisé dans cette application de cellules solaires organiques.

IV.4.9.Conclusion

L'utilisation de la molécule **A6** comme **couche mince tampon pour la première fois dans la conception des cellules solaires organiques** par évaporation sous vide a donné des résultats satisfaisants et nous avons obtenue un rendement de 1,99 % en vertu AM 1,5. Ce travail de recherche a été publié dans le journal **Eur. Phys. J. Appl. Phys. 50, 30403 (2010)**.

IV.5. Le deuxième exemple est celui de la thiazolidènthiazolidinone M3

La 5-[3-N-(2-Méthoxyphényl)-4-Méthyl,thiazolidène]-3-N-[2-Méthoxyphénylthiazolidine-4one] a été testée dans l'élaboration d'une cellule photovoltaïque.

Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique montrent que seule la vague d'oxydation a été observée. La vague réversible de réduction est absente. Nous avons pensé à une décomposition photo-chimique. Les cristaux ont été directement soumis à un diffractomètre RX.

La structure obtenue est celle de la 2-arylimino, 3-N-arylthiazolidinone (Figure-IV-18). Nous assistons à une décomposition photochimique. Ceci est probablement dû aux interactions

stériques des deux aryles.

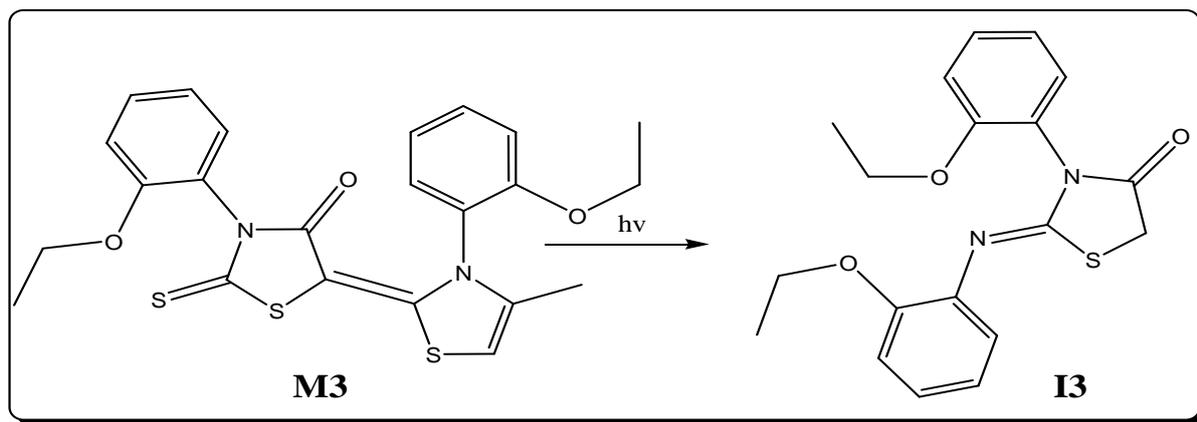


Figure IV-18 : Dégradation du M3.

La diffraction de rayon x montre clairement cette dégradation.

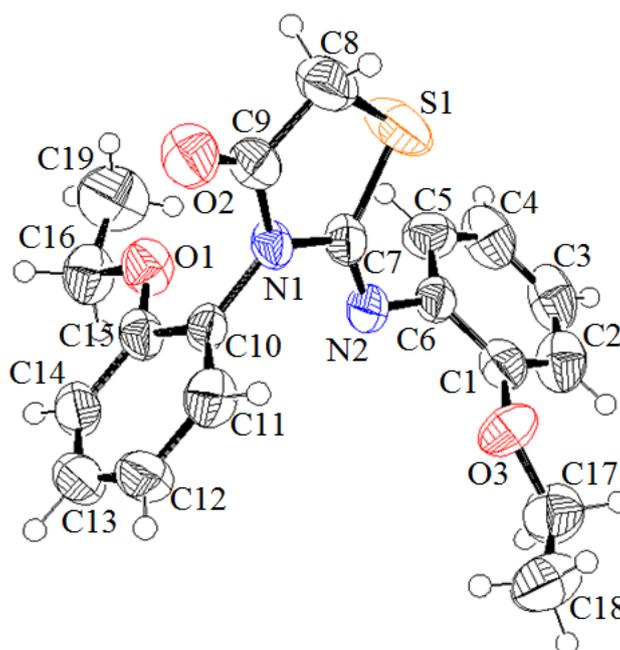


Figure IV-18 :L'ORTEP de I3

La structure cristalline du I3a a été résolue à la température ambiante. La résolution DRX de cette structure montre un monomère de formule $C_{19}H_{20}N_2O_3S$ qui cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$, du système monoclinique avec les paramètres : $a = 9.4094 \text{ \AA}$, $b = 9.3066 \text{ \AA}$, $c = 20.960 \text{ \AA}$, $\beta = 99.0375^\circ$; Z (nombre de motif par maille) = 4.

Ce travail de la décomposition photo-chimique de l'arylthiazolidènethiazolidinone sera repris ultérieurement.

Références bibliographiques

1. Bloembergen, N ; Chang, R.K ; Jha, S.S. Lee, C.H. Phys. Rev. **1968** ;174,813.
2. Feynman ,R.P. Phys. Rev, **1939**,340.
3. R.E. Stanton, J. Chim Phys, **1962**,1298
4. Levine ,B.F, Bethea, C.G., J. Chem. Phys, **1975**,2666
5. Bloembergen, N; Pershan, P.S. Phys. Rev, **1962**,128,606
6. E.A. Saleh , Teich M.C, Fundamentals of photonic, Wiley-Interscience, New York, **1991**
7. Boyd W .Nonlinear Optics, Academic Press (**1992**)
8. Samyn C., Verbiest, T, Persoons, A, Second-order nonlinear optical polymers. Macromolecular Rapid Communications, **2000**,21:1
9. Davydov ,B.L., Dekacheva ,L.D., Dunina ,V.V., Zhabotinski ,M.E., Zolin ,V.F., Koreneva, L.G. et Samokhina, M.A, JETP Lettres, **1970** ,12, 16
- 10- Kanis D.R., Mark ,T.J., Ratner, M.A.. Mark, T.J., Chem. Rev, **1994**,94,195
11. Kanis ,D.R., Mark, T.J., Ratner, T.J. Mark, M.A., Int. J. Quantum Chem , **1992**,43,61
12. Stewart ,J.J.P., J. Comp. Chem, **1989**,10, 221.
13. Benoit Caillaud Thèse de doctorat, Université. Rennes (**2001**).
14. Benhelima. N., thèse de doctorat Université de Mestghanem, **2007**.
15. Y.A. Chapuis, T. Heiser, P. Kern, P. Lévêque Composants électroniques et photovoltaïques organiques *In ESS*

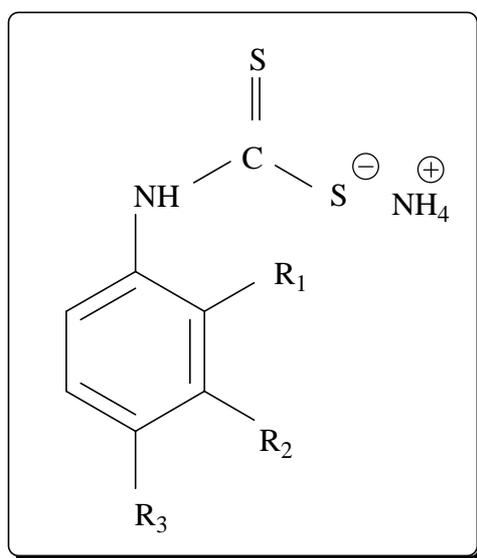
CHAPITRE V : Partie expérimentale

V.1.1 Synthèse du N-aryldithiocarbamate

V.1.1.1 Synthèse du N-aryldithiocarbamate d'ammonium

Mode opératoire

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation mécanique, on introduit (0,11mole) de CS₂ et 20ml d'une solution d'ammoniaque à 35%. Le système est refroidi dans un bain de glace. 0.1mole d'amine sont ajoutées goutte à goutte et le mélange est ensuite laissé sous agitation jusqu'à l'apparition de cristaux. Ces cristaux récupérés, sont lavés par l'éther éthylique et séchés seulement avec du papier filtre. Le dithiocarbamate est obtenu avec un bon rendement.



FigureV-1 : la formule générale des dithiocarbamatesd ammonium.

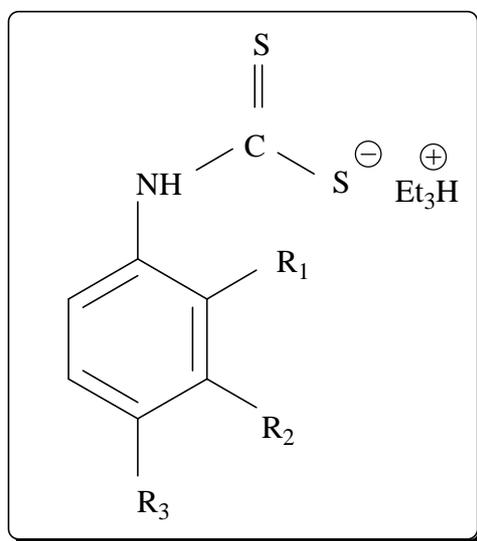
Tableau V-1 : Rendement chimique de DTC

composé	R ₁	R ₂	R ₃	Rdt %
<u>1</u>	CH ₃	H	H	98
<u>2</u>	O CH ₃	H	H	98
<u>3</u>	OC ₂ H ₅	H	H	95
<u>4</u>	H	H	O CH ₃	58
<u>5</u>	H	H	F	95
<u>6</u>	H	H	CH ₃	50

Ce rendement dépend de la position et de la nature du substituant (donneur ou attracteur) de l'amine aromatique.

V.1.1.2 Synthèse du N-aryldithiocarbamate de triéthyle d'ammonium

Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation mécanique, on introduit (0,11mole) de CS₂ et on ajoute l'amine (0.1mole) on ajoute 20ml d'une solution de triéthylamine. le mélange est ensuite laissé sous agitation jusqu'à l'apparition de cristaux (2min-10min). Ces cristaux récupérés, sont lavés à l'éther éthylique et séchés seulement avec du papier filtre. Le dithiocarbamate est obtenu avec un rendement de 100%.



FigureV-2 : la formule générale des dithiocarbamates de tri éthyle amine

V.1.2 Synthèse du N-aryl,thioxothiazolidinones

Mode opératoire

Le sel dithiocarbamate est solubilisé dans 150 ml d'eau sous agitation magnétique pendant deux heures à 0 °C. On ajoute ensuite le chloroacétate de sodium. Le système est soumis sous agitation mécanique pendant 15 minutes à 0°C.

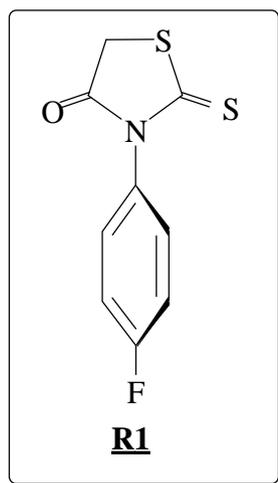
On ajoute du HCl concentré (0.01-0.2N) pour acidifier le milieu. Le mélange réactionnel est porté au reflux (100°C). Le temps de réaction varie selon l'amine aromatique utilisée.

La réaction est suivie par CCM .

Le produit formé est recristallisé dans le mélange éthanol. Six molécules de 3-N-aryl-2-ThioxoThiazolidine-4-ones ont été synthétisées et caractérisées(**R1-R7**).

V.1.3Caractérisation du N-aryldithioxothiazolidinones :

- **2-Thioxo-3-N-(4-fluorophényl) Thiazolidine-4-one**



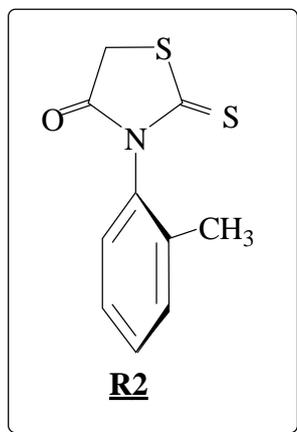
Caractéristiquesphysiques

- Poudre blanche
- Rd =10%
- Pf = 158⁰C

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm,J Hz : 4.14(s, 2H,); 7.20-7.28 (dd, 4H,AB,).

RMN¹³C (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm : 36.29(CH₂);(116.69; 117.00; 130.24; 130.29;)(C-arom.); 173.35(C=O);201.07(C=S).

- **-2-Thioxo-3-N,(2-méthylphényl)Thiazolidine-4-one**



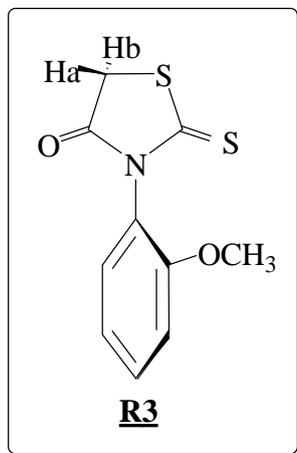
Caractéristiques physiques

- Poudre blanche
- Rdt =90%
- Pf = 144⁰C

RMN¹H (300MHz, CDCl₃/TMS) δppm,J Hz :2.16(s ,3H , CH₃);4.19(s, 2H); 7.08-7.44 (m, 4H,).

RMN¹³C (300 MHz, CDCl₃/TMS) δppm :δppm:*(C=O); *(C=S); 136.2; 133.2; 131.2; 129.7; 128.9; 127.1; 27.52;17.3

- **2-Thioxo-3-N,(2-méthoxyphényl) Thiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques:

- Poudre blanche
- Rdt =80%
- Pf = 142°C

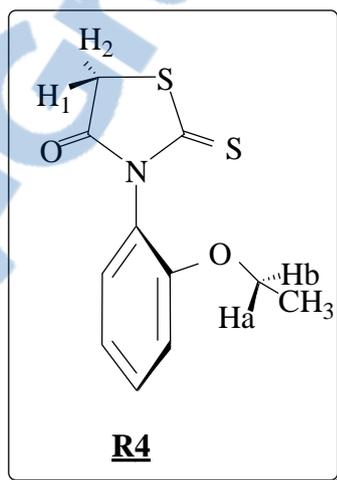
IR (cm⁻¹) :1753(C=O), 1257(C=S).

Résonance magnétique nucléaire

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm, J Hz : 3.80(s, 3H);4.16, 4.18(AB, 2H,AB.J_{AB}=18.13); 7.01-7.45(m, 4H).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃/TMS) δppm:36.27(CH₂); 55.84 (OCH₃); 112.36; 121.22; 123.39; 129.87;131.47;154.17 (Aryl);172.99(C=S); 200.99(C=O).

- **-2-Thioxo-3-N,(2-éthoxyphényl)Thiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques

- Poudre blanche
- Rdt =65%
- Pf = 118 °C

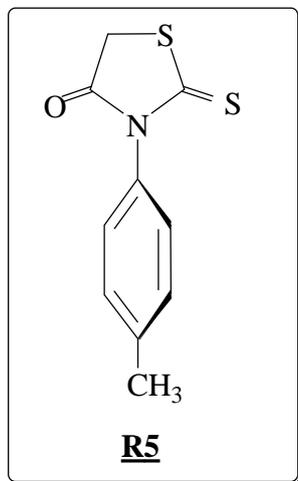
IR (cm⁻¹) : 1742(C=O), 1223(C=S).

Résonance magnétique nucléaire

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm, J Hz :1.33(t, 3H,O-CH₂-CH₃, J³=6.95 Hz); 4.06(oct,1H,ABX₃,J²=2.27, J³=6.95,O-CH₂-CH₃); 4.10 (oct, 1H,ABX₃,J²=2.27, J³=6.95,-O-CH₂-CH₃);4.181-4.189(AB,2H,J_{AB}=18.11);7.04-7.16(m, 4H).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃/TMS) δppm:14.05(O-CH₂-CH₃);36.27(CH₂-S);55.84(O-CH₂-CH₃);112.36;121.02; 123.39; 129.87; 131.47; 154.17; 172.99(C=S); 200.99(C=O).

○ **-2-Thioxo-3-N,(4-méthylphényl)Thiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques :

Cristaux jaunes

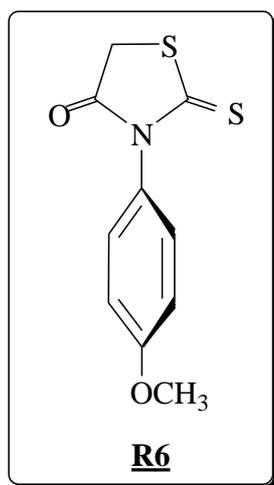
Rdt =65 %

Pf = 152⁰C

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm,J Hz :2.44 (s, 3H);4.21 (s, 2H,); 7.05-7.39(dd, 4H ,AB,J=8.25)

RMN¹³C (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm :21.35(CH₃);36.30(CH₂) ;(125.29;127.77;129.95;130.17)(C-aryl); 176.31(C=S);201.44(C=O).

○ **2-Thioxo-3-N,(4-méthoxyphényl)Thiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques:

- Cristaux transparents
- Rdt =55 %
- pf=185°C

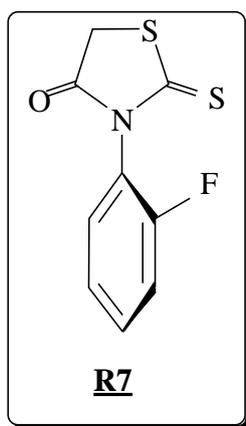
Données spectroscopiques:

Résonance magnétique nucléaire

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm:3.86. (s, 3H);3.98(s, 2H);7.06 -7.12 (d, 2H).

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃/TMS) δppm: 36.20(CH₂);55.51 (OCH₃);114.94;
127.26;129.34;132.00;140.00;160.32;173.56(C=S); 201.53(C=O).

- **2-Thioxo-3-N-(2-fluorophényl) Thiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques:

- Poudre blanche
- Rdt =17%
- Pf = 130°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN¹H (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm,J Hz : 4.22-4.24(AB, 2H,); 7.22-7.56 (m4H).

RMN¹³C (250 MHz, CDCl₃/TMS) δppm : 36.92(CH₂) ; (118.02; 126.00; 131.48; 133.08;
157.20;160.52)(C-aryl); 173.76(C=O); 201.48(C=S)

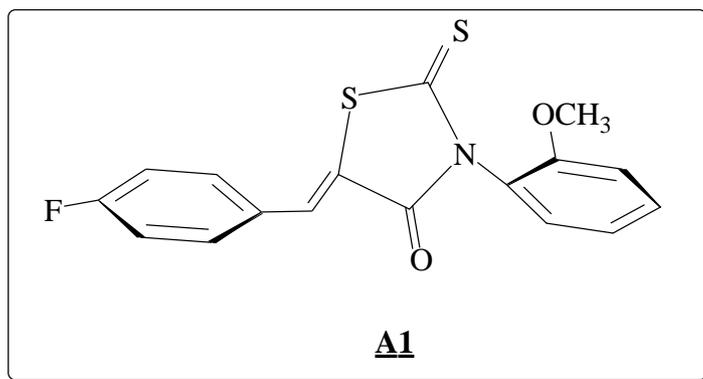
V.2.1 Synthèse de (Z)5-Arylidène-3-N(3-aryl)-2-thioxothiazolidine-4-ones

Mode opératoire

Dans un ballon de 150 ml, on met 0.1 mole de thiazolidinone, 0.1mole d'aldéhyde, 20ml d'acide acétique et 0.15mole d'acétate de sodium. A ce mélange une base est ajouté.. Le système est porté au reflux pendant 4 h. Un solide se forme .Les cristaux obtenus par filtration, sont recristallisés dans l'éthanol. Quarzearylidènes sont synthétisés et caractérisés selon ce mode opératoire(A1-A14).

V.2.2.Caractérisation de (Z)5-Arylidène-3-N(2-alkyloxyaryl)-2thioxothiazolidine-4-ones

- (Z)(4-Fluorobenzylidène)-2-thioxo-3-N(2-méthoxyphényl) Thiazolidine-4-one



Caractéristiques physiques:

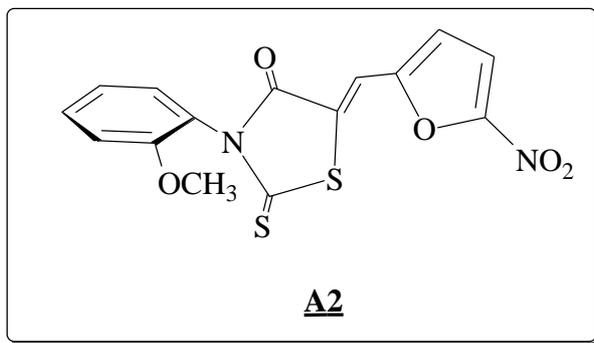
- solide jaune
- Rdt= 10%
- Pf=215 °C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300MHz) δ (PPM) J(HZ):3.82(s, 3H);7.02-7.63(m, 8H); 7.45-7.01.(m, 8H);7.67(s,1H).

RMN¹³C(300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:55.62 (-OCH₃);112.44;116.60;121.09;123.30;129.79;129.92;131.57; 131.90; 132.76;154.90;167.23(C=O);192.93(C=S).

- **(Z)-5-(5-NitroFuran-2-ylméthylène)-3-N(2-méthoxyphényl)-2-Thioxothiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques

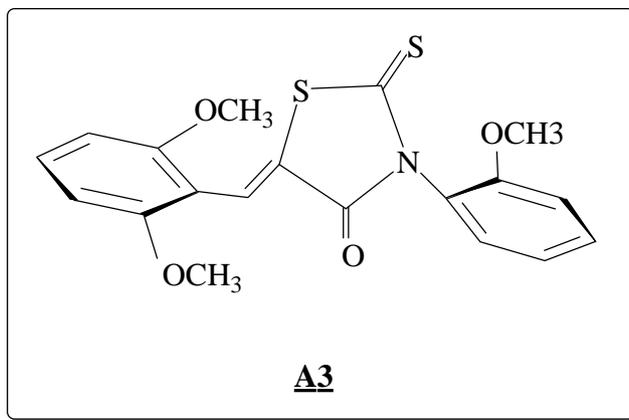
- solide marron
- Rdt= 9%
- Pf=222 °C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):3.81(s, 3H);6.94-7.55(m, 6H); 7.50(s,1H)

RMN¹³C (300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:55.92(-O-CH₃);112.46;113.44;114.89;117.82;121.11;122.98;129.39;129.87; 131.75; 151.44; 154.83; 166.48; 192.51(C=O);207.00(C=S).

- **(Z)-5-(2,6-Diméthoxybenzylidène)-3-N(2-méthoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques:

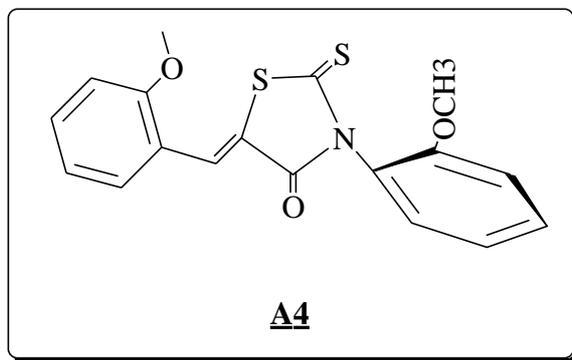
- solide jaune
- Rdt= 7%
- Pf=114 °C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300MHz) δ (PPM) **J(HZ)**:3.822(s, 3H);3.827(s, 3H);3.908(s, 3H);7.02-7.45(m, 7H); 7.76(s,1H)

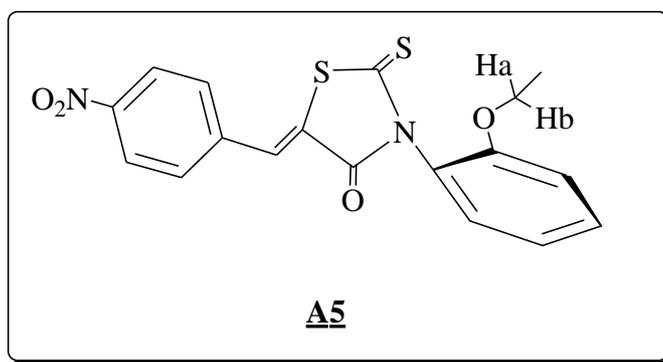
RMN ^{13}C (300MHz, $CDCl_3$ /TMS) δ ppm:36.30; 55.57; 55.90 2(-O-CH₃);112.42; 114.97;121.10; 126.15;129.94;131.44;132.78;133.28; 173.11(C=O);201.05(C=S).

- **(Z)-5-(2-Méthoxybenzylidène)-3-N(2-méthoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques

- solide jaune
- Rdt= 14%
- Pf=200 °C
- **Résonance magnétique nucléaire:**
- **RMN H^1 , (CDCl₃, 300MHz) δ (PPM) J(HZ):**3.81(s, 3H);3.89(s, 3H);7.00-7.55(m, 8H); 7.74(s,1H).
- **RMN ^{13}C (300MHz,CDCl₃/TMS) δ ppm:**36.38; 55.60; 55.94;112.43; 114.93;120.56;123.39; 129.95;129.99;131.46;131.59;132.81;154.79;193.43(C=O); 204.16(C=S)
- **(Z)-5-(4-Nitrobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 75%
- Pf=210 °C

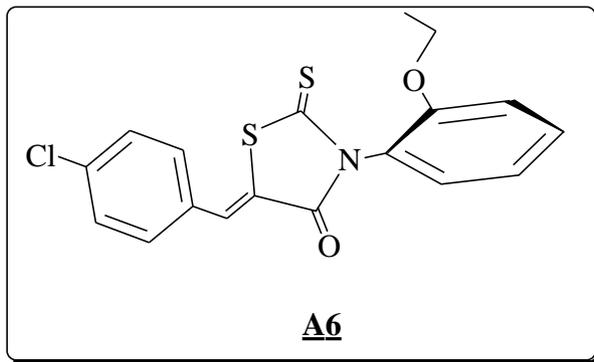
IR(cm⁻¹) :3407(bande large), 3035(C-H), 1710(C=O) ? 1256(C=S),

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , (CDCl₃, 300MHz) δ (PPM) J(HZ):1.42 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃, $J^2=6.97$); 4.06 (oct, 1H, ABX₃, $J^2=2.2, J^3=6.95$, -O-CH₂-CH₃); 4.11(oct, 1H, ABX₃, $J^2=2.2; J^3=6.95$, -O-CH₂-CH₃);7.08 -7.53(m, 4H); 7.71(d, 2H, $J=8.75$); 7.79 (s, 1H, -CH=C-); 8.53 (d, 2H, $J=8.80$)

.RMN¹³C (300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:14.17 (O-CH₂-CH₃);64.43(-O-CH₂-CH₃); 113.48; 121.00; 123.26; 124.46; 128.35; 129.12; 129.77;130.95;131.63; 139.44; 147.96; 154.21; 167.19(C=S); 191.65(C=O).

- **(Z)-5-(4-Chlorobenzylidène)-3-N(2-Ethoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 79%
- Pf=170 °C

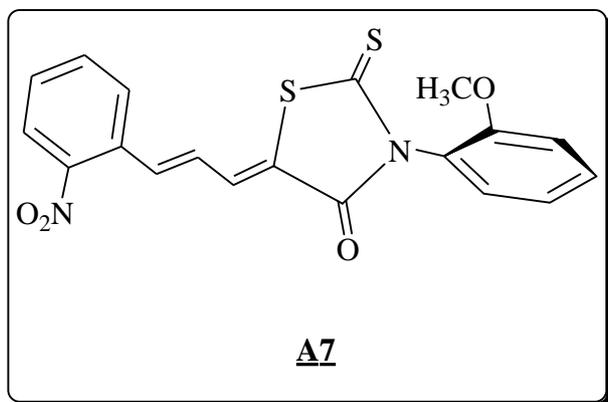
IR (cm⁻¹) :3494(bande large) ; 3027(C-H) ; 1707(C=O) ; 1256(C=S).

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.31 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃,J=6.95);4.06 (oct, 1H,ABX₃,J²=2.2, J³=6.95)(-O-CH₂-CH₃); 4.10 (oct, 1H, ABX₃, J²=2.2,J³=6.95,-O-CH₂-CH₃);7.09 -7.23(AB, 4H aryl, J=7.21);7.29 -7.44(m, 4H); 7.73 (s, 1H, -CH=C-).

RMN¹³C (300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:14.66 (O-CH₂-CH₃); 64.42(-O-CH₂-CH₃); 113.47;120.95;123.62; 124.33; 129.56; 129.68; 129.84; 131.26; 131.35; 131.44; 131.68; 131.95; 136.80; 154.28;167.19(C=S); 192.65(C=O).

- **(Z)-5-(4-(2-Nitrophényl)butadiénylène)-3-N(2-Méthoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 90%
- Pf=233 °C

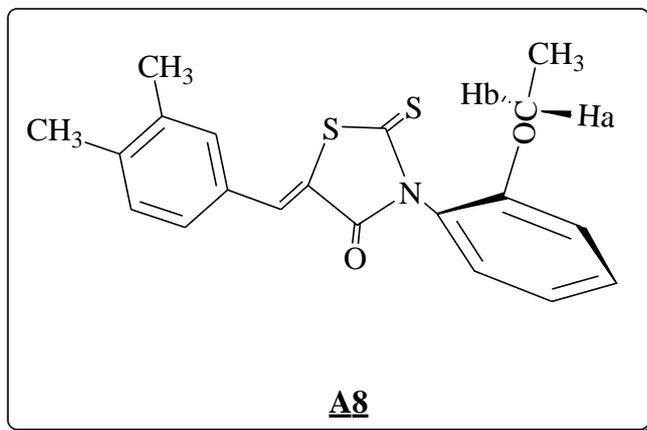
IR (cm⁻¹) :3423,(bande large), 3035(C-H), 1716(C=O), 1253(C=S).

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ): 3.80 (3H, s) ; 6.75 (1H, m) ; 7.05–7.20 (3H, m) ; 7.46–7.75 (6H, m) ; 8.03 (1H, CH=C, J = 11.54).

RMN¹³C (300MHz, CDCl₃/TMS)δppm:55.92(O-CH₃); 112.46; 121.05; 123.38; 125.02; 125.19; 127.40; 128.25;169.71;129.10; 130.87; 131.22; 131.54; 133.48; 138.12; 148.03;154.02; 166.04(C=S);191.90(C=O).

- **(Z)-5-(3, 4-Diméthylbenzylidène)-3-N (2-Ethoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 82%
- Pf=136 °C

IR (cm⁻¹) :3434(bande large), 3025(C-H), 1725(C=O), 1239(C=S).

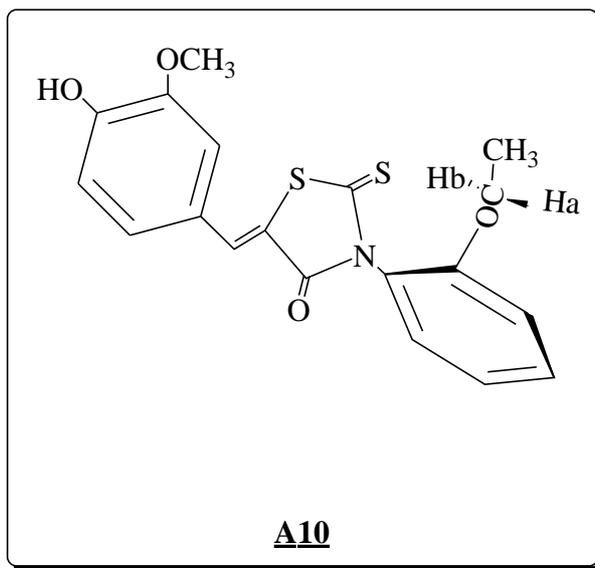
Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.31 (3H, t, $J^2=6.89$,O-CH₂-CH₃), 2.38 (3H, s, -CH₃), 2.49(3H, s, -CH₃), 4.05 (oct, 1H,ABX₃, $J^2=2.35$; $J^3=6.89$)(-O-CH₂-CH₃),4.07 (oct, 1H,ABX₃, $J^2=2.38$, $J^3=6.89$, -O-CH₂-CH₃),7.04–7.48 (7H, H arom.), 7.97 (1H, s, HC=C_{het}).

RMN¹³C (300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:

14.69(CH₃),19.50(CH₃), 21.07(O-CH₂-CH₃), 64.46(O-CH₂),113.51(C_{het}), 120.94, 123.89, 124.48, 128.61, 129.87, 131.10, 131.33,131.52, 132.33, 136.31, 136.53, 154.36,157.14(C=S),194.09(C=O).

- **(Z)-5-(3-Méthoxy-4-hydroxybenzylidène)-3-N(2-Ethoxyphényl)-2-thioxothiazolidin-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 75%

- Pf=144 °C

IR (cm⁻¹) :3419(bande large), 3027(C-H), 1712(C=O), 1249(C=S).

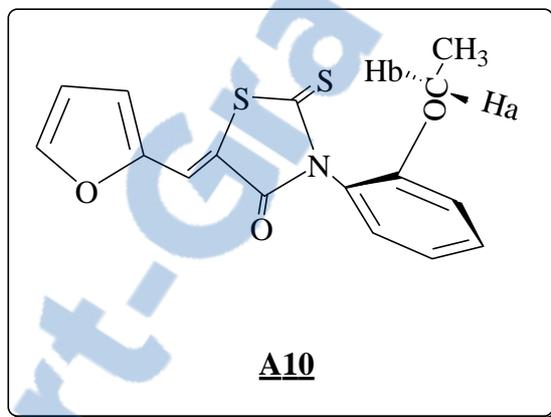
Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.29(3H,*J*³=6.79,t-O-CH₂-CH₃), 3.98 (3H, s O-CH₃),4.04(oct,1H,ABX₃,*J*²=2.42,*J*³=6.79, -O-CH₂-CH₃), 4.07 (oct, 1H, ABX₃, *J*² = 2.34,*J*³=6.79,-O-CH₂-CH₃),6.04(1H,slarge-OH),7.01–7.48(m, 7H arom.),7.71(1H, s,HC=C).

RMN¹³C

(300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:14.68;56.11;64.44;112.09;113.51;115.39;120.53;120.94;123.92; 125.11; 126.21; 129.89; 131.31; 133.42; 147.08; 148.46; 154.35; 167.42; 192.00(C=S); 193.00 (C=O).

- **(Z)-5-(Furan-2-ylméthylène)-3-N(2-Ethoxyphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 53%
- Pf=140 °C

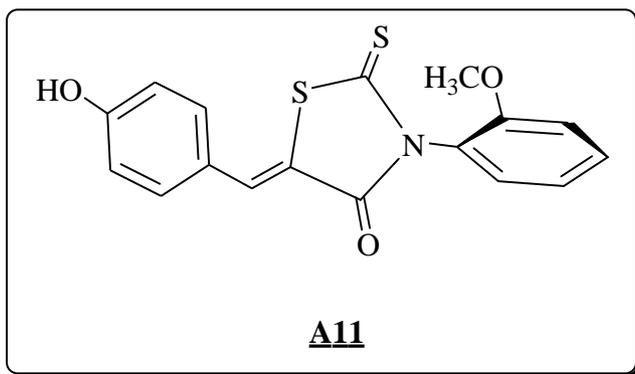
IR (cm⁻¹) :3414(bande large), 3065(C-H), 1716(C=O), 1227(C=S).

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.28(t, 3H,*J*³=6.97);4.05 (oct, 1H,ABX₃,*J*²=2.39, *J*³=6.57)(-O-CH₂-CH₃); 4.07(oct, 1H,ABX₃,*J*²=2.35,*J*³=6.62,-O-CH₂-CH₃); 6.04(m,1H), 6.84(d,1H);7.06(m,2H);7.20 (m, 2H);7.44(m, 1H);7.51(s,1H, HC=C).

RMN¹³C (300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:14.66; 64.44; 113.49 (2C); 118.20; 118.40; 120.90; 121.69; 123.95; 129.93;131.29; 146.92; 150.26; 154.37;167.11(C=S);194.11(C=O).

- (Z)-5-(4-Hydroxybenzylidène)-3-N-(2-méthoxyphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 73%
- Pf=235 °C

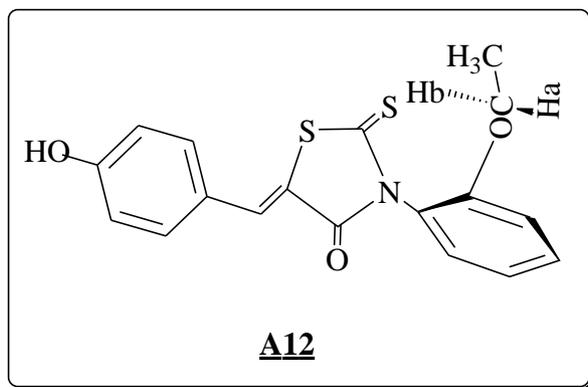
IR (cm⁻¹) :3350 (bande large), 3065(C-H), 1694(C=O), 1229(C=S).

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):3.74(s,3H);5.74(s large,1H); 6.95(m, 8H); 7.75(s,1H, HC=C).

RMN¹³C (300MHz, CDCl₃/TMS)δppm:55.88(-O-CH₂-CH₃); 112.66(2C);116.66; 118.09; 120.82;123.36; 123.94;130.14; 131.32; 133.34(2C);133.93;154.62;160.72; 166.55(C=S); 193.16(C=O).

- (Z)-5-(4-Hydroxybenzylidène)-3-N(2-Ethoxyphényl)-2-ThioxoThiazolidine-4-one



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 80%
- Pf=223 °C

IR (cm⁻¹) :3361(bande large), 3150 (C-N), 1702(C=O), 1216(C=S).

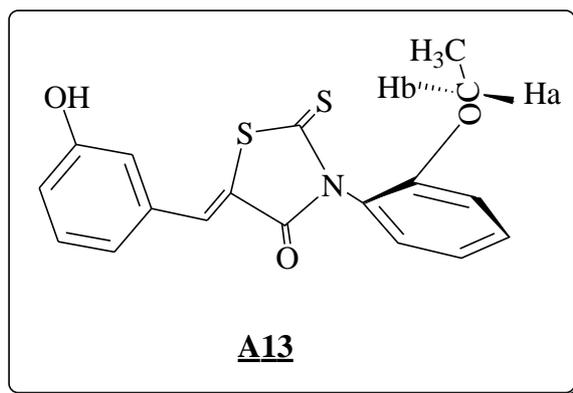
Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.16 (t, 3H,*J*³=6.94). 4.04 (oct, 1H, ABX₃, *J*²=2.42, *J*³=6.63)(-O-CH₂-CH₃); 4.06 (oct, 1H,ABX₃,*J*²=2.82,*J*³=5.66,-O-CH₂-CH₃);5.74 (s large, 1H),6.93–7.57(m, 8H);7.79(s, 1H CH=C).

RMN¹³C (300MHz,CDCl₃/TMS)δppm:14.43(OCH₂CH₃);

64.01(OCH₂CH₃);113.79(2C),116.70; 117.93; 120.79; 121.09;123.62; 130.12; 131.19; 133.37; 133.76(2C),153.66; 160.69; 166.16(C=S); 193.13(C=O).

- **(Z)-5-(3-Hydroxybenzylidène)-3-N(2Ethoxyphényl)-2-ThioxoThiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 35%
- Pf=180 °C

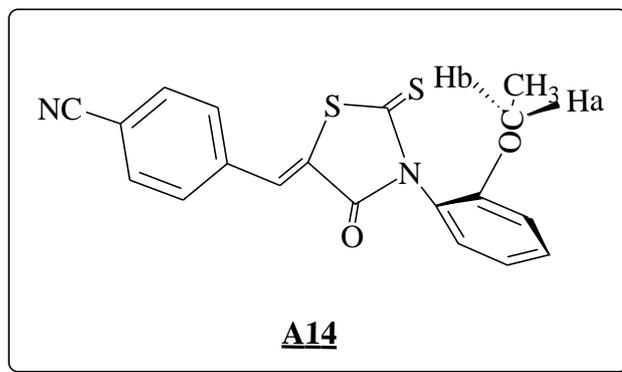
IR (cm⁻¹) :3406,(bande large), 2973,7(C-Haliph.et Arom.), 1692 (C=O), 1601-1557,24(C=C), 1358,60(CH₃), 1240(C=S),750,17-810(Arom.subst.)

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.16 (t, 3H); 4.04(oct, 1H, ABX₃, -O-CH₂-CH₃); 4.06 (oct, 1H, ABX₃, -O-CH₂-CH₃); 5.74 (s, 1H); 6.91–6.95 (m, 1H); 7.71 (s, 1H CH=C); 7.01–7.14 (m, 3H); 7.19–7.26 (m, 2H); 7.34–7.40(m,1H); 7.43–7.49(m,1H).

RMN¹³C (300MHz, CDCl₃/TMS)δppm:14.64(OCH₂CH₃); 64.09(OCH₂CH₃);
113.48;117.56; 118.36; 120.90; 121.30; 121.87; 123.25; 124.56; 129.77; 130.63;
131.98;132.98; 152.42; 160.67; 168.89(C=S); 193.00 (C=O).

- **(Z)-5-(4-Cyanobenzylidène),3-N(2-Ethoxyphényl)-2-Thioxothiazolidine-4-one**



Caractéristiques physiques:

- solide jaune
- Rdt= 62%
- Pf=213 °C

IR (cm⁻¹) :3417(bande large, forte intensité), 3061(C-Harom.), 2978,52-2904,(C-Haliphat.), 2222(CN), 1718(C=O), 1598,70(C=C), 1358,57(CH₃), 1257 ,36(C=S).

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM) J(HZ):1.29 (t, 3H, J =6.95); 4.04 (oct, 1H, ABX₃, J²=2.91; J³=6.91, -O-CH₂-CH₃); 4.09 (oct, 1H, ABX₃, J²=2.91, J³=6.91, -O-CH₂-CH₃); 7.06–7.12(m, 2H); 7.18–7.22(m, 1H); 7.45–7.51(m, 1H); 7.45–7.51(m, 1H); 7.63(d, 2H, AB, J=7.58); 7.75(s, 1H, CH=C); 7.78(2H, AB, J=7.58).

RMN¹³C (300MHz, CDCl₃/TMS)δppm:14.64(OCH₂CH₃); 62.62(OCH₂CH₃); 113.84(2C); 117.29; 118.84; 120.81; 121.56; 122.34; 130.63; 131.58; 132.98; 136.94(2C); 142.23; 152.42; 160.29; 193.17(C=S); 200.57 (C=O).

V.3.Synthèse de la 4-Me-3-N aryl Δ⁴ thiazoline-2-thione

V.3.1.Mode opératoire :

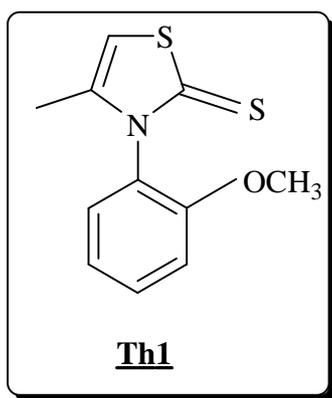
Le dithiocarbamate (0.1mole) correspondant est dissout dans 200ml d'eau à 0 °C pendant une nuit. Lachloroacétone (34,22ml) est ajoutée en deux fois sous agitation magnétique

pendant 2h jusqu'à la formation d'une pâte. Quelques gouttes d'acide chlorhydrique (1N) sont ajoutées pour rendre le milieu acide à $\text{pH}=2$. Le mélange est ensuite chauffé à $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 h. L'avancement de la réaction est suivi par CCM.

La phase organique est lavée trois fois avec 45 ml de CH_2Cl_2 puis séchée sur MgSO_4 . Après avoir éliminé MgSO_4 par filtration, le solvant est évaporé sous vide. Le produit final est purifié par recristallisation dans un mélange éthanol absolu. Trois thiazoline-2-thiones sont synthétisées (**T1-T3**).

V.3.2. Caractérisation de la 4-Me-3-N aryl Δ^4 thiazoline-2-thione

- 4-Méthyl, 3-N-aryl Δ^4 Thiazoline-2-Thione



Caractéristiques physiques :

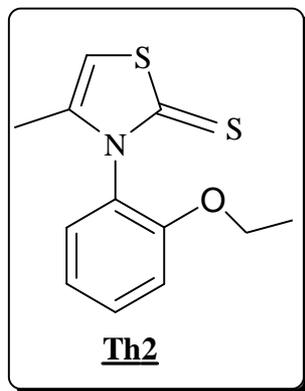
- cristaux blancs
- Rdt= 38%
- $\text{Pf}= 112^{\circ}\text{C}$

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , (CDCl_3 , 300MHz) $\delta(\text{PPM})$ **J(HZ)**: 1.92 (d, 3H, Me_4 thia; $J=1$); 3.80(s, 3H, O-Me); 6,34 (q, 1H, H_5 thia, $J=1$); 7,4-7,1 (m, 4H aryles).

RMN C^{13} (CDCl_3 , 75 MHz) $\delta(\text{PPM})$: 190.15; 154.84; 140.64; 131.31; 129.83; 127.18; 121.35; 112.91; 105.73; 56.07; 15.35.

- 4-Méthyl,-3N-2-Ethoxyphényl Δ^4 Thiazoline-2-thione



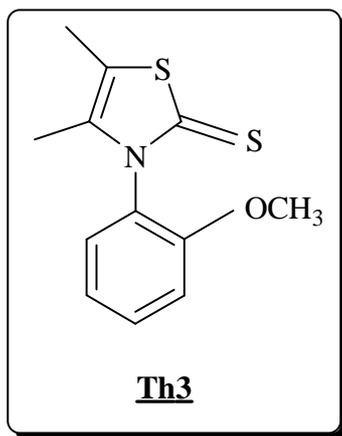
Caractéristiques physiques :

- Poudre blanche
- Rdt= 86%
- Pf=124°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 200 MHz) δ (PPM),J(HZ): 1.33(t, 3H (O-CH₂-CH₃));4.09(q, 2H, (O-CH₂-CH₃));6,16 (s, 1H); 6); 6,9-7,2 (m, 8H).

- 3-4-Diméthyl-3-N(2-Méthylphényl) Δ^4 Thiazoline-2-thione



Caractéristiques physiques :

- Cristaux blanche
- Rdt=82%
- Pf=134°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300MHz) δ(PPM):1.76(s, 3H , ortho tolyl);2.09 (s, 3H, C₍₅₎-CH₃);2.18(s, 3H, C₍₄₎-CH₃);7,10-7,387 (m,4H,).

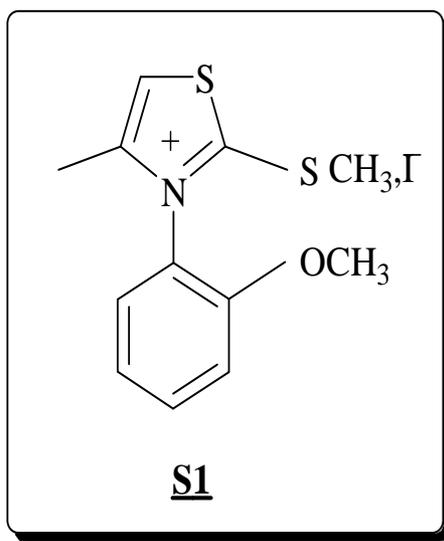
V.4.Synthèse de l'iodure S-méthyl , 4-Me-3-N (OAlkylPhényl) Δ⁴thiazolium

V.4.1.Mode opératoire

Dans ballon bicol de 150 ml contenant 0.1mole de thiazoline-2-thione sont ajoutés20 ml d'iodure de méthyle.Le mélange est mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 10minutes ; le sel apparaît sous forme de cristaux gris qu'on récupère par filtration. Trois sels sont récupérés (S1-S3).

V.4.2.Caractérisation de l'iodure S-méthyl , 4-Me-3-N (OAlkylPhényl) Δ⁴thiazolium

- Iodure S-méthyl , 4-Me-3-N (OMe Phényl) Δ⁴ thiazolium



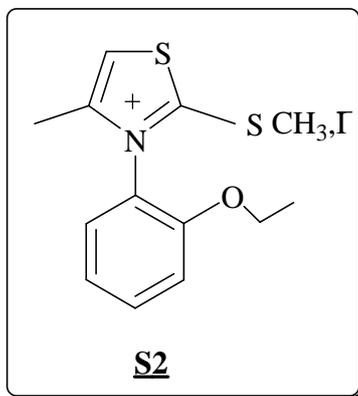
Caractéristiques physiques:

- poudre gris
- Rdt= 87 %.
- Pf= 148°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , (CDCl₃, 300 MHz) δ (PPM) J (Hz):2.21 (d, 3H, Me₄ thia ; J=1Hz J=1); 2.94(s, 3H, I-Me); 3,895(s, 3H, O-Me); 7,25-7,83 (m, 4H aryles); 7.837 (s, 1H).

- **Iodure S-méthyl , 4-Me-3-N (OEthylPhényl) Δ^4 thiazolium**



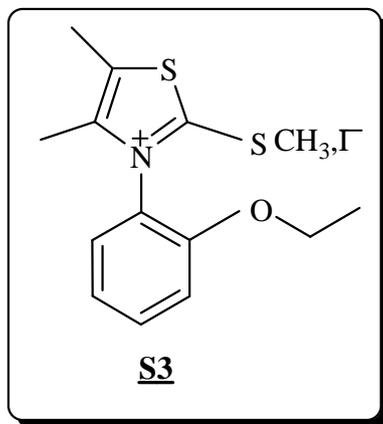
Caractéristiques physiques:

- poudre gris
- Rdt= 95 %.
- Pf= 150°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , (CDCl₃, 300 MHz) δ (PPM):1.285(t, 3H, O-CH₂CH₃);2.22 (d, 3H, Me₄ thia); 2.94(s, 3H, I-Me); 4.194(q, 2H, O-CH₂CH₃); 7,22-7,84 (m, 4H aryles);7.845 (s, 1H, H₅thia,)

- **Iodure S-méthyl , 4,5-dimethyl-3-N (OEthylPhényl) Δ^4 thiazolium**



Caractéristiques physiques:

- poudre jaune
- Rdt= 95 %.
- Pf= 150°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H¹, (CDCl₃, 300 MHz) δ(PPM):2.10 (s, 3H, C₍₅₎-CH₃);2.11(s, 3H, C₍₄₎-CH₃);2.59 (s, 3H , ortho tolyl);2.93(s, 3H, I-Me);7,4-7,8 (m,4H,).

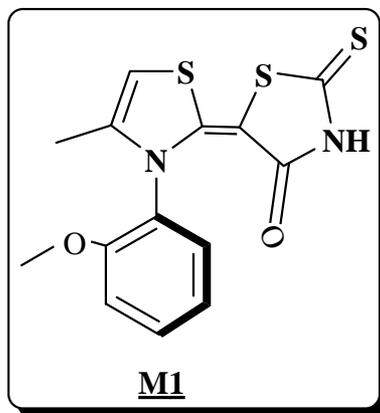
V.5.Synthèse de thiazolydènthiazolidinones:

V.5.1.Mode opératoire :

Dans un ballon de 150 ml, 0.001 moles de sel d'iodure de thiazolium sont introduites,et on additionne 0.01mole de thioxothiazolidinone, 20ml d'acétone et quelques gouttes de triéthylamine. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 24 h à température ambiante. Le produit formé est filtré puis lavé avec de l'acétone.Cinqthiazolidènthiazolidinones sont synthétisées (M1-M5).

V.5.2.Caractérisations de Thiazolydènthiazolidinones

- (E)4-Me-3-N- (Me thioxyPhényl) Δ⁴ Thiazolidène –5 Rhodanine



Caractéristiques physiques :

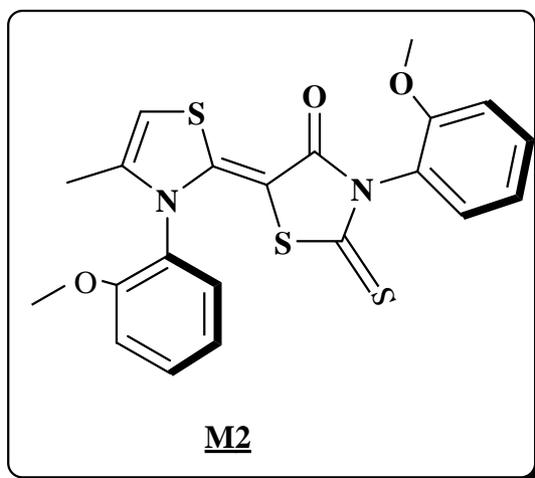
- Poudre jaune
- Rdt= 51%
- Pf= 112°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , (DMSO, 200 MHz) δ (PPM):1.81 (d, 3H, Me₄ thia1.10Hz,) ;3.76(s, 3H, O-Me); 6.43 (q, 1H,J=1.10Hz); 7.05-7.72 (m, 4H aryles).Le proton N-H doit apparaître vers 13,80 ppm, mais il y a un échange isotopique avec le D.M.S.O. deutéré.

RMN C^{13} , (DMSO, 50 MHz) δ (PPM):13.18(Me₄);5.,62(OCH₃);102.98;112,40; 120.92; 122.56(4Carom.);130.12(Cthia-H₅);132.85(Carom.-N);137.17(Cthia-Me₄);149.60(Crhd=thia);154,83(Cthia= Crhd);155,8(Carom.-O);166.21(C=S); 189.47(C=O).

- (E)-4-Me-3-N(2-MéthoxyPhényl), Δ^4 Thiazolidène] -5 -(2-Thioxo-3-N(2-OMéthyl phényl)-Thiazolidine-4-one



Caractéristiques physiques :

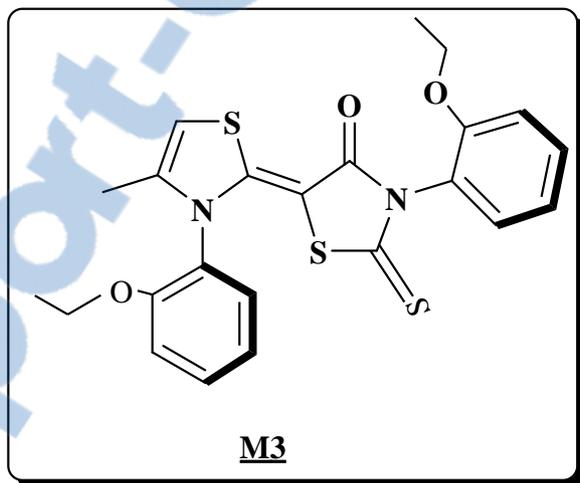
- solide jaune
- Rdt= 62%
- Pf >260°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , (CDCl₃, 300 MHz) δ (PPM):1.91 (d, 3H, Methia,J=1.06);1.90 (d, 3H, Methia,J=1.06);3.77 (s, 3H, -O- CH3 thione);3.86 (s, 3H, , O-CH3); 6.35 (s, 1H.); 7.42-7.05 (m, 8H aryle).

RMN C^{13} (CDCl₃ , 300 MHz) δ (PPM):14.73 (Me₄);56.15 (Cthia-Me₄) ;77.04 (-O- CH3) ; 103.62(C=C) ;112.4 ; 112.82;120.95;121.61;123.36;125.02;128.14;130.78;137.78;125(Cthia-Me₄) ;133.46 (Cthia-H₅);155.82(C=C);156.48 (C=S);189.51(C=O).

- (E) [4-Me-3-N (2-Ethoxyl Phényl)] Δ^4 Thiazolidène]-5 (2-Thioxo-3-N(2-OEthylphényl)-Thiazolidine-4-one



Caractéristiques physiques :

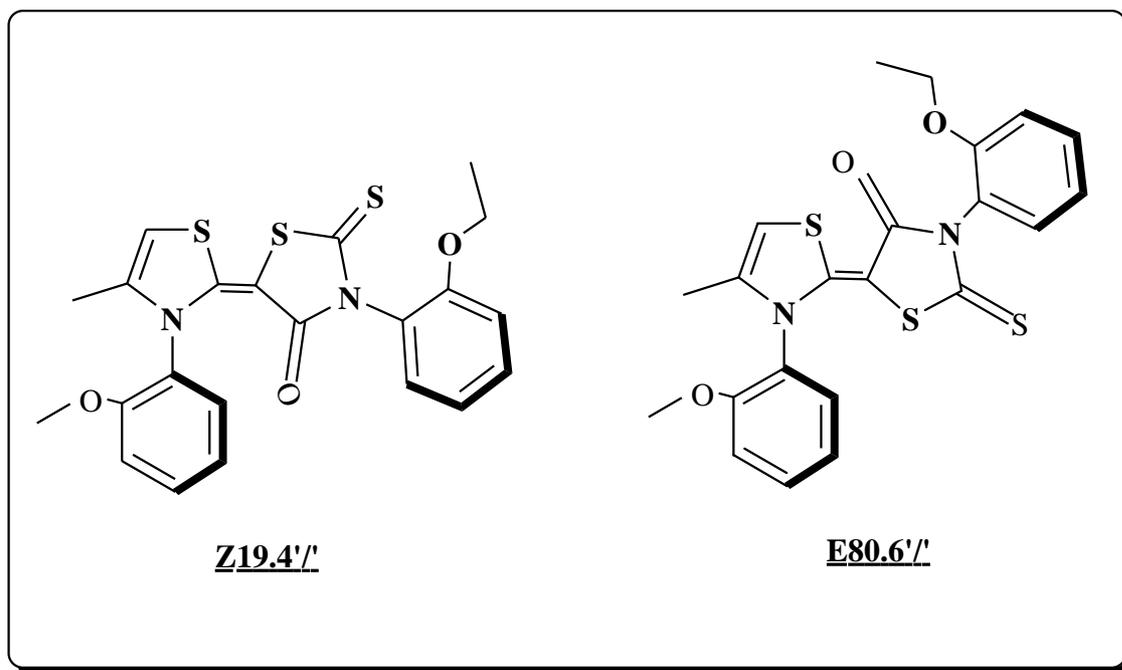
- solide jaune
- Rdt= 78%
- Pf >260°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM)J(HZ):1.276 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃ thione); 1.930 (t, 3H,-O-CH₂-CH₃, thiazolidène);1.930 (s, 3H, Methia,J=1.06);4.031 (q, 2H ,-O-CH₂-CH₃thione);4.135(q, 2H ,-O-CH₂-CH₃thiazolidène); 6.34 (s, 1H.J=1.06); 7.621-7.023(m,8H aryle).

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):8.65(O-CH₂-CH₃);14.76 (Me₄); 56.14 (Cthia-Me₄);64.43(-O-CH₂-CH₃);112.80;113.63;120.83;121.41 ; 123.57;125.40;130.02;130.63; 137.81;129.99(Cthia-Me₄) ; 133.29(Cthia-H₅); 103.48(C=C) ; 154.63(C=C); 155.86 (C=S); 189.52(C=O).

- (Z,E)[4-Me-3-N (2-Méthoxy Phényl)]- Δ^4 Thiazolidène]-5-[2-Thioxo-3-N(2-Ethoxyphényl)]-Thiazolidine-4-one



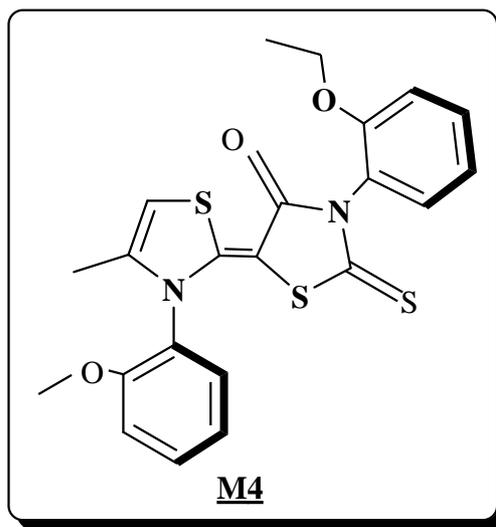
Caractéristiques physiques :

- Huile marron
- Rdt= 85%

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300MHz) δ (PPM):7.72-7.05 (m, 8H aryle); 6.366 (q, 1H,J=1.06); 6.365 (q, 1H,J=1.06);4.05 (m, 2H,, $J^3=6.4$)(-O-CH2-CH3); 4.04 (m, 2H, $J^3=6.4$)(-O-CH2-CH3); 3.84(s, 3H, O-Me); 3.76(s, 3H, O-Me); 1.44 (t, 3H,)(-O-CH2-CH3, J=6.4);1.42 (t, 3H,)(-O-CH2-CH3, J=6.4);1.90 (d, 3H, Methia,J=1.06); 1.89 (d, 3H, Methia,J=1.06).

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):189.43(C=S); 156.45 (C=O);154.62(C=C); 103.62(C=C) ;(133.43; 133.40) (Cthia- H_5); (129.97.129.85) (Cthia- Me_4) ;137.78; 130.64; 128.14;125.37;123.33;121.59;120.90;120.82;113.65;113.44;112.96;112.79; (64.64, 64.44) (2(O-CH2-CH3)); 56.14,56.08 (2(Cthia- Me_4); 14.73, 13.85 (2 Me_4);(8.66;8.65)(2(O-CH2-CH3))

- (E)-[4-Me-3-N (2-Méthoxy Phényl) Δ^4 thiazolidène]-5 -[2-thioxo-3-N-(2-Ethoxyphényl)-thiazolidine-4-one



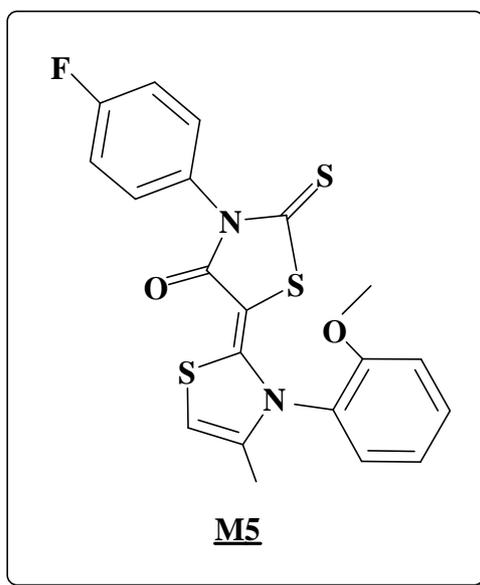
Caractéristiques physiques :

- solide jaune
- Rdt= 84%
- Pf >260°C

Résonance magnétique nucléaire:

- **RMN H^1** , ($CDCl_3$, 300MHz) δ (PPM)::; 1.27 (t, 3H,-O-CH2-CH3, J=6.86);1.91 (s, 3H, Methia); 3.86(s, 3H, O-Me);4.05 (q, 2H, J=6.68, -O-CH2-CH3); 6.34 (d, 1H,J=1.06);7.74-7.05 (m, 8H aryle).

- (E) [4-Me-3-N (2-Méthoxy Phényl)) Δ^4 thiazolidène]-5 -[2-thioxo-3-N(4-fluorophényl)]-thiazolidine-4-one :



Caractéristiques physiques :

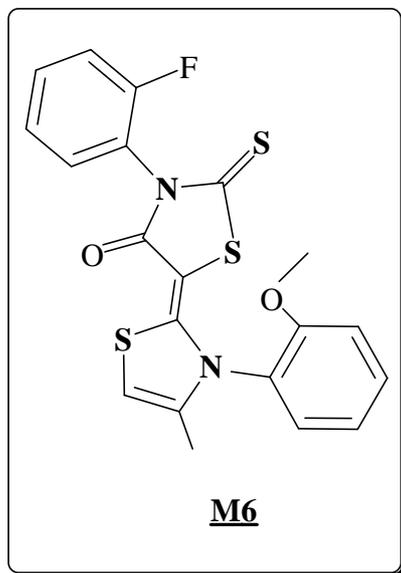
- poudre rouge
- Rdt= 71%
- Pf >260°C

Résonance magnétique nucléaire:

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):1.95 (d, 3H, Methia);3.77 (s, 3H, -O- CH3 thione);3.89 (s, 3H, , O-CH3); 6.41 (d, 1H.J⁴=1.96); 7.15-7.32 (m, 4H aryle);7.22-7.30. (systeme AB, J=2.4,4H aryle)

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):14.86 (Me₄);55.09 (Cthia-Me₄) ;103.56 ; 112.84 ;112.4;116.19 ; 116.56;116.86;121.68;130.28;130.54;133.25;137.91;145.99;155.98 ;160.91;165.66 (C=S);196.80(C=O).

- (E) 4-Me-3-N (2-Méthoxy Phényl) , Δ^4 Thiazolidène]-5- (2-Thioxo-3-N-(2-fluorophényl)-Thiazolidine-4-one



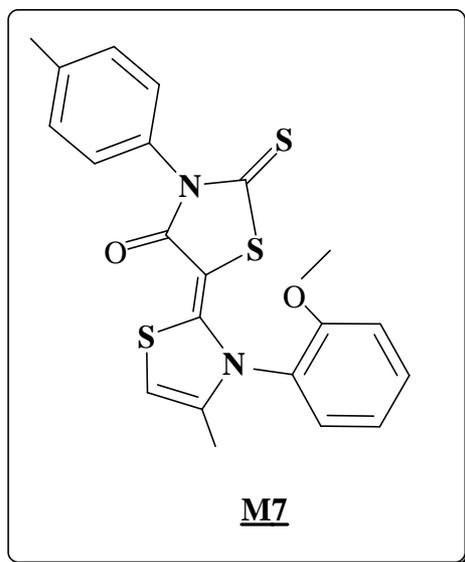
Caractéristiques physiques :

- poudre marron
- Rdt= 1,7%
- Pf >260°C
- **Données spectroscopiques:**
- **Résonance magnétique nucléaire:**

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):1.59 (s, 3H, -O- CH3 thione);1.95(d, 3H, Methia);3.88(s, 3H, , O-CH3); 6.39 (d, 1H.); 7.14-7.68. (m, 8H aryle).

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):14.19 (Me_4);53.43 (Cthia- Me_4);118.10;121.69;123.54;124.55;124.75;143.18;157.90;175.75;174.69;176.06;183.38;202.10(C=S);203.25(C=O);.

- (E) [4-Me-3-N- (2-Méthoxy Phényl)] , Δ^4 thiazolidène]-5 [2-Thioxo-3-N-(4-méthylphényl)-Thiazolidine-4-one



Caractéristiques physiques :

- poudre jaune
- Rdt= 9.6%
- Pf >260°C
- **Données spectroscopiques:**
- **Résonance magnétique nucléaire:**

RMN H^1 , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):1.92 (d, 3H, Methia); 1.39 (s, 3H, $\underline{CH_3}$);3.96 (s, 3H, -O- $\underline{CH_3}$ thione);6.37 (d, 1H, $J^4=1.96$); 7.63-7.69 (m, 4H aryle); 7.18-7.29 (systeme AB, $J=2.4,4H$ aryle).

RMN C^{13} , ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (PPM):12.35 (Me_4);56.16 (Cthia- Me_4) ;84.27 ;103.91 ;112.87;112.65 ;

123.29;128.06;129.96;130.58;133.57;133.61;137.91;138.09;156.09;156.42;155.98;165.45 (C=S);189.28(C=O).

Annexe

Cette partie décrit l'essentiel des abréviations utilisées ainsi que le détail des synthèses et analyses réalisées au cours de ces travaux. Les appareils, les solvants et les techniques employés sont également détaillés.

Réactifs

Les réactifs solides utilisés sont purifiés par recristallisation et les solvants commerciaux sont utilisés sans aucune purification.

Instrumentation

Les spectres ^1H sont enregistrés sur un spectromètre Brüker AC300P(300 MHz) ou à 250 MHz (Varian) et les spectres ^{13}C à 75 MHz sur le même appareil. Les solvants deutérés utilisés sont le chloroforme (99.8 % D) et le DMSO (99.5 % D) (Cambridge Isotope Laboratories) et le TMS comme référence interne. Pour l'analyse des spectres on utilise la notation suivante.: s pour singulet, d pour doublet, t pour triplet, dd pour doublet de doublet, m pour multiplet et les déplacements chimiques δ (ppm) avec le TMS comme référence interne et les constantes de couplage sont donnés en Hz

Infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre JASCO FT/IR4200 à transformier de Fourier.

DRX

Les spectres sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker-Nonius ,les donnes de diffractions sont collectées par Kappa CCD, les donnes de réflexion mesurés a 294 °K utilisé graphite monochromatique MoK α radiation ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$).

Température

Les points de fusion sont déterminés par un banc Köfler.ou Buchi

Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies analytiques sur couche mince sont réalisés sur des plaques Merck(support aluminium recouvert de gel de silice 60F254, épaisseur 2.2. Les plaques sont révélées par lumière UV.et par iode

Chromatographie liquide sur phase chirale

Colonne CHIRALCEL OJ (1x25cm) à température ambiante .Phase mobile : Hexane / Ethanol 90/10, débit : 4.5mL/min., échantillon : 7 mg/mL, injection : 200 μL toutes les 6 minutes. détection : UV 254nm .

Conclusion generale

Conclusion générale

L'objectif de nos travaux est focalisé sur la synthèse et l'application dans le domaine de l'électronique de mérocyanines, structure à fortes délocalisations électroniques.

Un rappel bibliographique relatant les différentes méthodes de synthèse de diverses classes de mérocyanines, leurs applications en médecine, dans les cellules solaires et l'optique non linéaire est reporté dans le premier chapitre. Cette étude nous a permis de nous orienter vers des structures type mérocyanines à base de thiazole, molécules à partir de N-Aryl-2-thioxothiazolidine-4-one chirales et non chirales possédant un groupement méthylène actif en position 5 de l'hétérocycle, ce qui nous a permis d'obtenir les 5-arylidènes,3-N-Aryl-2-thioxo thiazolidine-4-ones à partir de la condensation de Knoevenagel et leur détermination structurale de géométrie Z a été mise en évidence par différentes méthodes spectroscopiques IR, RMN et DRX. Ce travail est confiné dans le chapitre deux.

Une deuxième série de mérocyanines, les-5-(N-Arylthiazolidène),3-Naryl-4-thioxo,thiazolidine-4 ones, obtenues par le couplage de N-Aryl-2-thioxothiazolidine-4-one et de sel d'iodure de thiazolium fait l'objet du chapitre trois. La structure de géométrie E de ces composés est mise en évidence par RMN et DRX.

Le quatrième chapitre décrit une application expérimentale sur les cellules photovoltaïques organique utilisant la structure arylidènthiazolidinone et thiazolidènthiazolidinone pour l'élaboration de cellule photovoltaïques. Une étude théorique et semi-empirique sur l'application d'une structure arylidènthiazolidinone le **(Z)-5-(4-Nitrobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidine-4-one (A5)** dans le domaine de l'optique non linéaire. Le but de l'étude sur **A5** est de faire une étude comparative entre les résultats des propriétés non linéaires trouvées par les méthodes semi-empiriques **PM3**, **PM6** et **AM1** et ceux obtenus par d'autres méthodes ab initio, comme la méthode Hartree-Fock (HF), la méthode de la **DFT/B3LYP** ainsi que l'influence de la base de calcul et l'effet de la géométrie moléculaire (influence de l'angle dièdre) sur ces propriétés non linéaires. La dépendance des propriétés **ONL** avec l'angle de torsion entre deux unités aryles a été observée. Elle conclut que les conformations planes donneraient une activité **ONL**. Les déviations de planéité diminuent la mobilité des électrons π dans les molécules pour les systèmes conjugués, générant ainsi une réduction d'activité dans le domaine de l'optique non linéaire.

Conclusion générale

Ces composés auront une meilleure application dans l'élaboration des cellules Photovoltaïques.

La deuxième application porte sur l'élaboration de cellule photovoltaïque à partir de :

- **(Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-N(2-éthoxyphényl)-2-thioxothiazolidine-4-one(A6)**. Des résultats satisfaisants sont obtenus sur l'utilisation de la molécule **A6** comme **couche mince tampon pour la première fois dans la conception des cellules solaires organiques** et nous avons obtenu un rendement de 1,99 % en vertu AM 1,5.).

-**(E)-5-[3-N-(2-Méthoxyphényl)-4-Méthyl,thiazolidène]-3-N-[2-Méthoxyphénylthiazolidine-4one]**

Les résultats obtenus en voltamétrie cyclique montrent que seul la vague d'oxydation a été observée. La vague réversible de réduction est absente.. Nous avons pensé à une décomposition photo-chimique. Les cristaux ont été directement soumis à un diffractomètre RX. La structure est une 2-N-[2-Méthoxyphényl) imino,- 3-N-2-Méthoxyphénylthiazolidine-4-one].

En perspective :

-Des travaux sur l'application électronique restent encore à explorer, ce n'est que le début du commencement.

-La fonctionnalisation des fragments aryles pour d'autres applications entre autres dans le domaine biologique reste à réaliser

Conclusion générale

Publications internationales

Article

Synthesis and Structural Determination of Novel 5-Arylidene-3-*N*(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones

Khaled Toubal ¹, Ayada Djafri ^{1,*}, Abdelkader Chouaih ² and Abdou Talbi ¹

¹ Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, BP 1524, El Menaouer, Université d'Oran Es-Senia, 31000 Oran, Algérie

² Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Mostaganem, 27000 Mostaganem, Algérie; E-Mail: aek_chouaih@yahoo.fr

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: djafriayada@yahoo.fr.

Received: 5 January 2012; in revised form: 26 February 2012 / Accepted: 1 March 2012 /

Published: 19 March 2012

Abstract: As part of our project devoted to the synthesis of heterocycles including thiazole rings, some new 5-arylidene-2-thioxo-3-*N*-arylthiazolidin-4-ones were synthesized by Knoevenagel condensation. An interesting feature of these compounds is that their chirality is induced by that of their 3-*N*-(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-one precursors, which in turn is due to the presence of a C2 axis of chirality. These new compounds were characterized by spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR). The structure of compound (*Z*)-(2g) was further determined by X-ray diffraction.

Keywords: *N*-arylthiazolidin-4-one; (*Z*)-5-arylidene-3-*N*-arylthiazolidin-4-one; chirality; IR; ¹H-NMR; ¹³C-NMR; X-ray diffraction; nonlinear optical properties; solar cells

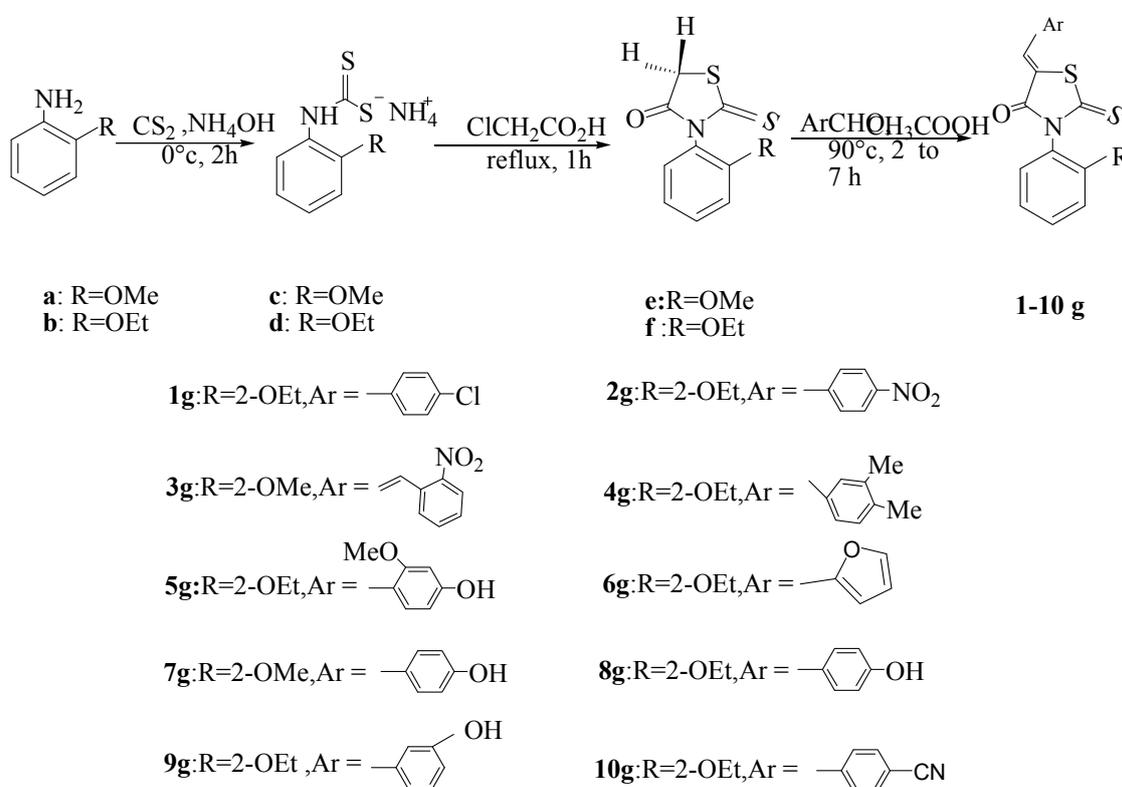
1. Introduction

The increasing diversity of azolidinone heterocyclics, particularly thiazolidin-4 one derivatives [1–5] has been widely investigated for a range of pharmacological activities [6], such antiviral, anticonvulsant [6], antibacterial [7], hypolipidaemic and anti-inflammatory effects, and potential anticancer drug candidates [8–10]. In recent years, the push-pull effects of thiazolidinone derivatives have been receiving special attention of physicists and chemists for their nonlinear optical properties [11]. Previously, it was shown that the presence and the nature of the moiety in position 5 of thiazolidinones

plays a key role in their biological and physical properties [11,12]. In continuation of our previous work on the development of organic photovoltaic cells [13], where 5-arylidene-3-*N*-arylthiazolidin-4-ones seems to be good candidate to fulfill our objectives, we focus now on the synthesis and structure elucidation of some new arylidenethiazolinones.

The syntheses of 5-arylidene-*N*-arylthiazolidin-4-ones have been carried out using a three steps sequence as follows (Scheme 1): (1) the reaction between carbon disulfide, aromatic amine **a,b** and ammonium hydroxide gives ammonium *O*-aryldithiocarbamate salts (DTC) **c,d**; (2) reaction between the DTCs and chloroacetic acid leads to *N*-arylthiazolidinones **e,f** [14]; (3) the *N*-arylthiazolidinones react with aromatic aldehydes to yield 5-arylidene-3-*N*-arylthiazolidin-4-ones **1g–10g**. The structures of these new compounds have been determined by different spectroscopic methods (IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR, X-Ray diffraction).

Scheme 1. Synthesis of 5-arylidene-3-(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidin-4-ones.



2. Results and Discussion

The IR spectra of all compounds showed *N*-arylthiazolidinone C=O stretch bands at 1694–1753 cm⁻¹. In the ¹H-NMR spectra of the *N*-arylthiazolidinone compounds, the diastereotopic protons H1 and H2 appear as a doublet of doublets (AB system) in the region of 4.07–4.27 ppm ($J_{1-2} = 18.11$ Hz) (Figure 1).

In the ¹H-NMR spectra of all compounds containing 2-ethoxyphenyl substituents the geminal protons Ha and Hb appear as two octets (ABX₃ system) in the 4.00–4.16 ppm region with a weak coupling constant ($J_{ab} = 2.2$ Hz), as shown in Figures 2 and 3 [13,15]. These diastereotopic protons also contribute to the detection of axial chirality around the (Nhet-Caryl) bond (Figure 2). Aromatic proton signals appear in the 6.93–8.53 ppm range.

Figure 1. ¹H-NMR spectrum of 2-thioxo,3-*N*(2-methoxyphenyl)thiazolidin-4-one e.

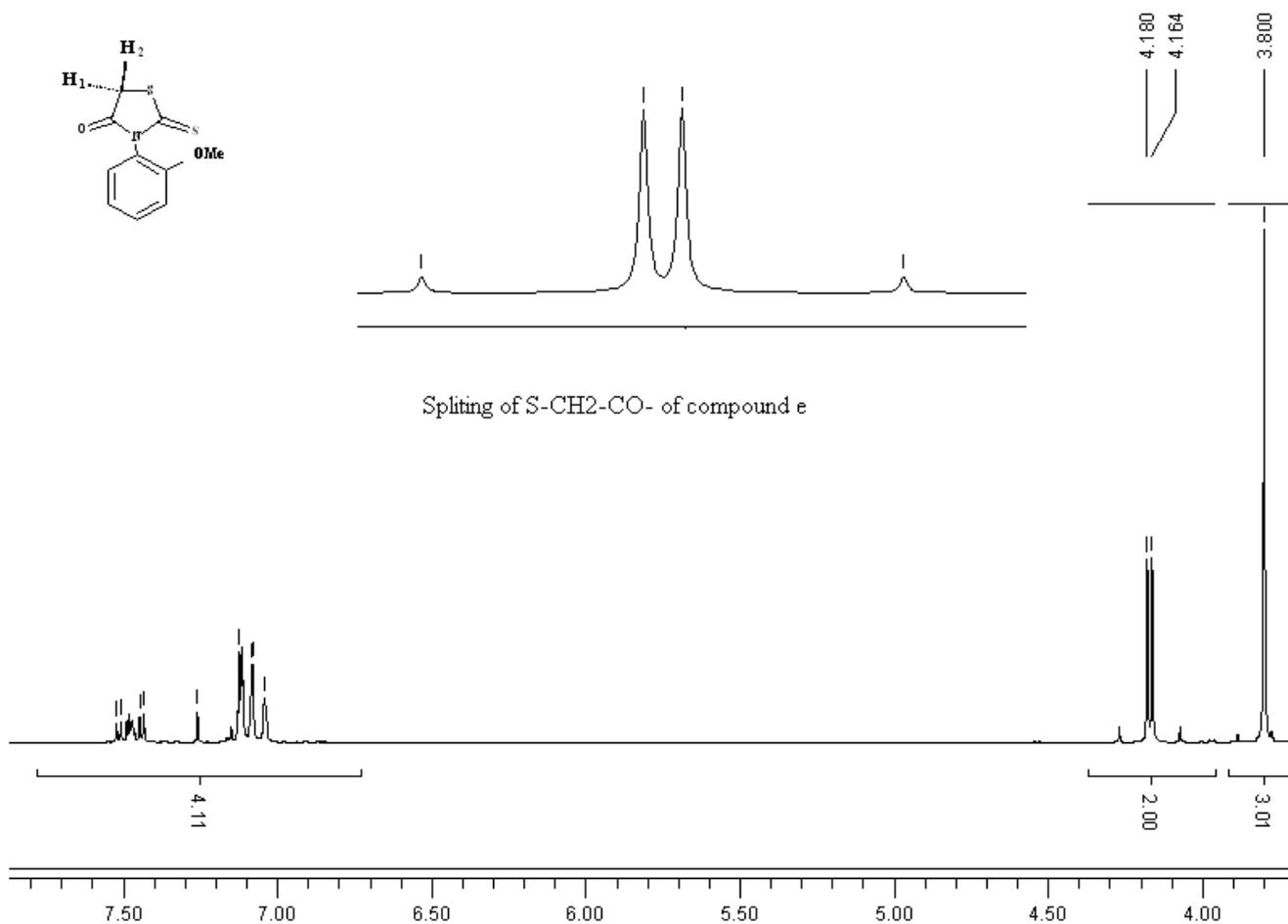


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of (*Z*)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-*N*(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**1g**).

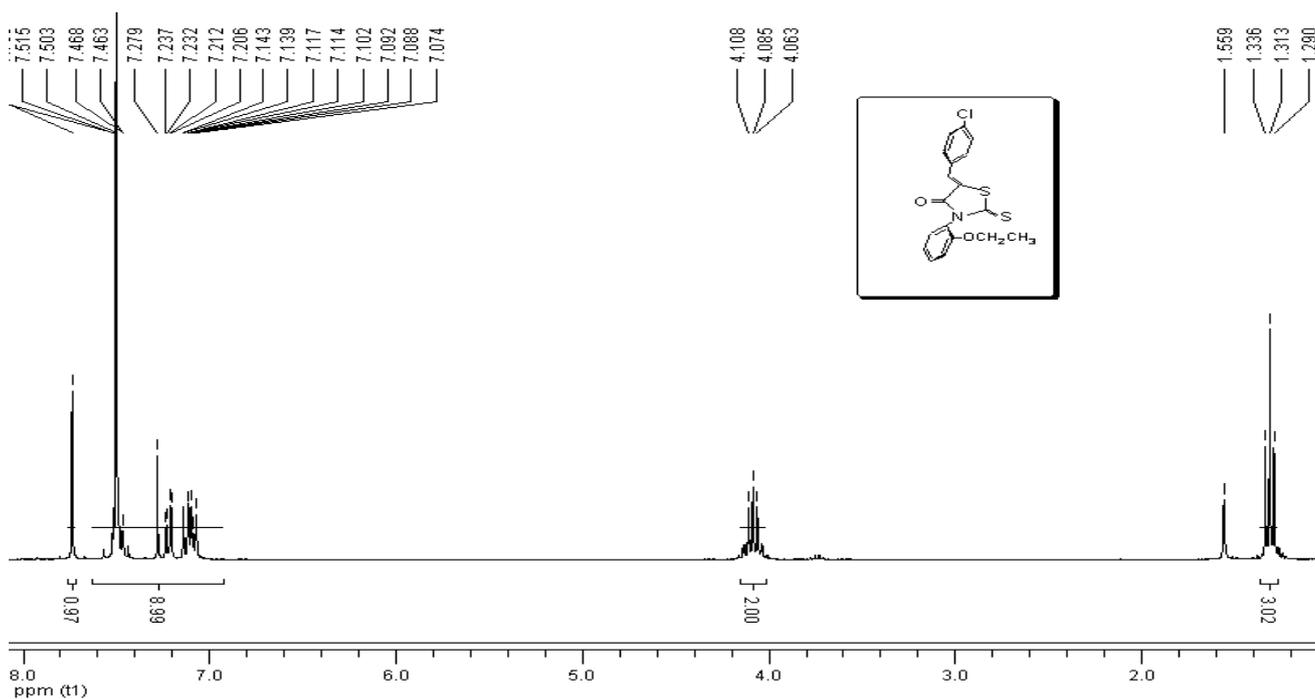
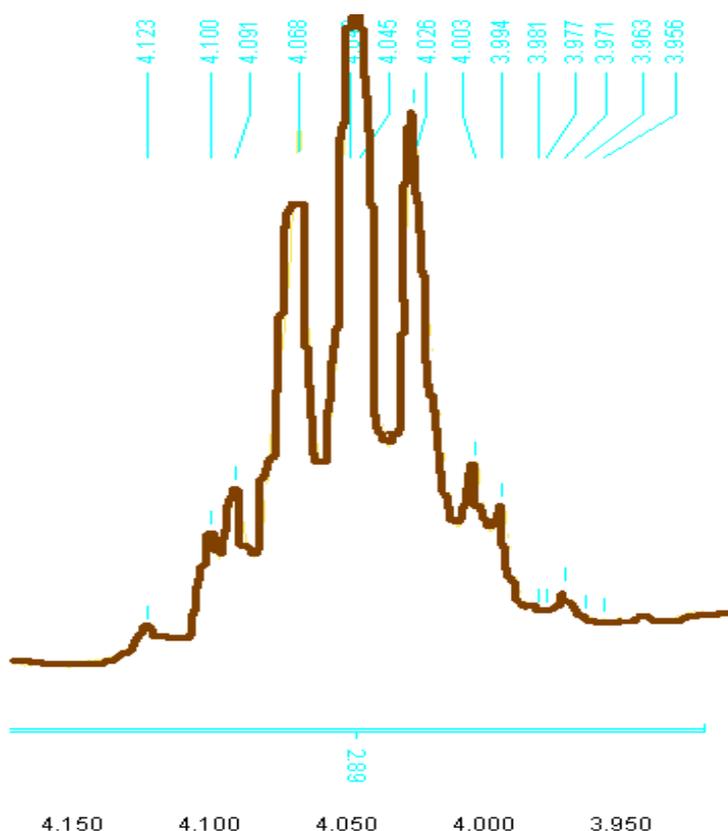
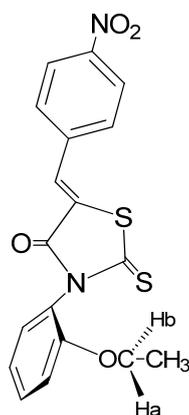


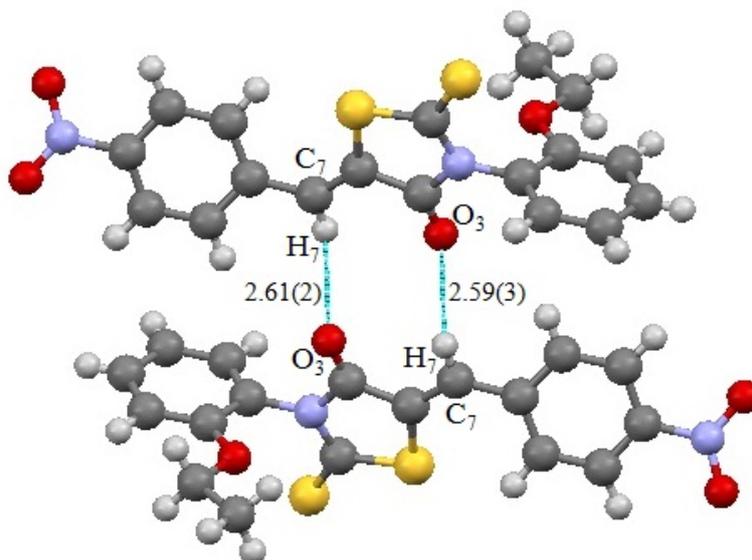
Figure 3. Splitting of O-CH₂-CH₃ of compound **8g**.

In the IR spectra, the emergence of a broad band at $3,496\text{ cm}^{-1}$ highlights the presence of a hydrogen bond due to the electronic interaction between the carbonyl and the methine proton. This interaction can occur only in a *Z*-geometry. The (*Z*)-configuration of the exocyclic C=C bond in the 5-arylidene derivatives **1g–10g** was confirmed by the signal of a methine proton which resonated at higher chemical shift (7.51–8.03 ppm) as a singlet. The presence of this configuration is already reported in the literature [14]. We have further confirmed this fact by obtaining the X-Ray diffraction spectrum of compound **2g** (Figure 4).

Figure 4. Structure of (*Z*)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-*N*-(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**2g**).

The X-Ray diffraction structure of (*Z*)-5-(4-nitrobenzylidene)-3-*N*(2-ethoxyphenyl-2-thioxothiazolidin-4-one) is shown in Figure 5, with some hydrogen bonds. This compound crystallizes in the triclinic system.

Figure 5. View of the two H-bonds C7-H7...O3 in the **2g** crystal.



X-Ray diffraction results agree with those given by the IR spectroscopy. On the other hand, the chirality of this type of compound is evidenced by the high value of the dihedral angle (79.7°) formed by the heterocyclic ring and the aryl linked at nitrogen in position 3 [15].

3. Experimental

3.1. General

All melting points were determined with a Büchi melting point apparatus (type Nr. 535) and are uncorrected. IR spectra were recorded as KBr pellets on a JASCO FT/IR4200 Fourier transform infrared spectrometer and the reported wavenumbers are given in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ spectra in CDCl_3 solution were recorded on a Bruker AC 250 instrument at 298 K. Chemical shifts are reported as δ (ppm) relative to TMS as internal standard. Coupling constants (J) are reported in Hz. The progress of the reactions was monitored by thin layer chromatography with silica-gel MERCK 60F₂₅₄ (Merck, Darmstadt, Germany) using 8:2 dichloromethane-ethanol as eluent. Crystallographic data for the structure reported in this article have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication number CCDC 805892. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. Fax: +44-1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk.

3.2. Typical Procedure for the Preparation of *N*-Arylthiazolidin-4-ones **e**, **f**

DTC (0.2 mol, obtained from CS_2 and the appropriate 2-alkyloxysubstituted aniline in 35% ammonia solution) was dissolved in ice cold water (300 mL). To this DTC solution was added sodium chloroacetate salt (0.22 mol) in two portions. After two hours of stirring, the mixture is acidified

with concentrated HCl. The solid obtained is filtered, washed with water and then recrystallized from ethanol.

2-Thioxo-3-N-(2-methoxyphenyl)thiazolidin-4-one (e). Yield: 38%; white solid; mp: 142 °C; IR (cm⁻¹): 1753 (C=O), 1257 (C=S); ¹H-NMR: 3.80 (s, 3H), 4.180, 4.164 (AB, 2H, $J_{AB} = 18.13$), 7.45–7.01 (m, 4H); ¹³C-NMR: 36.27 (CH₂), 55.84 (OCH₃), 112.36, 121.22, 123.39, 131.47, 129.87, 154.17 (Aryl), 172.99 (C=S), 200.99 (C=O).

2-Thioxo-3-N-(2-ethoxyphenyl) thiazolidin-4-one (f). Yield 36%; white solid; mp: 118 °C; IR (cm⁻¹): 1,742 (C=O), 1,223 (C=S); ¹H-NMR: 1.33 (t, 3H, O-CH₂-CH₃, $J^2 = 6.95$ Hz), 4.06 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.27$, $J^3 = 6.95$, O-CH₂-CH₃), 4.10 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.27$, $J^3 = 6.95$, -O-CH₂-CH₃), 4.18–4.18 (AB, 2H, $J_{AB} = 18.11$), 7.16–7.04 (m, 4H); ¹³C-NMR: 14.05 (O-CH₂-CH₃), 36.27 (CH₂-S), 55.84 (O-CH₂-CH₃), 112.36, 121.02, 123.39, 129.87, 131.47, 154.17, 172.99 (C=S), 200.99 (C=O).

3.3. Typical Procedure for the Preparation of 5-Arylidenthiazolidin-4-ones **1g–10g**

To a solution of equimolar amounts of 3-*N*(2-alkyloxyaryl)-2-thioxothiazolidinone (10⁻² mol) and the appropriate aromatic aldehyde in glacial acetic acid (30 mL), was added sodium acetate (0.015 mol). The mixtures were then refluxed for different periods (2–7 h), monitored by thin-layer chromatography. The reaction mixture was cooled and poured onto crushed ice. The yellow solids obtained were filtered, washed with water and recrystallized from a suitable solvent. Ten compounds **1g–10g** were synthesized by adopting the same procedure.

(Z)-5-(4-Chlorobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (1g) [13]. Yield: 95%; mp: 170 °C; IR (cm⁻¹): 3,494 broad band, 3,027 (C-N), 1,707 (C=O), 1,256 (C=S); ¹H-NMR: 1.31 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃, $J = 6.95$), 4.06 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.2$, $J^3 = 6.95$) (-O-CH₂-CH₃), 4.10 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.2$, $J^3 = 6.95$, -O-CH₂-CH₃), 7.23–7.09 (AB, 4H aryl, $J = 7.21$), 7.44–7.29 (m, 4H), 7.73 (s, 1H, -CH=C-); ¹³C-NMR: 14.66 (O-CH₂-CH₃), 64.42 (-O-CH₂-CH₃), 113.47, 120.95, 123.62, 124.33, 129.56, 129.68, 129.84, 131.26, 131.35, 131.44, 131.68, 131.95, 136.80, 154.28, 167.19 (C=S), 192.65 (C=O).

(Z)-5-(4-Nitrobenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (2g) [15]. Yield: 75%; mp: 210 °C; IR (cm⁻¹): 3,407 broad band, 3,035 (C-N-CS), 1,710 (C=O), 1,256 (C=S); ¹H-NMR: 1.42 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃, $J^3 = 6.97$), 4.06 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.2$, $J^3 = 6.95$, -O-CH₂-CH₃), 4.11 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.2$; $J^3 = 6.95$, -O-CH₂-CH₃), 7.53–7.08 (m, 4H), 7.71 (d, 2H, $J = 8.75$) 7.79 (s, 1H, -CH=C-), 8.53 (d, 2H, $J = 8.80$); ¹³C-NMR: 14.17 (O-CH₂-CH₃), 64.43(-O-CH₂-CH₃), 113.48, 121.00, 123.26, 124.46, 128.35, 129.12, 129.77, 130.95, 131.63, 139.44, 147.96, 154.21, 167.19 (C=S), 191.65 (C=O).

(Z)-5-(4-(2-Nitrophenyl)butadienylidene)-3-N(2-methoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (3g). Yield: 90%; mp: 233 °C; IR (cm⁻¹): 3,423 (broad band), 3,035 (C-N-CS), 1,716 (C=O), 1,238 (C=S); ¹H-NMR: 3.80 (3H, s), 6.75 (1H, m), 7.05–7.20 (3H, m), 7.46–7.75 (6H, m), 8.03 (1H, CH=C, $J = 11.54$); ¹³C-NMR: 55.92 (O-CH₃), 112.46, 121.05, 123.38, 125.02, 125.19, 127.40, 128.25, 169.71, 129.10, 130.87, 131.22, 131.54, 133.48, 138.12, 148.03, 154.02, 166.04 (C=S), 191.90 (C=O).

(*Z*)-5-(3,4-Dimethylbenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**4g**). Yield: 82%; mp: 136 °C; IR (cm⁻¹): 3,434 (broad band), 3,025 (C-N-CS), 1,725 (C=O), 1,239 (C=S); ¹H-NMR: 1.31 (3H, t, $J^3 = 6.89$, O-CH₂-CH₃), 2.38 (3H, s, -CH₃), 2.49(3H, s, -CH₃), 4.05 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.35$; $J^3 = 6.89$) (-O-CH₂-CH₃), 4.07 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.38$, $J^3 = 6.89$, -O-CH₂-CH₃); 7.04–7.48 (7H, H arom.), 7.97 (1H, s, HC=C_{het}); ¹³C-NMR: 14.69 (CH₃), 19.50 (CH₃), 21.07 (O-CH₂-CH₃), 64.46 (O-CH₂), 113.51 (C_{het}), 120.94, 123.89, 124.48, 128.61, 129.87, 131.10, 131.33, 131.52, 132.33, 136.31, 136.53, 154.36, 157.14 (C=S), 194.09 (C=O).

(*Z*)-5-(3-Methoxy-4-hydroxybenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**5g**). Yield: 75%; mp: 144 °C; IR (cm⁻¹): 3,419 (broad band), 3,027 (C-N-CS), 1,712 (C=O), 1,249 (C=S); ¹H-NMR: 1.29 (3H, $J^3 = 6.79$, t-O-CH₂-CH₃), 3.98 (3H, s O-CH₃), 4.04 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.42$, $J^3 = 6.79$, -O-CH₂-CH₃), 4.07 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.34$, $J^3 = 6.79$, -O-CH₂-CH₃), 6.04 (1H, s broad -OH), 7.01–7.48 (m, 7H arom.), 7.71 (1H, s, HC=C); ¹³C-NMR: 14.68, 56.11, 64.44, 112.09, 113.51, 115.39, 120.53, 120.94, 123.92, 125.11, 126.21, 129.89, 131.31, 133.42, 147.08, 148.46, 154.35, 167.42, 192 (C=S), 193 (C=O).

(*Z*)-5-(Furan-2-ylmethylene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**6g**). Yield: 53%; mp: 140 °C, IR (cm⁻¹): 3,414 (broad band), 3,065 (C-N-CS), 1,716 (C=O), 1,227 (C=S); ¹H-NMR: 1.28 (t, 3H, $J^3 = 6.97$), 4.05 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.39$, $J^3 = 6.57$) (-O-CH₂-CH₃), 4.07 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.35$, $J^3 = 6.62$, -O-CH₂-CH₃), 6.04 (m, 1H), 6.84 (d, 1H), 7.06 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.51 (s, 1H, HC=C); ¹³C-NMR: 14.66, 64.44, 113.49 (2C), 118.20, 118.40, 120.90, 121.69, 123.95, 129.93, 131.29, 146.92, 150.26, 154.37, 167.11 (C=S), 194.11 (C=O).

(*Z*)-5-(4-Hydroxybenzylidene)-3-N(2-methoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**7g**). Yield: 73%; mp: 235 °C; IR (cm⁻¹): 3,350 (broad band), 3,065 (C-N-CS), 1,694 (C=O), 1,229 (C=S); ¹H-NMR: 3.74 (s, 3H), 5.74 (s broad, 1H), 6.95 (m, 8H), 7.75 (s, 1H, HC=C); ¹³C-NMR: 55.88 (-O-CH₂-CH₃), 112.66 (2C), 116.66, 118.09, 120.82, 123.36, 123.94, 130.14, 131.32, 133.34 (2C), 133.93, 154.62, 160.72, 166.55 (C=S), 193.16 (C=O).

(*Z*)-5-(4-Hydroxybenzylidene)-3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**8g**). Yield: 80%; mp: 223 °C; IR (cm⁻¹): 3,361 (broad band), 3,150 (C-N-CS), 1,702 C=O, 1,216 C=S; ¹H-NMR: 1.16 (t, 3H, $J^3 = 6.94$), 4.04 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.42$, $J^3 = 6.63$) (-O-CH₂-CH₃), 4.06 (oct, 1H, ABX₃, $J^2 = 2.82$, $J^3 = 5.66$, -O-CH₂-CH₃), 5.74 (s, 1H), 6.93–7.57 (m, 8H), 7.79 (s, 1H CH=C); ¹³C-NMR: 14.43 (OCH₂CH₃), 64.01 (OCH₂CH₃), 113.79 (2C), 116.70, 117.93, 120.79, 121.09, 123.62, 130.12, 131.19, 133.37, 133.76 (2C), 153.66, 160.69, 166.16 (C=S), 193.13.

(*Z*)-5-(3-Hydroxybenzylidene)-3-N(2ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**9g**). Yield: 35%; mp: 180 °C; IR (cm⁻¹): 3,406 (broad, OH); 2,973.7 (C-H_{arom.}); 2,973.7 (C-H aliph.); 1,692 (C=O); 1,601–1,557.24 (C=C); 1,358.60 (CH₃); 1,240 (C=S); 750.17–810.92 arom. subt.); ¹H-NMR: 1.16 (t, 3H); 4.04(oct, 1H, ABX₃, -O-CH₂-CH₃); 4.06 (oct, 1H, ABX₃, -O-CH₂-CH₃); 5.74 (s, 1H), 6.91–6.95 (m, 1H), 7.71 (s, 1H CH=C), 7.01–7.14 (m, 3H); 7.19–7.26 (m, 2H), 7.34–7.40 (m, 1H), 7.43–7.49 (m, 1H); ¹³C-NMR: 14.64 (OCH₂CH₃), 64.09 (OCH₂CH₃), 113.48, 117.56, 118.36, 120.90, 121.30, 121.87, 123.25, 124.56, 129.77, 130.63, 131.98, 132.98, 152.42, 160.67, 168.89 (C=S), 193.00 (C=O).

(Z)-5-(4-Cyanobenzylidene),3-N(2-ethoxyphenyl)-2-thioxothiazolidin-4-one (**10g**). Yield: 62%; mp: 213 °C; IR (cm⁻¹): 3,417 (broad, weak intensity, OH); 3,061(C-N-CS); 2,978.52 (C-H_{arom.}); 2,904.27 (C-H_{aliph.}); 2,222 (CN); 1,718.26 (C=O); 1,598.70–1,496.49 (C=C); 1,359.57 (CH₃); 1,257.36 (C=S); 759.81–823.45 (subst. arom.); ¹H-NMR: 1.29 (t, 3H, *J* = 6.95); 4.04 (oct, 1H, ABX₃, *J*² = 2.91; *J*³ = 6.91, -O-CH₂-CH₃); 4.09 (oct, 1H, ABX₃, *J*² = 2.91, *J*³ = 6.91, -O-CH₂-CH₃); 7.06–7.12 (m, 2H); 7.18–7.22 (m, 1H); 7.45–7.51 (m, 1H); 7.45–7.51 (m, 1H); 7.63 (d, 2H, AB, *J* = 7.58); 7.75 (s, 1H, CH=C); 7.78 (2H, AB, *J* = 7.58); ¹³C-NMR: 14.64 (OCH₂CH₃), 62.62 (OCH₂CH₃), 113.84 (2C), 117.29, 118.84, 120.81, 121.56, 122.34, 130.63, 131.58, 132.98, 136.94 (2C), 142.23, 152.42, 160.29, 193.17 (C=S), 200.57 (C=O).

4. Conclusions

In summary, ten 5-arylidene-2-thioxo-3-*N*-arylthiazolidin-4-ones were synthesized and isolated in good yields. The reaction seems to be dependent on the electron-withdrawing or electron-donating character of substituents present in the aldehydes. Structure determination was accomplished by IR, NMR and X-Ray diffraction. These chiral molecules have a strong electronic delocalization. This is highlighted by the variation of the wavelength of the carbonyl function depending on the nature of the arylidene moiety. These compounds appear to be potentially good candidates for application in the field of the solar cells and nonlinear optics.

Acknowledgments

This work was supported by the CNEPRU (Ministry of Higher Education and Scientific Research Algeria).

References

1. Dogan, I.; Burgemeister, T.; Icli, S.; Mannschreck, A. Synthesis and NMR studies of chiral 4-oxazolidinones and rhodanines. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7157–7164.
2. Karatas, M.; Koni, S.; Dogan, I. Chiral *N*-(*o*-aryl)-thiazolidinediones: Synthesis from rhodanines and investigation on rotational enantiomers by NMR spectroscopy. *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 255–259.
3. Erol, S.; Dogan, I. Axially chiral 2-arylimino-3-aryl-thiazolidine-4-one derivatives: Enantiomeric separation and determination of racemization barriers by chiral HPLC. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2494–2500.
4. Kasmi-Mir, S.; Djafri, A.; Paquin, L.; Hamelin, J.; Rahmouni, M. One-pot synthesis of 5-arylidene-2-imino-4-thiazolidinones under microwave irradiation. *Molecules* **2006**, *11*, 597–602.
5. Kasmi-Mir, S.; Djafri, A.; Paquin, L.; Hamelin, J.; Bazureau, J.P.; Rahmouni, M. Synthesis of new rhodacyanines analogous to MKT-077 under microwave irradiation. *Synth. Commun.* **2007**, *37*, 4017–4034.
6. Verma, A.; Saraf, S.K. 4-Thiazolidinone-A biologically active scaffold. *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, *43*, 897–905.

7. Prabhakar, Y.S.; Solomon, V.R.; Gupta, M.K.; Katti, S.B. QSAR studies on thiazolidines: A biologically privileged scaffold. *Top. Heterocycl. Chem.* **2006**, *4*, 161–249.
8. Havrylyuk, D.; Zimenkovsky, B.; Vasylenko, O.; Zaprutko, L.; Lesyk, R. Synthesis of novel thiazolone-based compounds containing pyrazoline moiety and evaluation of their anticancer activity. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, *44*, 1396–1404.
9. Joy, J.M.; Jacob, N.; Kutty, G.N. Evaluation of hypoglycemic effects of 4-thiazolidinones. *Indian Drugs* **2005**, *42*, 47–51.
10. Zhou, H.; Wu, S.; Zhai, S.; Liu, A.; Sun, Y.; Li, R.; Zhang, Y.; Ekins, S.; Swaan, P.W.; Fang, B.; *et al.* Design, synthesis, cytoselective toxicity, structure-activity relationships, and pharmacophore of thiazolidinone derivatives targeting drug-resistant lung cancer cells. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 1242–1251.
11. Smokal, V.; Derkowska, B.; Czaplicki, R.; Krupka, O.; Kolendo, A.; Sahraoui, B. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 554–557.
12. Omar, K.; Geronikaki, A.; Zoumpoulakis, P.; Camoutsis, C.; Soković, M.; Cirić, A.; Glamoclija, J. Novel 4-thiazolidinone derivatives as potential antifungal and antibacterial drugs. *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 426–432.
13. Yapi, A.S.; Toumi, L.; Lare, Y.; Soto, G.M.; Cattin, L.; Toubal, K.; Djafri, A.; Morsli, M.; Khelil, A.; Del Valle, M.A.; *et al.* On the influence of the exciton-blocking layer on the organic multilayer cells properties. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2010**, *50*, 30403:1–30403:8.
14. Vicini, P.; Geronikaki, A.; Incerti, M.; Zani, F.; Dearden, J.; Hewitt, M. 2-Heteroarylrimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones analogues of 2-thiazolylimino-5-benzylidene-4-thiazolidinones with antimicrobial activity: Synthesis and structure-activity relationship. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 3714–3724.
15. Benhalima, N.; Toubal, K.; Chouaih, A.; Chita, G.; Maggi, S.; Djafri, A.; Hamzaoui, F. Synthesis and molecular structure investigation by DFT and X-Ray diffraction of ARNO. *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, *41*, 1729–1736.

Sample Availability: Samples of compounds **e,f** and **1g–10g** are available from the authors.

© 2012 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

2.Synthesis and Molecular Structure Investigation by DFT and X-Ray Diffraction of ARNO

Nadia Benhalima · **Khaled Toubal** · Abdelkader Chouaih · Giuseppe Chita · Sabino Maggi · AyadaDjafri · FodilHamzaoui
Article · **Jul 2011** · Journal of ChemicalCrystallography

3.Molecular structure investigation of Z-3N(2-ethoxyphenyl)-2-N'(2-ethoxyphenyl)-imino-thiazolidin-4-one by ab initio, DFT and X-ray diffraction methods

M. Boulakoud · **K. Toubal** · S. Yahiaoui · A. Chouaih · G. Chita · A. Djafri · F. Hamzaoui
Article · **Dec 2015** · Journal of Structural Chemistry

4.On the exciton blocking layer at the interface organic/cathode in planarmultiheterojunction organic solar cells

A. Lakhdar Toumi · A. Khelil · **K. Tobel** · M. Makha · L.A. Hernández · Y. Mouchaal · L. Cattin · M.A. del Valle · F. R. Diaz · J. C. Bernede
Article · **Nov 2014** · Solid-State Electronics

5.Optimum compromise between optical absorption and electrical property of the planar multi-heterojunction organic solar cells based with new thiazol derivative, the (2-thioxo-3-N-(2-methoxyphenyl) thiazolidin-4-one), as electrondonor

A Lakhdar Toumi · A Khelil · J C Bernède · Y Mouchaal · A Djafri · **K Toubal** · N Hellal · L Cattin
Article · **Apr 2015** · Surface Review and Letters

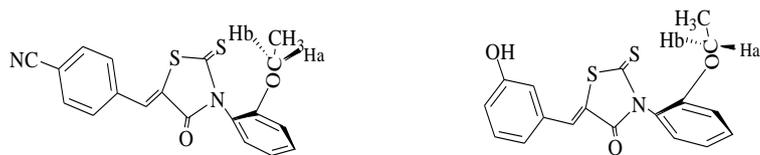
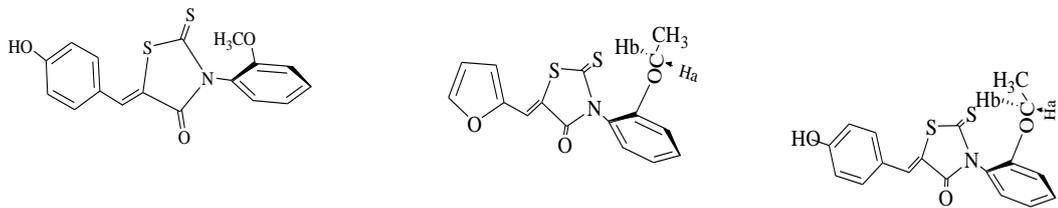
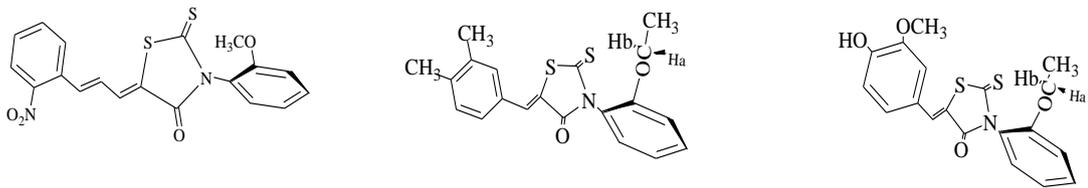
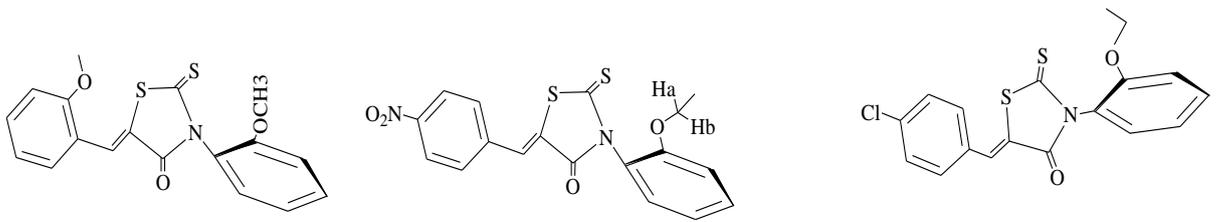
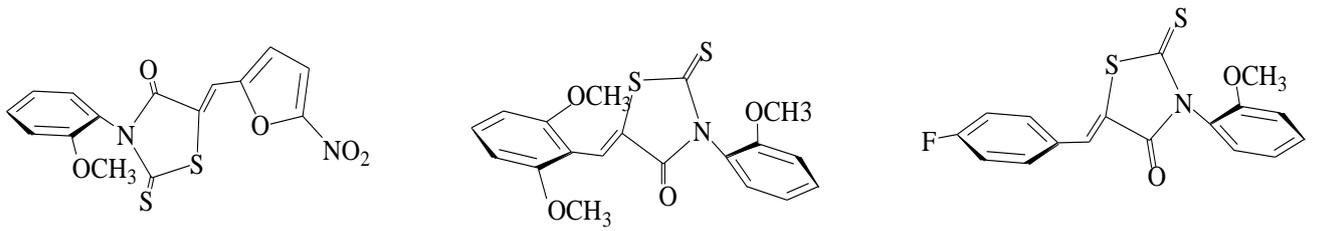
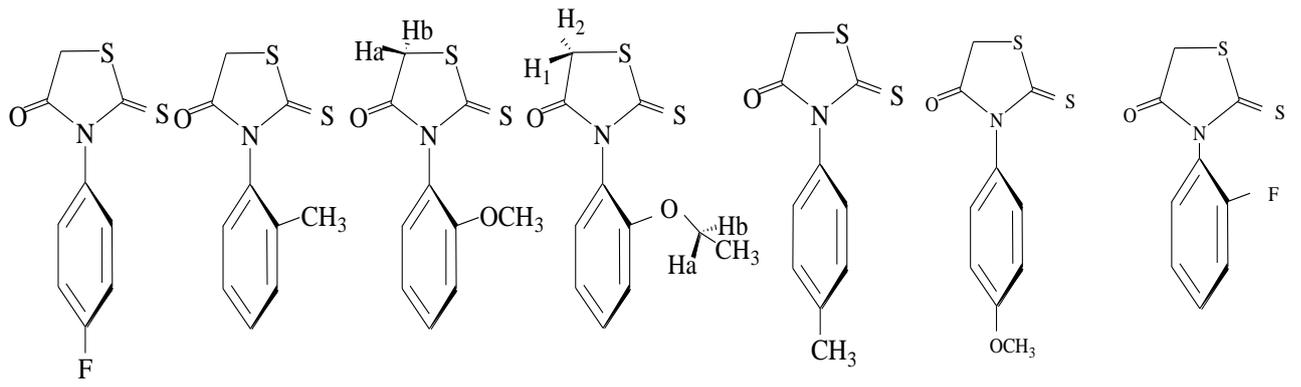
6.Optical and electronic proprieties of thin films based on (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-3-(2-ethoxyphenyl)-2 thioxothiazolidin-4-one, (CBBTZ) and possible application as exciton-blocking layer in heterojunction organic solar cells

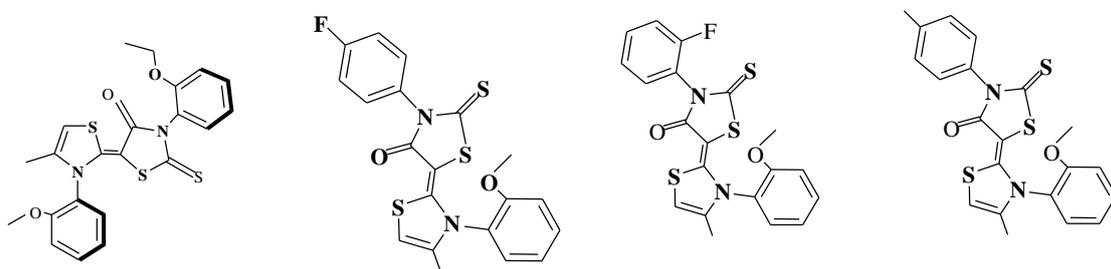
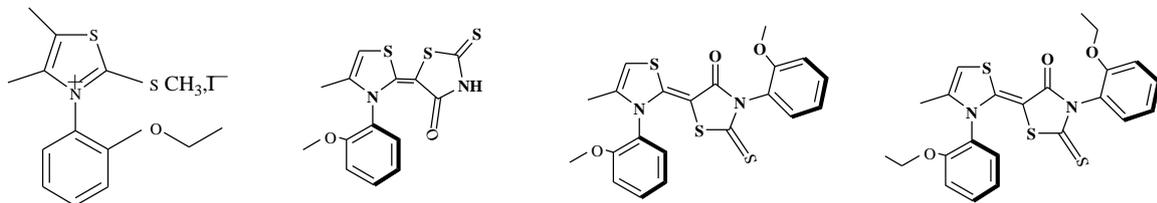
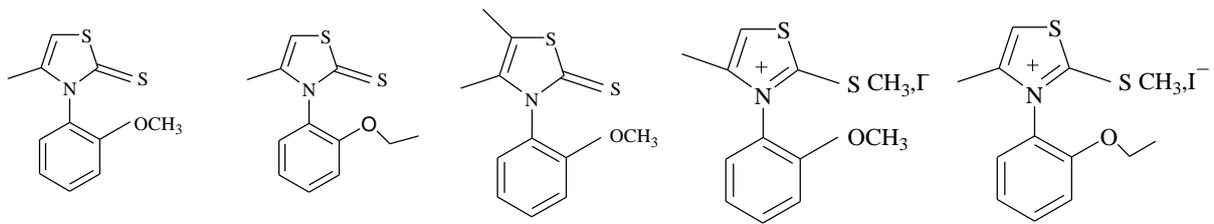
Y. Mouchaal · A. Lakhdar Toumi · A. S. Yapi · Y. Lare · G. M. Soto · L. Cattin · **K. Toubal** · A. Reguig · A. Khelil · A. Djafri · M. Morsli · M. A. Del Valle · J. C. Bernede
Article · **Jun 2012** · The EuropeanPhysical Journal Conferences

7.On the influence of the exciton-blocking layer on the organicmultilayercellsproperties

A. S. Yapi · L. Toumi · Y. Lare · G. M. Soto · L. Cattin · **K. Toubal** · A. Djafri · M. Morsli · A. Khelil · M. A. del Valle · J. C. Bernède
Article · **Jun 2010** · The EuropeanPhysical Journal AppliedPhysics

Liste de produits synthétisés





Résumé

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse de composés hétérocycliques à forte délocalisation électronique précurseurs de rhodacyanines analogues au MKT-077, molécule possédant des propriétés antivirales, antibactériennes, antifongiques, anti HIV, anticoncineuses. Le premier chapitre, un rappel bibliographique, décrit les différentes méthodes de synthèse de différentes classe de mérocyanines, leurs applications en médecine, dans les cellules solaires et l'optique non linéaire.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des N-Aryl , 2- thioxo thiazolidin- 4-ones chirales et non chirales possédant un groupement méthylène actif en position 5 de l'hétérocycle et la synthèse des arylidènes N-Aryl , 2- thioxo thiazolidin- 4-ones. Ces composés sont obtenus pour la majorité avec des rendements assez appréciables et leurs déterminations structurales est mise en évidence par différentes méthodes spectroscopiques IR ,RMN ; DRX.

Le chapitre trois porte sur la synthèse et la détermination de structure de mérocyanines : -5-(N' Arylthiazolydène) 4- thioxo,thiazolidine-4 ones Ces composés sont obtenus par chauffage classique en faisant réagir les sels d'iodure de thiazolium en milieu basique et en présence d'un solvant. Une optimisation de la réaction pour l'obtention d'un seul isomère avec l'amélioration du rendement a été réalisée.

Le quatrième chapitre décrit une application expérimentale sur les cellules photovoltaïques organique et une étude théorique et semi-empirique sur l'optique non linéaire utilisant des composés synthétisés dans les deux chapitres précédents. La partie expérimentale est décrite dans le cinquième chapitre.

Les travaux rédigés dans cette thèse ont fait l'objet de sept publications internationales.

Mots clés :

Thiazole, Thiazolinethione, Thiazolidinone, Mérocyanine, Chiralité, Thiazolidène, RMN, DRX, cellules solaire organiques , l'optique non linéaire.