

SYNTHESIS OF NEW SCHIFF BASES AS MATERIALS FOR THE DESIGN OF PHOTOVOLTAICS CELLS

S. Kasmi-Mir^{1,2,*}, M. ElKebich², Z. Dembahri³, A. Haouzi² and G. Kirsch⁴

¹Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et de Biomolécules, Faculté des Sciences, Université de Blida 1, Algérie

²Laboratoire Synthèse et Catalyse, Université Ibn Khaldoun Tiaret, Algérie

³Faculté des Sciences, Université de Blida1, Algérie

⁴Laboratoire d'Ingénierie Moléculaire et Biochimie Pharmacologique, EA 3940, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine Metz, 1Bld Arago 57070 Metz, France

Received: 07 December 2015 / Accepted: 30 April 2016 / Published online: 01 May 2016

ABSTRACT

We describe the synthesis of new organic Schiff bases chromophores **5** containing a rhodanine-3- acetic as electron accepteur moiety. Imines **3** were obtained by a condensation reaction from a lead molecule, the aminothiazolinethione **1** with versatile commercial aldehydes. The structure of all the compounds obtained was determined by the spectroscopic methods (IR, ¹H NMR and ¹³C NMR). The study of UV-Vis imines **3** and **5** in methanol exhibit the phenomenon of π delocalized electrons responsible for the bathochromic effect.

Keywords: Aminothiazolinethione; iminomerocyanines; chromophores; rhodanine; bathochrome effect.

Adresse e-mail: kasmi@univ-blida.dz

doi: <http://dx.doi.org/10.4314/jfas.v8i2.26>

1. INTRODUCTION

Face à l'augmentation des besoins énergétiques mondiaux, à l'épuisement des ressources d'énergies fossiles et à la dégradation de l'environnement du au réchauffement climatique, les



énergies renouvelables font l'objet depuis ces dernières décennies d'une attention grandissante de la part de la communauté scientifique.

L'énergie photovoltaïque qui consiste en la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est une des voies les plus prometteuses et s'est considérablement développée aux cours de ces dernières années depuis que le rendement de 24% a été atteint pour une cellule en silicium cristallin [1]. Afin de diminuer le cout de fabrication des cellules photovoltaïques à base de silicium, la recherche sur les cellules photovoltaïques à partir des matériaux organiques constitue une voie alternative.

La rhodanine, grâce à son caractère fortement attracteur d'électron, a été utilisée dans la synthèse d'une panoplie de colorants organiques pour l'ONL, le solvatochromisme, l'optoélectronique et les cellules solaires [2-6]. Parmi les chromophores à motif rhodanine rapportés dans la littérature, nous citerons les travaux de Morel et ses collaborateurs [7], qui ont montré que les mérocyanines étaient de bonnes candidates pour la préparation des cellules solaires grâce à leur taux de conversion qui était très supérieur à celui des cellules à colorants organiques. Depuis que Grätzel [8] a réalisé un rendement de conversion raisonnable, des efforts considérables ont été entrepris afin d'améliorer le taux de conversion [9]. Plus récemment un colorant nommé D149-indoline (fig 1) comportant la rhodanine acétique en tant qu'attracteur d'électron, a donné une puissance de conversion électrique(PCE) de 9.03% [10]. L'introduction d'un groupe n-octyle sur le cycle rhodanine du D149-indoline a permis de concevoir un autre D205-indoline [11] qui a amélioré la puissance de conversion électrique d'une valeur de 9.52%.

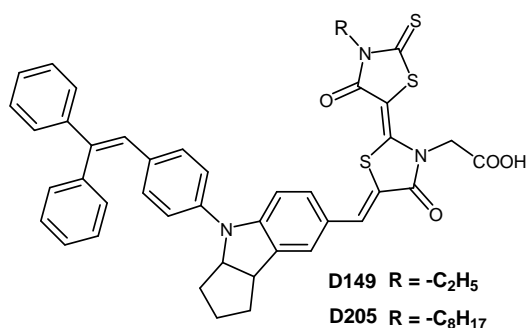


Fig.1. Structures chimiques de D149 et D205

En plus de son implication dans la synthèse des matériaux organiques, la rhodanine et ses dérivés trouvent de nombreuses applications dans le domaine de la biochimie, de la chimie

médicinale et la chimie des coordinations [12-14].

C'est dans ce contexte de développement des semi-conducteurs organiques pour les applications photovoltaïques que cette étude a été initiée. Elle porte sur la synthèse, la caractérisation structurale de cinq bases de Schiff chromophores, les iminomérocyanines **5** obtenues à partir d'une molécule chef de file, l'aminothiazoline thione **1**. Les aldéhydes ont été appliqués sur ce synthon pour aboutir à des imines intermédiaires **2** qui renforceront le caractère donneur d'électron de cette dernière. La rhodanine acétique **4** a été introduite comme un attracteur d'électrons

2. RESULTAS ET DISCUSSIONS

La réaction de condensation à température ambiante de l'aminothione **1** sur différents aldéhydes aromatiques commerciaux dans de l'éthanol et en présence de la pipéridine conduit aisément à la formation d'imine **2** (70-92%). Les sels iminothiazoliums **3** correspondants sont obtenus par une simple alkylation des iminothiazoline thiones **2** par un excès d'iodométhane dans de l'acétone (60-81%) (schéma1).

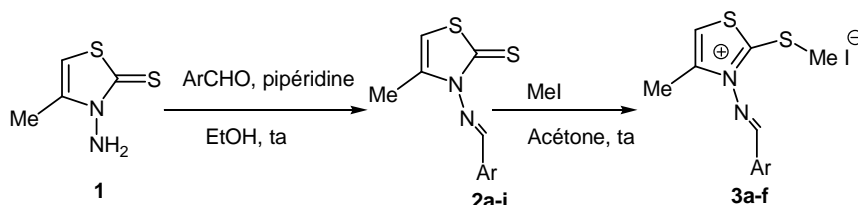


Schéma 1

Tableau 1. Caractéristiques physiques des Iminothiazolinethiones **2a-i**

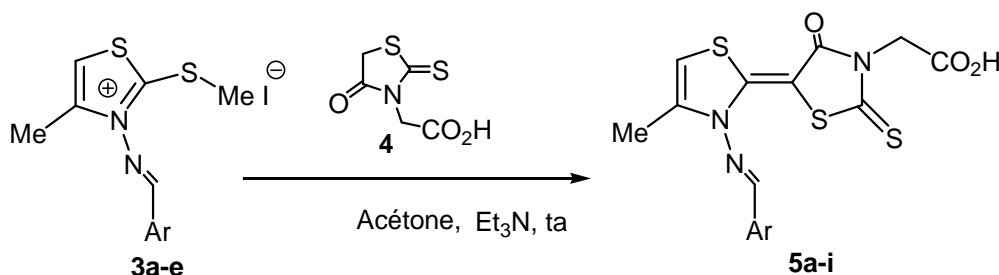
Composés	Ar	Rdt%	Pf°C
2a	2-OH-C ₆ H ₄	90	124
2b	4-OMe- C ₆ H ₄	82	130
2c	4-Cl- C ₆ H ₄	75	126
2d	Furfuryl	73	78
2e	3-OMe,4-MeO-C ₆ H ₃	85	150
2f	2-Me-Indolyl	70	200
2g	C ₆ H ₅	74	>260
2h	4-N,N-diMe- C ₆ H ₄	80	180
2i	4-NO ₂ - C ₆ H ₄	92	230

Tableau 2. Caractéristiques physiques des sels iminothiazoliums **3a-f**

Composés	Ar	Rdt%	Pf°C
3a	2-OH-C ₆ H ₄	76	192
3b	4-OMe- C ₆ H ₄	81	208
3c	4-Cl- C ₆ H ₄	60	180
3d	Furfuryl	75	160
3e	3-OMe,4-MeO-C ₆ H ₃	72	150
3f	2-Me-Indolyl	63	200

Les caractéristiques physiques des iminothiazolinethiones **2** et de leurs sels correspondants **3** sont regroupées respectivement dans les tableaux 1 et 2.

Les bases de Schiff chromophores **5a-e** sont obtenues par un couplage entre l'hétérocycle neutre la rhodanine acétique **4** et l'hétérocycle cationique **3** (le sel d'iodure iminothiazolium) comportant un groupe partant le thiométhyle, porté par un carbone électrophile dans de l'acétone et en présence de la triéthylamine (Schéma 2).

**Schéma 2**

Le tableau 3 rassemble les caractéristiques physiques des bases de Schiff chromophores **5**.

Tableau 3. Caractéristiques physiques des bases de Schiff chromophores **5a-e**

Composés	Ar	Rdt%	Pf°C
5a	2-OH-C ₆ H ₄	50	212
5b	4-OMe- C ₆ H ₄	70	220
5c	4-Cl- C ₆ H ₄	45	214
5d	Furfuryl	48	218
5e	3-OMe,4-MeO-C ₆ H ₃	76	206

L'aminothione **1** et la rhodanine acétique **4** ont été préparés selon la méthode décrite dans la littérature [15].

L'évolution de ces réactions a été suivie par chromatographie sur couche mince.

Les structures des différents composés **1**, **2**, **3**, **4** et **5** ont été établies sur la base des données spectrales (IR, RMN¹H, ¹³C).

Dans le spectre IR de l'aminothione **1**, on observe deux bandes d'absorptions, l'une à 3260 cm⁻¹ et l'autre à 3159 cm⁻¹ caractéristiques de la fonction amine primaire (N-H). La bande vers 1109 cm⁻¹ est attribuable à la fonction thione C=S. Le spectre de RMN¹H présente un signal à 2.3 ppm du au groupement méthyle en position 4 couplé avec le proton éthylénique qui apparaît sous forme d'un quadruplet ($J^4 = 1$ Hz) vers 6.2 ppm ; L'apparition d'un signal large vers 4.8 ppm correspond aux deux protons de la fonction amine.

Le spectre IR de la rhodanine acétique montre une large bande de vibration d'élongation située vers 3410-2500 cm⁻¹, attribuable à la fonction OH de l'acide et deux bandes de vibration d'élongation située vers 1728 cm⁻¹ et vers 1677 cm⁻¹, correspondant à la fonction C=O de la rhodanine et à celle de l'acide carboxylique. En RMN proton dans D₂O, on observe uniquement deux signaux intégrant deux protons sous forme de singulet, l'un à 4.5 ppm et l'autre à 1.88 ppm.

L'identification des imines **2a-i** est confirmée en IR par la disparition des deux bandes de vibration (NH) et l'apparition d'une bande vers 1619 cm⁻¹ de la fonction imine (C=N). La RMN proton indique la présence d'un singulet qui varie entre 9.00 et 9.89 ppm attribuable au proton de la fonction imine (H-C=N).

Le spectre RMN proton des sels thiazoliums **3a-f** montre en plus l'apparition d'un signal sous forme d'un singulet, très déblindé, vers 2.38-2.93 ppm, caractéristique au thiométhyle CH₃-S. Ce résultat confirme la méthylation de la fonction thione C=S.

Le spectre IR des bases de Schiff **5a-e** présente une bande large entre 3400 et 2500 cm⁻¹ caractéristique de la bande OH de l'acide. Deux bandes apparaissent vers 1730 -1720 et 1695-1675 cm⁻¹ sont caractéristiques des carbonyles (C=O) de la rhodanine. La RMN¹H montre l'apparition d'un signal vers 4.34-4.48 ppm sous forme de singulet affecté aux hydrogènes CH₂ de la rhodanine acétique. Le spectre RMN¹³C met en évidence en particulier un signal vers 188.53-189.06 ppm attribuable au carbone C=S de la rhodanine et deux autres signaux situés vers 167.83-167.85 ppm et 162.99-163.80 ppm correspondants aux carbonyles

de la rhodanine acétique.

Les analyses d'absorption dans l'UV-Vis ont été effectuées dans le méthanol pour les composés **2a-e** et **5a-e**. La concentration était de 2×10^{-5} M pour tous les échantillons.

Une comparaison des λ max d'absorption des imines **2a-e** avec leurs bases de Schiff correspondantes **5a-e** met en évidence le caractère bathochrome (127-152 nm).

Tableau 4. Comparaison des absorptions maximums des composés **2** et **5**

Composés 2/5	λ max (2/5) (nm)	$\Delta\lambda$ max (5-3) (nm)
2a/5a	277/429	152
2b/5b	288/431	143
2c/5c	277/422	145
2d/5d	293/420	127
2e/5e	285/430	145

3. PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Matériels et méthodes

Tous les réactifs ont été utilisés sans purification. Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Koffler et ne sont pas corrigés. Les chromatographies sur couches minces ont été effectuées sur des plaques de silice Merck 60 F254 et révélées par une lampe UV ou par un bain de sable iodé. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu 8000 FTIR à l'aide de pastille KBr. Les valeurs des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} . Les spectres d'absorptions UV-Vis ont été effectués dans le méthanol (2×10^{-5} mol/l) à l'aide d'un appareil Shimadzu 1600. Les spectres RMN ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Brücker AC 250 (250 MHz pour les protons et 62,9 MHz pour les carbones) au laboratoire LIMBP de Metz de l'Université de la Lorraine. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm) par rapport à une référence TMS. Les constantes des couplages J sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes sont employées: s (singulet); d (doublet); t (triplet); q (quadruplet); Q (quintuplet) m (multiplet). Pour certains composés, malgré des temps d'acquisition et de relaxation importants, les signaux en RMN¹³C ne sont pas visibles. Dans ces derniers cas seuls seront

indiqués les spectres des protons. L'analyse élémentaire a été effectuée par le laboratoire LIMBP de Metz.

3-2-Synthèse de l'aminothione 1

Nous avons adopté la sythèse de l'aminothione selon la reference décrite dans la literature [15] avec quelques modifications.

A une suspension d'hydrazine monohydraté (10g, 0.2 mol) et d'hydroxyde de potassium (9.35g, 0.16mol) dans l'éther diéthylique (100ml), refroidie à 0°C, est ajouté goutte à goutte le disulfure de carbone (10ml, 0.16mol). L'agitation est ensuite maintenue pendant 3h à température ambiante. Le monosel de dithiocarbamate de potassium est filtré, puis séché sous vide dans un dessiccateur. Il est utilisé sans purification. Le monosel est ensuite solubilisé dans de l'eau distillé (150ml) à 0°C sous une vive agitation. La chloroacétone (15ml, 0.187moles) est ajoutée en deux fois. L'agitation est maintenue pendant 30mn à °C, puis 3h à température ambiante. Le milieu réactionnel est de nouveau refroidi à 0°C avant d'y ajouter quelques gouttes d'acide concentré (HCl ou H₂SO₄) pour ramener le PH à 2. Il est ensuite porté à reflux pendant 4h. Après refroidissement, il est hydrolysé par une solution de soude à 10%. Le précipité obtenu est filtré puis lavé un grand nombre de fois à l'eau glacée. L'aminothione **1** est ensuite recristallisée dans de l'éthanol à 10%.

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

Cristaux jaunes, Rdt : 35%, Pf : 88°C, Rf(CHCl₃) : 0.34, IR(KBr) cm⁻¹ : 3260(NH), 3159 (NH), 1109(C=S). RMN¹H : (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.23 (d, 3H, J= 1Hz), 4.8(sl, 2H, NH₂); 6.22 (q, 1H, J= 1 Hz). Analyse élémentaire du C₄H₆N₂S₂ (145.99): %Calc C32.85; H4.14; N19.16; S43.85;Exp C 32.95; H3.96; N19.57; S44.49.

3.3. Synthèse des Iminothiazolinethiones 2a-f

A 1 éq(10mmoles) d'aminothiazolinethione **1** dissoutes dans un minimum d'éthanol absolu (10ml), sont ajoutés 1.5éq(15mmoles) d'aldéhyde et 2 à 3 gouttes de pipéridine. Le mélange réactionnel est mis sous une vive agitation à température ambiante pendant 2h. Le précipité obtenu est filtré puis séché sous vide.

3-[(2-hydroxybenzylidene) amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione 2a. Cristaux verts. Rdt :90% ; Pf:124°C; Rf(CHCl₃) 0.52; IR (KBr) cm⁻¹: 3157 (O-H) , 3098 (C=C-H), 1619

(C=N) , 1274(C=S); UV-Vis (MeOH) λ_{\max} : 277nm; RMN¹H (250MHz, CDCl₃) δ ppm : 2.20 (d, 3H, J⁴= 1Hz , CH₃), 6.22(q,1H, J⁴= 1 Hz, H₅) , 6.91-7.44 (m,4Har,), 9.60(s,1H, H-C=N), 10.41(sl,1H, OH); Analyse élémentaire du C₁₁H₁₀ON₂S₂ (250.02): %Calc C52.78, H4.03, N11.19, S25.62; Exp C 52.90, H4.50, N11.47, S25.90; SM (Maldi Tof) (m/z): 250.128(M+.), 251.130(M+H), 252.126(M+2H) ,253.151(M+3H).

3-[(4-methoxybenzylidene) amino]-4-methyl-1, 3-thiazole-2(3H)-thione 2b. Cristaux verts sous forme d'aiguille. Rdt 82%; Pf: 130°C; Rf (CHCl₃): 0.53. IR (KBr) cm⁻¹: 3076 (C=C-H), 1607 (C=N) , 1288(C=S); UV-Vis (MeOH) λ_{\max} : 288nm RMN¹H(250MHz, CDCl₃) δ ppm : 2.30 (d, 3H, J⁴= 1.25Hz,CH₃) , 3.90(s, 3H, CH₃O) , 6.19(q,1H, J⁴= 1.25 Hz) , 7.01-7.90 (m, 4Har), 9.89(s,1H, H-C=N); RMN¹³C(62.5MHz,DMSO) δ ppm : 14.56 (CH₃) ,55.55(OCH₃),104.69(C5), 114.60, 124.05, 130.95 (Car), 139.59(C4), 163.15(Car-OMe), 170.13 (C=N),178.49(C=S).

3-[(4-chlorobenzylidene)amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione 2c Poudre jaune foncé. Rdt: 75%; Pf: 126°C; Rf(CHCl₃): 0.47; IR (KBr) cm⁻¹: 3110 (C=C-H), 1649 (C=N) , 1218(C=S); UV-Vis (MeOH) λ_{\max} : 277nm; RMN¹H(250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm :2.20 (d, 3H, J⁴= 1.25Hz , CH₃), 6.83(q,1H, J⁴= 1.25 Hz) , 7.66-7.98 (m,4Har), 9.33(s,1H,H-C=N).

3-[(furan-2-ylmethylidene) amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione 2d Cristaux verts. Rdt: 73%; Pf: 78°C; Rf(CHCl₃): 0.49; IR (KBr) cm⁻¹: 3100(H-C=C), 1210(C=S); UV-Vis (MeOH) λ_{\max} : 293nm; RMN¹H(250MHz, CDCl₃) δ ppm: 2.20 (d, 3H, J⁴= 1.25Hz, CH₃) , 6.20(q,1H, J⁴= 1.25 Hz) , 6.35(2H, d, J=3.6Hz, 2H Fur) , 7.70(2H, d, J=3.6Hz) , 9.33(s,1H,H-C=N).

3-[(3-hydroxy-4-methoxybenzylidene)amino]-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione2e Cristaux jaunes. Rdt: 85%; Pf: 150°C; Rf(CHCl₃): 0.45; IR (KBr) cm⁻¹: 3160(OH), 1620 (C=N), 1277(C=S); UV-Vis (MeOH) λ_{\max} : 285nm; RMN¹H (250MHz, CDCl₃) δ ppm : 2.27 (d, 3H, J⁴= 1.25Hz) ; 3.97(s, 3H, J⁴= 1.25Hz) ; 6.99-7.56(m, 3Har); 9.28(s, 1H, OH).

(E)-4-methyl-3-((2-methylindolin-3-yl)methyleneamino)thiazole-2(3H)-thione2f. Poudre jaune. Rdt: 70%; Pf: 200°C; Rf(CHCl₃): 0.25; RMN¹H(250MHz, CDCl₃) δ ppm :1.56 b(d, 3H, J⁴= 1.25Hz, CH₃) , 6.22(q, J⁴= 1.25Hz, H₅), 7.22-7.50(m, 4Har) ,9.57(s, 1H, OH) , 10.24 (sl,1H, NH); RMN¹³C(62.5MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm: 11.40(CH₃)Thiazol)+CH₃ indol) , 111.32

(C₅), 113.58, 119.91, 121.79, 122.55, 125.52(Car), 135.28(C₄), 159.09(C=N), 184.13(C=S).

3-(benzylideneamino)-4-methyl-1,3-thiazole-2(3H)-thione 2g. Cristaux jaunes. Rdt: 74%; Pf: >260°C; Rf (CHCl₃): 0.40; IR (KBr) cm⁻¹: 1609(C=N), 1210(C=S); RMN¹H (250MHz, CDCl₃) δ ppm : 1.59 (d, 3H, J⁴ = 1.00Hz, CH₃), 6.18 (1H, q, J⁴ = 1.00Hz, H₅), 7.20-7.86 (m, 4Har), 9.00(s, 1H, H-C=N).

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

Cristaux jaune dorés. Rdt: 80%. Pf: 180°C. Rf(CHCl₃): 0.25. IR (KBr) cm⁻¹: 3095 (H-C=C); 1584 (C=N); 1180(C=S). RMN¹H (250MHz, CDCl₃) δ ppm = 2.25 (d, 3H, J⁴ = 1.00 Hz, CH₃), 3.1(s, 6H, N(CH₃)₂); 6.22 (d, 1H, J⁴ = 1.00Hz, H₅), 6.90- 7.90 (m, 4Har, J = 1.00 Hz), 9.2(s, 1H, H-C=N).

4-methyl-3-[(4-nitrobenzylidene)amino]-1,3-thiazole-2(3H)-thione 2i Cristaux rouges. Rdt: 92%; Pf: 230°C; Rf(CHCl₃): 0.50; IR (KBr) cm⁻¹: 3106 (C=C-H), 1518 (C=N), 1178(C=S); RMN¹H (250MHz, CDCl₃) δ ppm : 2.26 (d, 3H, J⁴ = 1.25 Hz, CH₃), 6.79 (q, 1H, J⁴ = 1.25Hz), 8.18-8.37(m, 4Har), 9.75 (s, 1H, H-C=N).

3.4. Synthèse de sels des iminothiazoliums 3

Un mélange de 1 éq (5mmoles) d'imine **2** avec un excès d'iodométhane 3 éq (15mmoles) est mis dans l'acétone sous une vive agitation et à température ambiante jusqu'à formation du sel.

Iodure de 3-[(Z)-(2-hydroxyphenyl)methylidene]amino-4-methyl-2 (methylsulfanyl)-1,3-thiazol 3a. Cristaux blancs. Rdt: 76%; Pf: 192°C; IR (KBr) cm⁻¹: 3162 (O-H), 1599 (C=N); RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm : 2.35 (d, 3H, J⁴ = 1.25 Hz, CH₃thiazol), 2.91(s, 3H, CH₃-S), 7.20(q, 1H, J = 1.25Hz, H₅), 7.54-7.97. (m, 4Har), 9.31(s, 1H, H-C=N), 10.94(s, 1H, OH).

Iodure de 3-[(E)-(4-methoxyphenyl)methylidene]amino-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-3-ium 3b. Cristaux blancs. Rdt: 81%; Pf: 208°C; IR (KBr) cm⁻¹: 3091 (C=C-H), 1599 (C=N); RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm = 2.39 (d, 3H, J⁴ = 1.00Hz, CH₃thiazol), 2.91(s, 3H, CH₃-S), 3.88(s, 3H, CH₃O), 7.20 (q, 1H, J⁴ = 1.00Hz), 7.17-7.95 (m, 4H), 9.06(s, 1H).

Iodure de 3-[(E)-(4-chlorophenyl)methylidene]imino-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-

thiazol-3-ium 3c. Cristaux jaunes. Rdt: 60%; Pf: 180°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3017 (C=C-H), 1592 (C=N); RMN^1H (250MHz, CDCl_3) δ ppm : 2.41 (d, 3H, $J^4 = 1.00\text{Hz}$, CH_3), 2.93(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 7.90 (q, 1H, $J^4 = 1.00\text{Hz}$, H_5), 7.73-8.05 (m, 4Har), 9.33(s, 1H, H-C=N); RMN^1H (62.5MHz, CDCl_3) δ ppm : 13.32(CH_3), 17.35 ($\text{CH}_3\text{-S}$), 104.94($\text{C}_5\text{thiazol}$), 117.03 ; 129.78 ; 130.53 (Car) ; 139.76($\text{C}_4\text{thiazol}$), 142.73(Car-Cl) , 169.12(C=N) ,174.74(C-S).

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

thiazol-3-ium 3d Cristaux blancs. Rdt: 75%. Pf: 160°C. IR (KBr) cm^{-1} : 3019 (C=C-H), 1597 (C=N). RMN^1H : (250MHz, CDCl_3) δ ppm = 2.23 (d, 3H, $J^4 = 1.00\text{Hz}$, $\text{CH}_3\text{thiazol}$), 2.89(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 7.90 (q, 1H, $J = 1.00\text{Hz}$, H_5), 7.73-8.05 (m, 4H), 9.10(s, 1H, H-C=N).

Iodure de 3-[(E)-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylidene]amino}-4-methyl-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol 3e Cristaux jaunes. Rdt: 72%; Pf: 150°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3506 (O-H), 3088 (C=C-H), 1590 (C=N); RMN^1H (250MHz, DMSO-d_6) δ ppm: 2.37 (d, 3H, $J_4 = 1.25\text{Hz}$, CH_3), 2.38(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 3.32 (s, 3H, CH_3O), 7.01(q, 1H, $J^4 = 1.25\text{Hz}$, $\text{H}_5\text{thiazol}$), 7.91 (s, 1H) , 7.42-7.53(m, 3Har), 9.95 (s, 1H, H-C=N); 10.59(s, 1H, OH); RMN^{13}C (62.5MHz, DMSO-d_6) δ ppm: 13.28(CH_3), 17.04($\text{CH}_3\text{-S}$), 55.66 ($\text{CH}_3\text{-O}$), 110.82($\text{C}_5\text{thiazol}$), 114.46, 115.87, 116.67, 121.15, 127.08(Car), 143.04($\text{C}_4\text{thiazol}$), 148.33, 153.82(Car), 168.19 (C=N), 174.67 (C-S).

4-methyl-3-[(E)-(2-methyl-2,3-dihydro-1H-indol-3-yl)methylidene]imino}-2-(methylsulfanyl)-1,3-thiazol-3-ium 3f. Cristaux oranges. Rdt: 63%; Pf: 200°C.; RMN^1H (250MHz, CDCl_3) δ ppm : 2.06 (d, 3H, $J^4 = 1.25\text{ Hz}$, CH_3), 2.66(s, 3H, $\text{CH}_3\text{-S}$), 3.32(s, 3H, CH_3indol), 7.12 (q, 1H, $J^4 = 1.25\text{Hz}$), 7.35(m, 4Har), 10.04 (s, 1H, OH), 11.98(sl, 1H, NH).

3.5. Synthèse de la rhodanine acétique 4

Nous avons adopté la méthode décrite dans la littérature [15] pour préparer la rhodanine acétique 4 avec quelques modifications. Le monosel obtenu est solubilisé dans de l'eau distillé (150ml) à 0°C sous une vive agitation. L'acide chloroacétique (0.25moles) est ajoutée en deux fois. L'agitation est maintenue pendant 20mn à 0°C, puis 3h à température ambiante, le PH doit être acide. Il est ensuite porté à reflux pendant 3h. Le volume est évaporé sous pression réduite. Le résidu est recristallisé dans un minimum d'éthanol pour conduire à des cristaux jaunes.

Acide-(4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl) (rhodanine acétique)4 Cristaux jaunes. Rdt: 43%; Pf: 184°C; IR (KBr) cm^{-1} : 3410-2500(O-H)_{acide} ,1728, 1677 (C=O), 1285 (C=S); RMN¹H (250MHz, D₂O) δ ppm :1.88 (s, 2H, H₅), 4.5(s, 2H, CH₂CO),

3.6. Synthèse des iminomérocyanines 5a-e

Dans un ballon contenant 15 ml d'acétone, on place successivement, le sel imine **3** (1mmol), la rhodanine **4**(1.2mmol) et 3 gouttes de triéthylamine. Le mélange réactionnel est mis sous agitation à température ambiante pendant 30mn au bout duquel un solide se forme. Il est recristallisé dans de l'éthanol, puis filtré sur papier filtre et séché sous vide.

Acide{(5E)-5-[3-[(E)-(2-hydroxyphényl)méthylidène]amino]-4-méthyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidène]-4-oxo-2-thio-1,3-thiazolidin-3-yl} 5a. Poudre rouge brique. Rdt: 50%, Pf: 212°C, R_f (CHCl₃/MeOH, 9/1) : 0.8 ; (MeOH) λ_{max} : 429nm; IR (KBr) cm^{-1} : 3400-2500(OHacide), 1728(C=O), 1677(C=O) , 1588(C=N) ,1191(C=S); RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm : 2.35 (d, 3.H, J⁴= 1.00H, CH₃), 4.40(s, 2H, CH₂CO), 6.80 (q, 1H, J⁴=1.00Hz, H₅thiazol), 7.08-7.69 (m, 4Har), 8.54(s, 1H, OH), 9.30(s, 1H, H-C=N); RMN¹³C(62.5MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm: 13.29(CH₃) , 49.81(CH₂), 104.72(C₅thiazol), 114.76, 122.25 , 127.45 ,131.80(Car) , 136.85(C₄thiazol) ,146.72(C-OH) ,160.55(C=N) ,162.99(C=O) ,167.83(C=O) , 188.60(C=S).

Acide{(5Z)-5-[3-[(E)-(4-méthoxyphényl)méthylidène]amino]-4-méthyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidène]-4-oxo-2-thio-1,3-thiazolidin-3-yl} 5b. Poudre orange. Rdt: 70 % ; Pf: 220°C; R_f (CHCl₃/MeOH, 9/1) : 0.6 ; (MeOH) λ_{max} : 431nm; IR (KBr) cm^{-1} : 3500-2500(OHacide), 1728 (C=O), (1675 (C=O),1582(C=N) ,1160(C=S); RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm : 2.23 (d,3H, J⁴=, 1.00H, CH₃), 3.07(s, 3H, CH₃O), 4.47(s, 2H, CH₂CO), 6.89(q, 1H, J⁴=, 1.00H),7.23-7.99(m, 4Har), 8.93 (s, 1H, H-C=N);RMN¹³C(62.5MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm: 13.36(CH₃), 45.63(CH₃O), 55.68(CH₂) , 81.02 , 104.90(C₅thiazol), 115.02 , 123.69 , 126.28 , 131.71 ; 135.31 , 150.38,159.13(C=N) ,163.80(C=O) ,167.85 (C=O),188.53(C=S).

Acide{(5E)-5-[3-[(E)-(4-chlorophényl)méthylidène]amino]-4-méthyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidène]-4-oxo-2-thio-1,3-thiazolidin-3-yl} 5c. Poudre rouge brique. Rdt: 45 % ; Pf: 214°C; R_f (CHCl₃/MeOH, 9/1): 0.42 ; (MeOH) λ_{max} : 422nm; IR (KBr) cm^{-1} : 3410-2501(OHacide), 1730(C=O), 1690(C=O),1601(C=N) ,1201(C=S); RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm :2.28 (d,3H, J=, 1.25H), 4.34(s, 2H), 6.68(q, 1H, J= 1.25Hz), 6.86-7.42(m, 4Har), 8.86 (s, 1H,

H-C=N); RMN¹³C (62.5MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm: 13.46,(CH₃), 46.73(CH₂), 82.11, 104.77(C₅thiazol), 113.45, 122.38, 126.28, 134.9, 146.96, 149.41, 150.12, 156.67, 163.63 (Car), 167.85 (C=O), 189.06(C=S).

Acide{(5E)-5-[3-[(E)-furan-2-ylméthylidène]amino]-4-méthyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidène]-4-oxo-2-thioxotetrahydrothiophen-3-yl} 5d. Poudre rouge. Rdt: 48 %, Pf: 218°C, R_f (CHCl₃/MeOH, 9/1) : 0.65 ; (MeOH) λ_{max}: 420nm; IR (KBr) cm⁻¹: 3410-2501(OHacide), 1730(C=O), 1695(C=O), 1612(C=N), 1212(C=S). RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}): δ ppm ; 2.28 (d, 3H, J⁴=, 1.00Hz, CH₃), 2.94(s, 2H, CH₂CO), 6.91(q, 1H, J⁴= 1.00Hz, H₅thiazol), 7.74-7.42(m, 4Har), 8.22 (s, 1H; OH), 9.04(s, 1H, H-C=N).

Acide{(5E)-5-[3-[(E)-(3-hydroxy-4-méthoxyphényl)méthylidène]amino]-4-méthyl-1,3-thiazol-2(3H)-ylidène]-4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl} 5e. Poudre mauve. Rdt: 66 %, Pf: 205°C; R_f(CHCl₃/MeOH,9/1): 0.5 ; (MeOH) λ_{max}: 430nm; IR (KBr) cm⁻¹: 3391-2520 (OH acide), 1720 (C=O), 1624 (C=O), 1598 (C=N), 1201(C=S); RMN¹H (250MHz, DMSO_{d-6}) δ ppm : 2.21 (d, 3H, J= 1.00Hz, CH₃), 2.98(s, 3H, CH₃O), 4.45(s, 2H, CH₂CO), 6.90(q, 1H, J⁴= 1.00Hz), 7.41- 7.80 (m, 3Har), 9.11 (s, 1H, H-C=N), 10.41(sl, 1H, OH).

4. CONCLUSION

Nous avons décrit la synthèse de nouvelles bases de Schiff chromophores **5**. Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques IR, RMN proton et carbone 13. Les bases de Schiff chromophores **5** sont obtenues après trois étapes, à partir d'une molécule chef de file, l'aminothione **1**. L'aminothione et la rhodanine acétique ont été préparés à partir de réactif usuels de laboratoire. L'utilisation de l'analyse spectroscopique UV-Vis a permis de déterminer les longueurs d'ondes maximums. Nous avons constaté le phénomène des électrons π délocalisés, responsable de l'effet bathochrome, lorsque l'on passe des iminothiones **2a-e** aux bases de Schiff **5a-e**. Les bases de Schiff **5** obtenues sont de nouveaux colorants pi-conjugués, solubles dans la plupart des solvants organiques et possédant des groupes chromophores leur permettant d'absorber les photons solaire grâce à une fonction d'ancrage sur la surface des oxydes métalliques.

5. REFERENCES

- [1] Green M.A, Emery K, King D.L, Igari S, Warta W. Solar cell efficiency tables (version 22). Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2003, 11, 347–352, doi: 10.1002/pip.499
- [2] Insuasty, A, Ortiz A, Tigreros, A, Solarte E, Insuasty B, N. Martin N. 2-(1, 1-Dicyano methylene) rhodanine A novel, efficient electron acceptor. Dyes Pigm, 2011, 88(3),385–390, doi: 10.1016/j.dyepig.2010.08.011
- [3] Pushkara Rao V, Jen A.K.-Y, Caldwell J.B. Rhodanine-methine as p electron acceptor in second-order nonlinear optical chromophores.; Tetrahedron Lett., 1994, 35(23), 3849–3852, doi:10.1016/S0040-4039(00)76683-4
- [4] Ray J, Panja N, Nandi P.K, Martin J.J, Jones Jr W E. Spectroscopic and ab initio study of an intramolecular charge transfer (ICT) rhodanine derivative. J. Mol. Struct, 2008, 874, 121–127, doi:10.1016/j.molstruc.2007.03.044
- [5] Zhou Y, Xiao M, Liu W, Du Z, Chen W, Ouyang D, Han L, Wana X, Yang R. Synthesis and photovoltaic properties of new small molecules with rhodanine derivative as the end-capped blocks. Organic Electronics., 2015, 17, 355–363, doi : 10.1016/j.orgel.2014.12.031
- [6] Qian, X, Lu L, Zhu Y-Z, Gao H-H, Zheng J-Y. Triazatruxene-based organic dyes containing a rhodanine-3-acetic acid acceptor for dye-sensitized solar cells.; Dyes and Pigments, 2015, 113, 737-742, doi:10.1016/j.dyepig.2014.10.007
- [7] Morel D. L, Ghosh A. K, Feng T, Stogryn E- L, Purwin P. E, Shaw R. F, Fishman. High-efficiency organic solar cells. C.Appl. Phys. Lett. 1978, 32, 495-497, doi: 10.1063/1.90099
- [8] O'Regan B, Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. ; Nature 1991, 353, 737-740, doi: 10.1038/353737a0
- [9] a) Nazeeruddin M. K, Kay A, Rodicio I, Humphry-Baker R, Müller E, Liska P, Vlachopoulos N, Grätzel M. Conversion of Light to Electricity by cis-Xz Bis (2,2'-bipyridyl -4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382-6390, doi: 10.1021/ja00067a063 b) Grätzel M, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. Acc. Chem.Res. 2009, 42(11), 1788-1798, doi: 10.1021/ar900141y c) Hagfeldt A, Boschloo G, Sun L, Kloo L, Pettersson H, Dye-Sensitized Solar Cells. Chem. Rev.2010,110,

6595-6663, doi: 10.1021/cr900356p

[10] Ito S, Zakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Liska P, Charvet R, Comte P, Nazeeruddin M K, Péchy P, Takata M, Miura H, Uchida S, Grätzel M. High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness. *Adv Mater* 2006, 18, 1202-1205, doi: 10.1002/adma.200502540

[11] Ito S, Miura H, Uchida S, Takata M, Sumioka K, Liska P, Comte P, Péchy P, Grätzel M. High-conversion efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. *Chem Commun.*, 2008, 5194-5196, doi: 10.1039/B809093A

[12] Abou-Dobara M.I, El-Sonbati A.Z, Morgan Sh M. Influence of substituent effects on spectroscopic properties and antimicrobial activity of 5-(4'-substituted phenylazo)-2-thioxothiazolidinone derivatives.; *World Sh.M. J. Microbiol. Biotechnol.* 2013, 29(1), 119–126.

[13] a) Jin X., Synthesis and antimicrobial evaluation of L-phenylalanine-derived C5- substituted rhodanine and chalcone derivatives containing thiobarbituric acid or 2-thioxo-4- thiazolidinone. *Eur.J.of Med.Chemistry*, 2012, 56, 203-209, doi:10.1016/j.ejmech.2012.08.026 b) Tomasic T, Masic L. P. Rhodanine as a privileged scaffold in drugdiscovery. *Curr. Med. Chem.* 2009, 16, 484–494, doi: 10.2174/092986709788186200

[14] El-Sonbati, A.Z. El-Bindary, A.A. El-Dissouky, A. El-Gogary, T.M. Hilali, A.S. Substituents effect onthe spectral studies on ruthenium(III) complexes of 5-(4'-derivatives phenyldiazo)-3-phenyl-2-thioxo-4-thiazolidinone. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscop* 2002, 58,1623-1629, doi:10.1016/S1386-1425(01)00627-8

b) El-Bindary A.A, El-Sonbati A.Z, Diab M.A., Morgan Sh.M. Geometrical structure, potentiometric and thermodynamic studies of rhodanine azodye and its metal complexes. *Journal of Molecular Liquids.*, 2015, 201, 36–42, doi: 10.1016/j.molliq.2014.11.022

[15] Humphlett W. J, Lamon R. W, 4-Thiazoline-2-thiones. I. The Structure of Intermediate 4-Hydroxythiazolidine-2-thiones.; *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 2146- 2148, doi: 10.1021/jo 01031a008

How to cite this article:

Kasmi-Mir S, ElKebich M, Dembahri Z, Haouzi A and Kirsch G. Synthesis of new schiff bases as materials for the design of photovoltaics cells. *J. Fundam. Appl. Sci.*, 2016, 8(2), 569-583.