



Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables
The 2nd International Seminar on New and Renewable
Energies

Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012



Synthèse de nouveaux colorants dérivés de Rhodanine pour le les cellules solaires a colorant ou cellules Grätzel (DSSCs)

BOUFARES Tahar ^{1*}, RAHMOUNI Mostapha ¹, Mir-KASMI Souad ^{1,2}, DJILLALI Karim ¹

1 – Laboratoire Synthèse et Catalyse LSCT – Université Ibn Khaldoun de Tiaret, Algérie.

2 - Département de Chimie, Université Saad Dahleb de Blida, Algérie.

* boufaresweb@yahoo.fr

Résumé— Le développement de cellules photovoltaïques organiques constitue un grand enjeu de la filière électronique organique. Ces cellules photovoltaïques organiques sont prometteuses pour la production d'énergie à bas coût.

La recherche et le développement de cellules solaires à base de matériaux organiques est motivée par les avantages que présentent ces matériaux : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en œuvre, technologies basse température, grandes surfaces, dispositifs souples...

L'objectif de ce travail a été de développer de nouveaux colorants organiques, capables de capturer les photons de la région du spectre lumineux allant du rouge au proche infrarouge. Divers colorants dérivés de rhodanine ont été synthétisés et caractérisés. Les résultats des tests photovoltaïques sont présentés, comme les optimisations des performances des cellules, montant clairement le potentiel de ces colorants utilisés comme sensibilisateurs dans des cellules solaires.

Mots clé— DSSCs, Rhodanine, Mérocyanines, Cellule solaire à colorant, cellule Grätzel.

I. INTRODUCTION

La production d'énergie électrique est un défi de grande importance pour l'avenir. En effet, les besoins énergétiques en électricité des sociétés industrialisées ne cessent d'augmenter. Aussi les pays en voie de développement auront besoin de plus en plus d'énergie pour mener à bien leur développement. De nos jours, une grande partie de la production mondiale d'énergie électrique est assurée à partir des sources fossiles.

La consommation de ces sources donne lieu à des émissions de gaz à effet de serre et donc une augmentation de la pollution. Le danger supplémentaire est qu'une consommation excessive du stock de ressources naturelles réduit les réserves de ce type d'énergie de façon dangereuse pour les générations futures.

Par énergie renouvelable, on entend des énergies issues du soleil, du vent, de la chaleur terrestre, de l'eau ou encore de la biomasse. A la différence des énergies fossiles, les énergies renouvelables sont des énergies à ressource illimitée. Les énergies renouvelables regroupent un certain nombre de filières technologiques selon la source d'énergie valorisée et l'énergie obtenue. La filière étudiée dans ce article est l'énergie solaire photovoltaïque.

Les cellules solaires sensibilisées par un colorant (Dye-Sensitized Solar Cells DSSCs), qui est apparu comme un dispositif photovoltaïque de nouvelle génération, ont reçu une attention considérable ces dernières années en raison de leur efficacité élevée et leur faible coût de préparation ^[1-2].

Plusieurs colorants organiques, tels que les styryles ^[3], les coumarines ^[4], les polyènes ^[5] et les dérivés indoliques ^[6], ont été proposés comme candidates potentielles de cellules solaires.

Les dérivés de la rhodanine, accepteurs d'électrons, sont utilisés dans une large gamme de molécules organiques « Push-Pull » Ces dernières trouvent leur application en optique non linéaire ^[6] et plus récemment sont utilisées dans la fabrication des DSSCs ^[7] et sont obtenues avec un haut rendement de conversion par rapport aux autres.



L'objectif de ce article serait de faire la synthèse de nouveaux colorants organiques sensibilisateurs à base de rhodanine, dans le but d'accéder à de nouveaux colorants, ces molécules peuvent exactement être utilisés comme DSSC, étant donné qu'elles ont une structure de type Donateur- π -Accepteur (D- π -A) (figure 1).

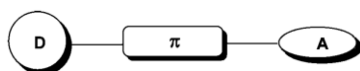


Fig. 1 Structure de type Donateur- π -Accepteur (D- π -A)

Les chromophores (colorants) obtenus ainsi que les composés intermédiaires ont été identifiés par les méthodes spectroscopiques (RMN ¹H, ¹³C, IR et l'UV-Vis).

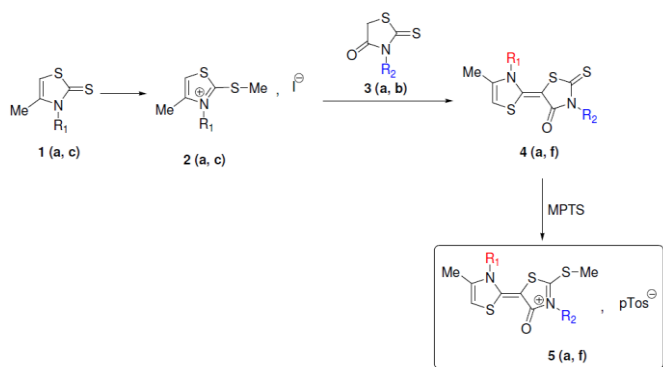


Fig. 2 Voies de synthèse générale pour les nouveaux colorants.

II. RAPPELS SUR LES PRECURSEURS DES MEROCYANINES

1. La rhodanine :

Le motif rhodanine est présent dans de nombreuses molécules à propriétés électrochimiques importantes. Découvert en 1982 ^[9], l'acide 4-oxo-2-thioxo-3-thiazolidinone (Epalrestat, figure 3) possède une très grande activité inhibitrice de l'aldose réductase et ouvre de nouvelles perspectives dans le traitement des complications liées au diabète (cataracte, néphropathie, neuropathie).

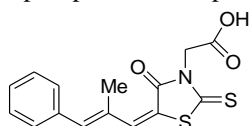


Fig. 3 Epalrestat (ONO Pharmaceuticals)

L'un de nos objectifs dans la synthèse des hétérocycles substitués de la rhodanine est l'obtention des mérocyanines (DLCs) qui sont des composés potentiels en chimie médicinale moderne.

Nous avons préparé les rhodanines **3a** et **3b** selon la méthode de S.P.Singh ^[10].

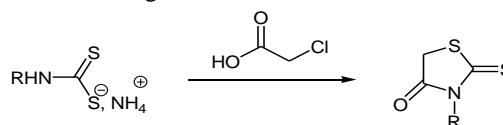


Schéma 1

2. Les thiazolinethiones :

Les thiazolinethiones et leurs dérivés ont de très nombreuses applications aussi bien sur le plan électrochimique (DSSCs), que sur le plan agronomique (antifongique), ce qui confère à ces composés un intérêt très important.

De plus, leur utilisation comme intermédiaire synthétique est très variée, allant des molécules à caractère biologique et plus récemment aux matériaux supraconducteurs ^[11].

Les thiazolinethiones sont synthétisées selon plusieurs approches, nous les rappelons dans le schéma ci-dessous.

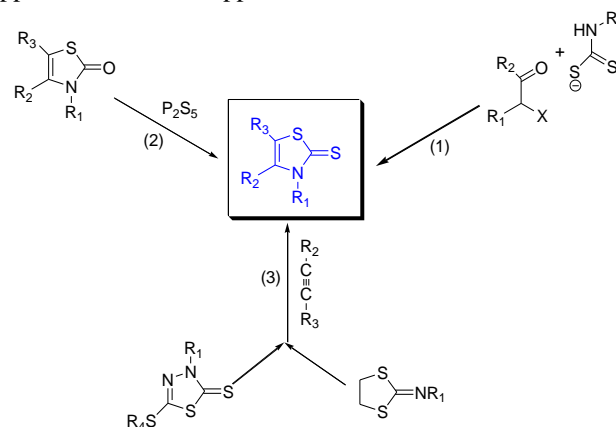


Schéma 2

La première voie (1) consiste à utiliser la cyclisation de Hantzsch, élaborée par la suite par plusieurs auteurs. La seconde voie (2) fait intervenir une thiazolone obtenue par hydrolyse d'iminothiazoline et traitée par P₂S₅.



La troisième voie (3) met en jeu une réaction de cyclo-addition 1,3 des composés acétyléniques sur les dithiolanes imine N substitués et sur les 2-alkyl thio- thiadiazolin.

L'approche (1) a retenu notre attention et fera l'objet d'une description complète car la plupart des thiazolinethiones décrites dans la littérature sont obtenues selon cette voie.

A) Réactivité de la thiazolinethione :

Les thiazolinethiones synthétisées, offrent de nombreuses possibilités de transformations ultérieures dont certaines sont représentées sur la figure 4.

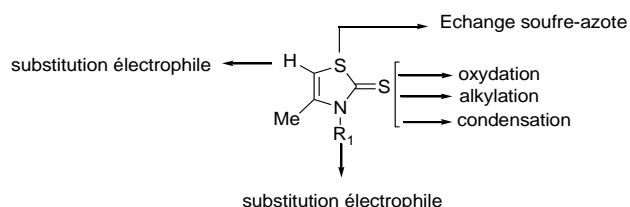


Fig. 4 Positions fonctionnalisables de la thiazolinethione

3. Les mérocyanines :

Ce sont des composés neutres comportant le motif rhodanine connus pour leur activité électrochimique [12-16].

En 1997, NS.Habib et ses collaborateurs [17] ont synthétisé des analogues de merocyanines, en alkylant les thiazoles 2-(3H) thiones et les thiazoles (4,5-d) pyridine par du sulfate de diméthyle au reflux dans de l'acétonitrile pendant 30mn, le sel obtenu réagit in situ avec la rhodanine en présence de la triéthylamine pendant 30mn.

Les mérocyanines sont obtenues avec de bons rendements (60-85%).

III. PARTIE EXPERIMENTALE

1. Appareillage :

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

1.1. Spectroscopie de RMN :

Les spectres de RMN¹H ont été enregistrés à :

- 200MHz à l'aide d'un appareil à transformé de Fourier Bruker ARX200.
- 300MHz à l'aide d'un appareil de Fourier Bruker AC 300P.

Les spectres de RMN¹³C ont été enregistrés à :

- 75MHz à l'aide d'un appareil à transformé de Fourier Bruker AC 300P.

Le solvant utilisé pour l'enregistrement des spectres de RMN¹H et ¹³C est indiqué pour chaque spectre.

Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont exprimées en échelle δ , en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne pour la RMN du proton et du carbone 13.

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

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

s singulet, *sl* singulet large, *d* doublet, *t* triplet, *q* quadruplet, *quint* quintuplet, *sex* sextuplet, *hept* heptuplet, *m* multiplet, *dd* doublet de doublet, *dm* doublet de multiplet, *tq* triplet de quadruplet, *tquint* triplet de quintuplet, *tm* triplet de multiplet, *qt* quadruplet de triplet multiplet.

1.2. Spectrométrie de masse :

A) Impact électronique : EI

Spectrométrie de masse Haute Résolution à double focalisation VARIANT MAT 311 (géométrie BE de NIERJOHNSON inversée) du Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest CRMPO. L'énergie du faisceau électronique est de 70eV.

B) Source ESI (Electrospray)

L'analyse élémentaire a été réalisée sur une microanalyse Flash EA1112CSNS/O.

1.3. Caractéristiques physiques

Les points de fusions (notés F) sont mesurés à l'aide d'un bac de Köfler et ne sont pas corrigés.

1.4. Four micro-ondes

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un four microondes focalisé (monomode) de type Synthewave[®] 402 (MerckEurolab, Fr) piloté par un ordinateur. Le four est équipé de récipients et de réfrigérant en quartz. Il est possible soit de fixer la puissance d'irradiation (mode d'asservissement en puissance), soit d'imposer un suivi de la température en fonction du temps (asservissement en température).

Les λ maximum ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Vis 1600-PC au LSCT (Université de Tiaret).

1.5. Produits de départ

Tous les composés de départ (thiazolinethione, rhodanine, aldéhyde thiazolique etc...) nécessaires à la réalisation de ce travail ont été préparés à partir de réactifs usuels de laboratoire (CS_2 , ClCH_2COOH , RNH_2 , $\text{ClCH}_2\text{COCH}_3$, POCl_3 , CH_3I).

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les rendements sont satisfaisants pour les deux méthodes concernant la synthèse des composés en particulier **4** et **5**.

Nous observons pour tous les cas étudiés, une diminution de temps de réaction lorsqu'on travaille sous irradiation microondes et la pureté des produits est meilleure. Cependant, nous remarquons que lorsque R1 est un aryle il y a une légère diminution du rendement par rapport à un alkyle.

1. Préparation des thiazolinethiones 1 (a-c) :

Nous nous sommes appuyés sur les travaux de Roussel pour préparer les thiazolinethiones **1**. La thione est obtenue quantitativement après purification dans un mélange éthanol/eau.

Tableau 1: Résultats expérimentaux des thiazolinethiones **1** (a-c)

Composés	R ₁	Rdt %	F (°C)
1a	Me	79	113
1b	Ph	83	149
1c	pC ₆ H ₄ Me	90	111

2. Préparation des sels thiazoliums 2 (a-c) :

Les sels thiazoliums **2** sont obtenus en alkylant les thiones **1** par un excès d'iodure de méthyle dans l'acétone et à température ambiante pendant 24 h.

Tableau 2: Résultats expérimentaux des sels thiazoliums **2** (a-c)

Composés	R ₁	Rdt %	F (°C)
2a	Me	75	160
2b	Ph	73	190
2c	pC ₆ H ₄ Me	81	159

3. Préparation des rhodanines 3 (a-b) :

Nous avons préparé les rhodanines **3a** et **3b** selon la méthode de S.P.Singh.

Tableau 3 : Résultats expérimentaux des rhodanines **3** (a-b)

Composés	R ₂	Rdt %	F (°C)
3a	Me	75	71
3b	pC ₆ H ₄ Me	68	152

➤ Essais de synthèse sur support solide des sels thiazolinium vis-à-vis des méthylènes actifs :

Afin de vérifier la réactivité des sels thiazoliniums sur les méthylènes actifs, nous avons réalisé cette synthèse en présence d'une quantité catalytique de support solide ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KF}$), agissant comme une base dans du chloroforme et à température ambiante.

Nous avons suivi la réaction par chromatographie sur couche mince (Schéma 3).

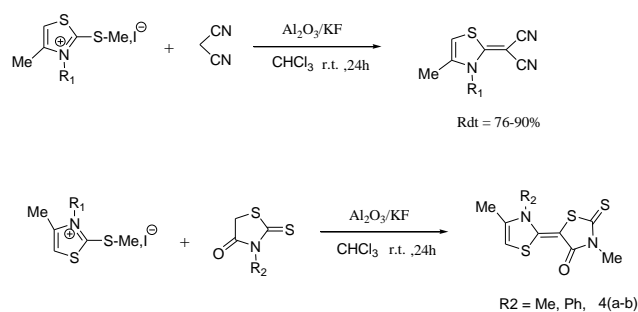


Schéma 3

Après filtration du brut sur du papier filtre puis évaporation du solvant, les produits obtenus sont caractérisés et confirmés par les méthodes spectroscopiques RMN ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse. De cette étude, il ressort que le thiométhyle des sels thiazoliniums est un bon groupe partant. Toutefois les faibles rendements obtenus sont dus aux problèmes rencontrés lors de l'extraction de la mérocyanine qui s'est avérée peu soluble dans le chloroforme.

4. Préparation des mérocyanines 4 (a-f) :

La conversion des thiazolines thiones **1** en sels thiazoliums **2** correspondants est décrite dans la littérature. Les mérocyanines sont préparées selon le chauffage classique

au bain d'huile (schéma 4). Les résultats de ce travail sont regroupés dans le tableau 4.

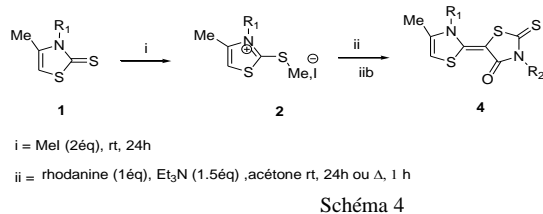


Tableau 4 : Résultats expérimentaux des mérocyanines 4 (a-f)

Composés	R ₁	R ₂	Rdt %	λ max (nm)
4a	Me	Me	95	432
4b	Ph	Me	88	428
4c	pC ₆ H ₄ Me	Me	95	430
4d	Me	pC ₆ H ₄ Me	70	436
4e	Ph	pC ₆ H ₄ Me	30	436
4f	pC ₆ H ₄ Me	pC ₆ H ₄ Me	60	431

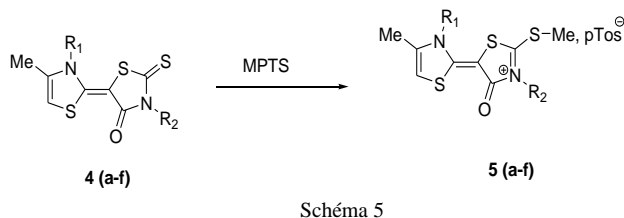
L'examen de ce tableau montre d'une manière générale et quelque soit la méthode utilisée, que les mérocyanines attendues sont obtenues avec des rendements satisfaisants (60-97%). La méthode à la micro-onde permet d'obtenir ces mérocyanines proprement en un temps très court (5-10mn).

A) Détermination structurale :

Les déplacements chimiques des protons (δ en ppm), des substituants en position 4, 5 et des carbones C₂, C₃ du cycle thiazolique et C₄ du motif rhodanine sont caractéristiques du composé mérocyanine 4.

5. Préparation des sels tosylates 5 (a-f) :

Les sels tosylates sont obtenus par une simple alkylation des mérocyanines 4 sur du MPTS (paraméthyltoluènesulfonate) en excès selon les deux méthodologies (Schéma 5).



La méthode au MO se révèle être particulièrement intéressante pour préparer les sels des mérocyanines (5), simple, elle permet d'éviter l'utilisation du DMF, solvant difficile à éliminer. Elle est rapide et demande seulement 45 mn de temps de réaction au lieu de 4 h pour le chauffage classique. Les tosylates 5 (a-f) sont obtenus avec des rendements notables pour les deux méthodes (63-92%). Les résultats sont répertoriés dans le tableau 5.

Tableau 5 : résultats expérimentaux des sels tosylates des mérocyanines 5 (a-f)

Composés	R ₁	R ₂	Rdt %	λ max (nm)
5a	Me	Me	72	505
5b	Ph	Me	82	502
5c	pC ₆ H ₄ Me	Me	63	508
5d	Me	pC ₆ H ₄ Me	92	485
5e	Ph	pC ₆ H ₄ Me	75	501,5
5f	pC ₆ H ₄ Me	pC ₆ H ₄ Me	66	506

6. Résultats et discussions :

Les rendements sont satisfaisants pour les deux méthodes concernant la synthèse des composés en particulier 4 et 5. Nous observons pour tous les cas étudiés, une diminution de temps de réaction lorsqu'on travaille sous irradiation micro-ondes et la pureté des produits est meilleure. Cependant, nous remarquons que lorsque R₁ est un aryle il y a une légère diminution du rendement par rapport à un alkyle.

V. CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'intègrent parfaitement dans les thèmes de recherches développés au laboratoire. Ils concernent la synthèse des hétérocycles comportant des dérivés rhodanines à caractère photovoltaïque intéressant.

Ces travaux nous ont permis dans un premier temps, de faire un rappel sur la famille des cyanines naturelles et synthétiques. Nous avons également passé en revue les méthodes générales d'accès aux rhodanines et à leurs dérivés.

Cette étude a aussi permis de développer avec succès une série de réactions applicables en synthèse organique. Ces

réactions ont pour point commun l'utilisation des rhodanines comme source de produit de départ.

Toutes les synthèses basées sur le noyau rhodanine ont permis d'accéder aisément et selon les deux méthodes de chauffage (bain d'huile et micro-onde), à plusieurs familles des mérocyanines, et de leurs sels correspondants.

VI. REFERENCES

- [1]. O'Regan B, Grätzel M, *Nature Publishing Group*, **1991**, 353, 737.
- [2]. Grätzel M, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **2006**, 14, 429.
- [3]. Dentani T, Nagasaka K, Funabiki K, et al., *Dyes and Pigments*, **2008**, 77, 59.
- [4]. Wang ZS, Hara K, Dan-oh Y, et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3907.
- [5]. Hara K, Sato T, Katoh R, et al., *Adva. Func. Mater.*, **2005**, 15, 246.
- [6]. Horiuchi T, Miura H, Sumioka K, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12218.
- [7]. S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, et al., *Adva. Mater.*, **2006**, 18, 1202.
- [8]. Mao Liang, Wei Xu, Fengshi Cai, et al., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 4465.
- [9]. Negwer M, organic-Chemical drugs and their synonyms, The Merck Index. 13 Edition. Merck & w.; Inc. whitehouse station, NJ. **2001**, 1818.
- [10]. Singh S. P, Parmar S.S, Raman K, Stenherb V, *Chem. Phar. Bull.*, **1981**, 81, 175.
- [11]. Brown F, *Chem. Rev.*, **1961**, 61, 463.
- [12]. Shigemitsu Y, Sugimoto M, Itonoga S, et al., *Dyes and Pigments*, **2003**, 56, 167.
- [13]. Ali C.K, Surat H, Suresh D, et al., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4693.
- [14]. Sayama K, Hara K, Mori N, et al., *Chem Comm.*, **2000**, 2, 1173.
- [15]. Zhong-Sheng W, Fu-You L, Chun-Hui H, *Chem. Comm.*, **2000**, 20, 2063.
- [16]. Zhong-Sheng W, Fu-You L, Chun-Hui H, et al., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 9676.
- [17]. Kazuhiro S, Kohjiro H, Yasuyo O, et al., *New J. Chem.*, **2001**, 25, 200-202.