

Université MUSTAPHA Stambouli  
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي  
معسكر

Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## THESE de DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle

Spécialité :

Chimie Option :

Matériaux

Intitulée

# Etude des propriétés physico-chimiques des Polymères

Présentée par : M<sup>me</sup> BEKRI Imene

Le / / 2024

Devant le jury :

Président	YAHIAOUI AHMED	Pr	Université de Mascara
Examineur	YANALLAH KHALIFA	Pr	Université de Tiaret
Examineur	REGUIG BENDOUKHA ABDELKARIM	Pr	Université de Mascara
Encadreur	BELFEDAL ABDELKADER	Pr	Université de Mascara
Co-Encadreur	GHERRAS HAMMOU	MCA	Université de Mascara
Invité	DEHBI ABDELKADER	Pr	Université de Tiaret

---

# Sommaire

---

Liste des abréviations

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	1
Chapitre I : État de L`art.....	5
1. Introduction.....	6
2. Propriétés des polymères conducteurs.....	6
1.1 Conduction dans les polymères conjugués.....	11
1.2 Dopage des polymères conducteurs.....	13
2.1.1. Les mécanismes de conductivité électrique .....	17
3. Méthodes de synthèse des polymères .....	20
3.1. Polymérisation chimique.....	20
3.2 Polymérisation électrochimique.....	20
4. Applications des polymères conducteurs .....	20
➤ Électronique organique.....	21
➤ Capteurs et détecteurs.....	21
➤ Dispositifs de stockage d`énergie .....	21
➤ Dispositifs photovoltaïques .....	21
➤ Dispositifs électrochromes .....	21
➤ Revêtements conducteurs .....	22
➤ Dispositifs biomédicaux .....	22
➤ Matériaux émettant de la lumière .....	22
➤ Électronique souple et portable.....	22
➤ Traitement de l'eau .....	23
➤ Matériaux biomédicaux .....	23
5. La Classe des Polyazométhines .....	24
5.1 Modification structurelle : fonctionnalisation des polymères .....	29
• Le dopage.....	32
6. L`Antibiorésistance.....	33
a. Généralités sur les antibiotiques.....	33
b. Classification des antibiotiques .....	34

❖	La nature chimique :.....	34
❖	Le site d'action spécifique à chacun :.....	34
❖	Le spectre antibactérien : .....	34
❖	Les modalités d'action :.....	35
c.	Qu'est-ce que la résistance à un antibiotique ? .....	35
d.	Types d'Antibiorésistance.....	36
6.4.1	La résistance naturelle .....	37
6.4.2	La résistance acquise.....	37
6.4.3	Autres résistances : croisée/associée.....	38
6.5	Les principaux mécanismes de résistances aux antibiotiques .....	38
6.6	Causes d'Antibiorésistance.....	39
➤	Consommation.....	39
➤	Usage vétérinaire .....	40
➤	Vaccination .....	41
➤	Hygiène.....	41
➤	Automédication .....	42
7.	Impact de l'Antibiorésistance.....	42
	Références Bibliographiques .....	43
	Chapitre II :Matériels et Méthodes.....	51
1.	Introduction.....	52
1.1.	Les produits utilisés.....	52
1.1.1.	L'o-tolidine .....	52
1.1.1.1	Propriétés physico- chimiques du L'O-tolidine.....	53
1.1.2.	Le thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde .....	53
1.1.2.1.	Les propriétés physico-chimiques de thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde .....	54
1.1.3.	Le Téréphtalaldéhyde .....	54
1.1.3.1.	Les propriétés physico-chimiques du Téréphtalaldéhyde.....	55
1.1.4.	Le dichlorométhane.....	55
1.1.4.1.	Propriétés physico-chimique du dichlorométhane .....	56
1.1.5.	Activation de Maghnite Mag-H+.....	56
2.	Synthèse des copolymères .....	57
2.1.	Description des expériences .....	57
2.1.1.	La réaction de polycondensation de L'ortho-tolidine avec le Thiophène- 2 ,5- dicarboxaldéhyde .....	57
2.1.2.	La réaction de polycondensation de L'ortho-tolidine et le Téréphtalaldéhyde .....	58
2.3.	Les techniques de caractérisation.....	60
2.3.1.	La spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	60
2.3.1.1.	Historique .....	61
2.3.1.2.	Principe .....	61
2.3.1.3.	Interprétation d'un spectre moyen infrarouge .....	63
2.3.1.4.	Modes de vibration moléculaires.....	63
2.3.2.	La Diffraction aux Rayons X ( DRX) .....	65
2.3.2.1.	Principe de la DRX.....	65

2.3.3.	Spectroscopie UV/visible.....	68
2.3.3.1.	Principe .....	68
2.3.3.2.	La loi de Beer Lambert .....	68
2.3.3.3.	Les types de transitions électroniques .....	69
2.3.3.4.	Détermination du gap .....	71
2.3.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	72
2.3.5.	Spectroscopie Raman .....	73
2.3.5.1.	Principe .....	74
2.3.6	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	75
	Références bibliographiques.....	77
	<b>Chapitre III: Résultats et Discussion.....</b>	<b>79</b>
1.	<b>Introduction.....</b>	<b>80</b>
1.2.	Le but de travail .....	81
1.3.	Résultats et Discussion .....	82
1.3.1.	Analyse du FTIR .....	82
1.3.2.	Analyse UV-Violet.....	85
1.3.3.	Détermination l'indice de diffraction.....	89
1.3.4.	Analyse <sup>1</sup> H-RMN .....	93
1.3.5.	Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG) .....	94
1.3.6.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	95
1.3.7.	Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX).....	97
1.3.8.	Le teste de solubilité .....	98
2.	<b>Optimisation des paramètres.....</b>	<b>99</b>
2.1.	L'étude de l'effet du temps sur le rendement .....	99
2.2.	L'étude de l'effet de la température sur le rendement.....	100
2.3.	L'étude de l'effet du catalyseur sur le rendement.....	101
2.4.	L'étude de l'effet du pourcentage des monomères sur le rendement.....	102
2.5.	L'étude de l'effet du solvant sur le rendement .....	103
3.	<b>Conclusion .....</b>	<b>105</b>
	<b>Les Références Bibliographiques.....</b>	<b>106</b>
	<b>Chapitre IV Activité antibactérienne.....</b>	<b>110</b>
1.	<b>Introduction.....</b>	<b>111</b>
2.	<b>Les souches bactériennes testées.....</b>	<b>112</b>
2.1	Les antibiotiques utilisés .....	112
3.	<b>Etude de l'activité antibactérienne des polymères.....</b>	<b>113</b>
a.	Préparation des polymères .....	113
b.	Préparation de l'inoculum bactérien .....	113
4.	<b>Evaluation de l'activité antibactérienne sur gélose.....</b>	<b>113</b>
4.1	Technique de diffusion des disques sur gélose .....	113
4.2	Technique de diffusion en puits .....	114
4.3	Détermination de la CMI par micro-dilution en milieu liquide.....	115
4.4	Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB).....	116

4.4.1	Le rapport CMB/CMI .....	116
4.5	Etude des interactions entre les polymères et les antibiotiques (test de FIC) .....	116
5.	Résultats et discussion .....	117
5.1	Résultats .....	117
5.1.1	L`activité antibactérienne .....	117
5.1.2	Les graphes de la CMI .....	120
5.1.3	La détermination de la CMB .....	122
5.1.4	Les tests d`association synergique .....	122
5.2	Discussion .....	123
5.2.1	L`activité antibactérienne .....	123
5.2.2	La micro-dilution .....	124
5.2.2.1	Concentration Minimale Inhibitrice(CMI) .....	124
5.2.2.2	Concentration Minimale Bactéricide (CMB) .....	125
5.2.2.3	Etude des interactions entre les polymères et les antibiotiques .....	125
6.	Conclusion.....	127
	Références bibliographiques.....	128
	Conclusion générale.....	130
	L`annexe.....	132
	Résumé: .....	141
	Abstract: .....	142
	: الملخص.....	143

# *R*emerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier **mon directeur** de thèse, Monsieur **BELFEDAL Abdelkader** professeur à l'université **Mustapha Stambouli** et monsieur **GHERRAS Hammou, co-directeur**, maître de conférences A, à l'université de **Mustapha Stambouli** de **Mascara**. Je vous adresse de chaleureux remerciements pour votre soutien et votre engagement dans la réalisation de ma thèse de doctorat. Voici quelques mots pour exprimer ma gratitude :

Pour votre expertise et votre compétence, qui ont été essentielles pour guider ma recherche et m'aider à atteindre mes objectifs.

Pour votre patience, compréhension et votre disponibilité, qui ont permis de résoudre les problèmes et les questions qui se sont posées au cours de mon travail.

Pour votre soutien moral et émotionnel, qui ont été un pilier de soutien lorsque les défis ont été plus difficiles à surmonter.

Pour votre engagement et votre implication, qui ont contribué à rendre cette expérience un moment de croissance et de découverte.

C'est un grand honneur et plaisir que nous pouvons de réaliser ce projet sous votre encadrement, nous espérons que cette soit l'occasion de vous exprimer notre respectueuse considération.

Il m'est agréablement de remercier monsieur le professeur **YAHIAOUI Ahmed**, professeur à la faculté des sciences exactes de l'université de **Mascara**. Qui a bien voulu non seulement d'accepter la présidence du jury, mais également de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes sincères remerciements vont également au monsieur **YANALLAH Khalifa**, professeur à l'université de **Tiaret** et au monsieur **REGUIG Bendoukha Abdelkarim** professeur à l'université de Mascara, qu'ils ont acceptés de faire partie

de mon jury de thèse et pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter l'expertise de mon travail de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi aux professeurs **BOUHADA. Y** et **FERGOUG. T.** pour les encouragements, le soutien permanent ainsi que pour les expériences réalisées dans leur laboratoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur le professeur **DEHBI Abdelkader**, doyen de la faculté des sciences de la matière de l'université de Tiaret pour son aide pour la caractérisation de mes échantillons et pour toutes les discussions fructueuses que nous avons eu sur les résultats obtenues.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements les docteurs Belmimoun Asmaa et Sid Larbi Khadidja pour les précieux conseils qui m'a permis de réaliser la partie biologique à la faculté des sciences de la Nature et de la Vie, Université Mustapha Stambouli de Mascara

Enfin, Je tiens à exprimer ma gratitude à mes chers collègues, ma famille et mes amis, qui ont toujours été présent pour m'encourager et m'aider à maintenir un équilibre entre ma vie personnelle et mon travail de thèse.



**Marie Curie** : “Scientist believe in things, not in person” .....



*Je dédie cette thèse à :*

*A Allah le tout puissant, le clément le très miséricordieux, qui m'a guidé pas depuis l'aube de ma vie, loué soit Allah*

*A Mes parents :*

*Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieuses conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-elle, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Quisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de vous.*

*A Mes frères et sœurs Sarah, Nour Elhouda, Aya, Islem et*

*FASSER qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.*

*A mon mari Mohammed Amin, pour ton affection et ton support continuuel, merci...*

*Qu'Allah vous garde et vous procure une bonne santé et une longue vie.*

*A ma grande famille*

*BEKRI et ma*

*Belle famille*

*Maatalah*

*A mes chères amies*

*A tous ceux dont l'oubli du nom n'est pas celui du cœur.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de ce travail.*

---

## *Liste des abréviations*

---

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**HF** : Acide Fluorhydrique

**HOMO** : Orbite moléculaire la plus occupée.

**IRTF** : Infra-Rouge à Transformée de Fourier

**LUMO** : Orbite moléculaire la moins occupée

**LVDT** : Capteur de déplacement à tension linéaire

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**OLED** : (Organic Light-Emitting Diode) Diode Organique Electroluminescente

**PA** : Polyacétyle

**PC** : Polymère Conducteur

**PCE** : Polymère Conducteur Electrique

**PCI** : Polymère Conducteur Ionique

**PCM** : Polymère à Conductivité Mixte

**PEDOT : PSS** : Poly(3,4-ethylenedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate)

**PLED** : (Polymeric Light-Emitting Diode) Diode Electroluminescente Polymérique

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire

$\sigma$  : Liaison sigma

$\pi$  : Liaison pi

$\lambda_G$  : La bande valence

$\lambda_{max}$  : La bande d'absorption maximal

**t** : Le temps

**T** : La température

**nm** : Nanomètre  
**eV** : Electron volt  
**BC** : Bande de conduction  
**BV** : Bande de valence  
**Eg** : Energie de gap  
**PCI** : Polymères conducteurs intrinsèques  
**PVPP** : Polyvinyles de para-phénylène  
**VC** : Voltamétrie Cyclique  
**PAZs** : Polyazométhines  
**PKM s**: Polyketamines  
**PKZs** : Polyketazines  
**PPV**: Polyphénylènevinylène  
**IR**: Infrarouge  
**UV-visible**: Ultraviolet-visible  
**DNH<sub>2</sub>**: Diamine  
**DCHO**: Dialdéhyde  
**Mag-H<sup>+</sup>**: Maghnite-H<sup>+</sup>  
**DMSO** : Le diméthylsulfoxyde  
**DMF** : Le N, N-diméthylformamide  
**HCl** : Le chlorure d'hydrogène  
**DCM** : Le dichlorométhane  
**Thio** : Thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde  
**ORT** : Ortho-Tolidine  
**Téré** : Téréphtaladehyde.  
**PAZ<sub>1</sub>** : le poly( Ortho-tolidine-co- thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde)  
**PAZ<sub>2</sub>** : le poly(Ortho-tolidine-co- Téréphtaladehyde)  
**E.coli** : Echerichia coli  
**S.aureus** : Staphylococcus aureus  
**B.cereus** : Bacillus cereus  
**CMI** : concentration minimale inhibitrice  
**CMB** : concentration minimale bactéricide

---

## *Liste des symboles*

---

**$\lambda_{\text{abs}}$**  : Longueur d'onde d'absorption (nm)

**$\lambda_{\text{em}}$**  : Longueur d'onde démission (nm)

**$\nu$**  : Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )

**$\mathbf{Ch}$**  : Vecteur chiral

**$E_g$**  : Energie de la bande interdite (eV)

**$I$**  : Courant électrique (A)

**$T_c$**  : Température de cristallisation ( $^{\circ}\text{C}$ )

**$v$**  : Vitesse de balayage (V/s)

**$h$**  : constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ ),

**$\nu_0$** : fréquence de la radiation incidente

**$\lambda_0$** : longueur d'onde de la radiation incidente.

**$C$**  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3.108 \text{ m.s}^{-1}$ )

---

## *Liste des figures*

---

**Figure 1. 1 Dopage du polyacétylène par I<sub>2</sub>.**

**Figure 1. 2 Quelques exemples de polymères conjugués.**

**Figure 1. 3 Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs  
(T. Skotheim,, 1997)**

**Figure 1. 4 Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé;  
(b) polymère conjugué dopé: sel conducteur (polymère chargé et le dopant).**

**Figure 1. 5 Dopages p et n électrochimique d'un polymère.**

**Figure 1. 6 Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite (E<sub>g</sub>) pour chacun d'eux.**

**Figure 1. 7 Structure chimique du poly(p-phenylenevinylene) (PPV) et du polyazométhine aromatique le plus simple (PA).**

**Figure 1. 8 Critères définissant une réaction de « Click Chemistry ».**

**Figure 1.9 Les différentes structures de polyimines.**

**Figure 1.10 Exemple de réaction de monomères possédant des groupements imines et équipés d'autres groupes fonctionnels capables de polyréactions (A, Avci, 2015, L, Marin,2006).**

**Figure 1.11 Polyazométhines solubles par l'introduction de liaison souple. (L, Ravikumar, 2012)**

**Figure 1.12 Polyazométhines solubles (L. Hao et al, 2015)**

**Figure 1.13 Polyazométhines (aliphatique-aromatique) soluble. (A. Iwan et al, 2010)**

**Figure 1.14 Principaux mécanismes de résistance aux antibiotiques.**

**Figure 1.15 Comment la bactériorésistance peut atteindre l'homme ? (R, Maruchitch, 2013)**

**Figure 2.1 Structure chimique du L'o-tolidine.**

**Figure 2.2 Structure chimique du thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde.**

**Figure 2.3 La structure chimique de Téréphtalaldehyde .**

**Figure 2.4 Structure chimique du dichlorométhane.**

**Figure 2.5 Protocole de synthèse du PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 2.6 Protocole de synthèse du PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 2.7 Etape de l'immersion dans le bain glacé.**

**Figure 2.8 Etape de filtration et l'élimination du Mag-H<sup>+</sup>.**

**Figure 2.9 PAZ<sub>1</sub> sous forme poudre orange.**

**Figure 2.10 PAZ<sub>2</sub> sous forme poudre jaune.**

**Figure 2.11 Le potentiel anharmonique et niveau d'énergie.**

**Figure 2.12 Les modes d'élongation moléculaire.**

**Figure 2.13 Les modes de déformation moléculaire dans le plan.**

**Figure 2.14 Les modes de déformation moléculaire au plan.**

**Figure 2.15 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (loi de Bragg) (D. Taupin, 1964).**

**Figure 2.16 Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).**

**Figure 2.17 Transition dans le visible.**

**Figure 2.18 Schéma simplifié d'un appareil d'ATG.**

**Figure 2.19 Diagramme d'une analyse thermogravimétrique (ATG).**

**Figure 2.20 Diagrammes des énergies de vibration de la molécule.**

**Figure 2.21 Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.**

**Figure 2.22 L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon dans le MEB.**

**Figure 3.1 Spectre FTIR de Thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde.**

**Figure 3.2 Spectre FTIR d` Ortho-Tolidine.**

**Figure 3.3 Spectre FTIR de Téréphtalaldehyde.**

**Figure 3.4 Spectre FTIR de PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.5 Spectre FTIR de PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.6 Spectre d'absorption UV-Visible de Téréphtalaldéhyde.**

**Figure 3.7 Spectre d'absorption UV-Visible de l'ortho-tolidine.**

**Figure 3.8 Spectre d'absorption UV-Visible de thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde .**

**Figure 3.9 Spectre d'absorption UV-Visible de PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.10 Spectre d'absorption UV-Visible de PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.11 La variation de la bande interdite optique  $E_g$  du PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.12 La variation de la bande interdite optique  $E_g$  du PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.13 Variation de l'indice de réfraction dans le domaine UV du PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.14 Variation de l'indice de réfraction dans le domaine UV du PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.15 Modèle de Wemple et Didomenico pour déterminer l'écart moyen  $E_M$ , l'énergie de dispersion  $E_D$  pour le copolymère PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.16 Modèle de Wemple et Didomenico pour déterminer l'écart moyen  $E_M$ , l'énergie de dispersion  $E_D$  pour le copolymère PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.17 Détermination de la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur ( $\lambda_0$ ) et de la force de la longueur de l'oscillateur ( $S_0$ ) à partir de la variation  $(n^2-1)^{-1}$  pour le copolymère PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.18 Détermination de la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur ( $\lambda_0$ ) et de la force de la longueur de l'oscillateur ( $S_0$ ) à partir de la variation  $(n^2-1)^{-1}$  pour le copolymère PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.19 <sup>1</sup>H-NMR spectre de PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.20 Analyse thermogravimétrique (ATG) pour le PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.21 Analyse thermogravimétrique (ATG) pour le PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.22 Images MEB du PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.23 Image MEB du PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.24 Spectre de diffraction des rayons X du PAZ<sub>1</sub>.**

**Figure 3.25 Spectre de diffraction des rayons X du PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.26 Tests de solubilité des copolymères PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> dans : (a) chloroforme, (b) DMF, (c) acétonitrile, (d) acétone, (e) DMSO, (f) toluène, (g) éthanol.**

**Figure 3.27 Le rendement en % du copolymère PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction de polymérisation.**

**Figure 3.28 Variation du % de rendement du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction de polymérisation.**

**Figure 3.29 Effet de la quantité de Mag-H<sup>+</sup> sur le % de rendement du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub>.**

**Figure 3.30 Variation du % de rendement des PAZs en fonction du rapport molaire.**

**Figure 3.31 Effet du solvant sur la polymérisation.**

**Figure 4.1** La description de la méthode des disques.

**Figure 4.2** La description de la méthode des puits.

**Figure 4.3** Schéma expliquant les étapes de la micro-dilution sur une microplaque.

**Figure 4.4** Les tests témoins des deux solvants sur les trois souches.

**Figure 4.5** L'activité antibactérienne des polymères solubilisé dans le DMSO par la méthode des puits (A : E.coli, B : S.aureus, C : B.cereus).

**Figure 4.6** Antibiogramme des polymères solubilisé dans le Chloroforme par la méthode des puits (A : E.coli, B : S.aureus, C : B.cereus).

**Figure 4.7** Antibiogramme des polymères solubilisé dans le DMSO par la méthode des disques (A : E.coli, B : S.aureus, C : B.cereus).

**Figure 4.8** : Antibiogramme des polymères solubilisé dans le Chloroforme par la méthode des disques (A : E.coli, B : S.aureus, C : B.cereus).

**Figure. 4.9** Les courbes de la CMI de chaque polymère.

**Figure 4.10** Les boîtes de la CMB pour S.aureus et B. cereus.

**Figure 4.11** Le test d'association des disques antibiotiques avec les polymères.

---

## *Liste des tableaux*

---

**Tableau 1.1 Les différentes classes d'antibiotiques.**

**Tableau 2.1 Propriétés physico chimique du L'o-tolidine.**

**Tableau 2.2 Propriétés physico chimique de thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde.**

**Tableau 2.3 Propriétés physico chimique du Téréphtalaldehyde.**

**Tableau 2.4 Propriétés physico chimique du dichlorométhane.**

**Tableau 3.1 Test de solubilité des copolymères synthétisés (0,05 g dans 1 ml).**

**Tableau 3.2 Le rendement en % du copolymère PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction de polymérisation.**

**Tableau 3.3 Variation du % de PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> par l'effet de la température sur la réaction de polymérisation.**

**Tableau 3.4 Effet de la quantité de Mag-H<sup>+</sup> sur le R %.**

**Tableau 3.5 Effet du rapport molaire des monomères sur du rendement %.**

**Tableau 3.6 Effet de solvant sur la réaction de polymérisation.**

**Tableau 4.1 : Les Souches bactériennes testées.**

**Tableau 4.2 La liste des antibiotiques utilisés dans le test d'association.**

**Tableau 4.3 Les diamètres des zones d'inhibition des polymères solubilisés en DMSO.**

**Tableau 4.4 Les diamètres des zones d'inhibition des polymères solubilisés en Chloroforme.**

**Tableau 4.5 Les résultats de la CMI des polymères testés sur la S.aureus et B.cereus.**

**Tableau 4.6 Les résultats du test d'association.**

---

# *I*ntroduction générale

---

Aujourd'hui, la recherche dans le domaine de l'électronique organique se répartit majoritairement selon deux axes : le développement des nouveaux matériaux d'une part et celui des technologies de fabrication d'autre part. La recherche sur les matériaux organiques a pour le but de développer des nouvelles molécules ayant de meilleures propriétés intrinsèques, comme la mobilité électronique ou l'absorption de la lumière.

Cet axe de recherche a aussi pour le but d'améliorer la stabilité de ces matériaux afin d'augmenter la durée de vie des dispositifs finaux. L'axe de recherche sur les technologies de fabrication s'intéresse, quant à lui, à l'optimisation des procédés de dépôt des différentes couches qui composent les dispositifs, afin d'augmenter la résolution des motifs et d'améliorer leur fonctionnement.

Depuis l'émergence des polymères conducteurs, de nombreuses perspectives d'applications font de l'électronique organique un champ de recherche majeur. Bien que l'engouement du secteur de la microélectronique envers ces nouveaux matériaux soit principalement économique, on peut les considérer comme des alternatives aux matériaux classiques pour d'autres raisons. Ils possèdent notamment des propriétés uniques telles qu'une structure flexible et souple et une solubilité accrue, les rendant particulièrement intéressants pour un large éventail d'application et largement utilisés dans les panneaux photovoltaïques, les capteurs de gaz, les panneaux d'affichage ou encore en photocatalyse, médecine et biologique. (W. Tu et al, 2020, X. Gu. et al, 2016, S. Bassaid., 2021)

Bien que les polymères soient aujourd'hui les matériaux les plus utilisés dans le domaine de l'électronique organique, ils possèdent plusieurs inconvénients. Ils sont généralement difficiles à synthétiser, à purifier, et ils présentent des problèmes de reproductibilité. Les réactions hautement sélectives et reproductibles.

Les polymères conducteurs peuvent être obtenus par différentes méthodes de polymérisation: polymérisation électrochimique (J. Roncali, 1992) polymérisation par couplage chimique (type polycondensation) (R. McCullough. 1993 ; A. Hen. 1992 ; S. Guillerez, 1998), ou polymérisation par voie chimique (M. Niemi. 1992 ; T. Yamamoto. 1978, R. Sugimoto. 1986, A. Pajak. et al, 2022). Les polymérisations par voie chimique ont été développées dès 1986 par Sugimoto (R. Sugimoto. 1986). Cette méthode est la plus simple et très utilisée pour la synthèse de polymères conducteurs. Bien que quelques études aient été menées sur les polymères et oligomères azométhines, Kaya et son équipe de recherche ont étudié en profondeur des polymères tels que les poly(azométhine), les poly(azométhine-uréthane), les poly(azométhine ester), les poly(azométhine éther), les poly(phénoxy-imine) et les oligo(azométhine éther) (I. Kaya. et al, 2019)

Ce projet de recherche s'inscrit dans une nouvelle perspective durable quant à la synthèse des nouvelles molécules en utilisant des réactions respectueuses de l'environnement (objectif à court terme), l'élaboration d'un procédé de synthèse respectant le plus possible les principes de la chimie verte (projet à moyen terme) et éventuellement l'utilisation d'éco-matériaux comme catalyseur pour ces dispositifs (projet à long terme).

Nous ferons, sur la base de la bibliographie, le choix de nouveaux polymères semi- conducteurs de famille les polyazométhines par une réaction de condensation dont la synthèse se fera sous des conditions douces respectueuses de l'environnement. Selon les concepts de la « Click Chemistry » (H. Kolb, 2001).

Nous proposons dans le cadre de ce travail un catalyseur naturel la Maghnite échangée. Puis nous sommes intéressés à étudier leurs différentes propriétés structurales et optoélectriques à fin de leurs utilisés dans des applications différentes, donc nous sommes divisés cette thèse en quatre chapitre suivants :

- ✓ Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique en deux parties : la première partie touche les polymères conducteurs et spécifiquement les semi- conducteurs de la classe polyazométhines et ses applications, la deuxième partie repose sur une étude bibliographique de l'antibiorésistance en biologie. Ceci permettant mieux comprendre les concepts théorique de base sur lesquels repose ce travail.
- ✓ Le deuxième chapitre de ce travail est consacré aux protocoles utilisés pour la réalisation des synthèses, ainsi que les différentes méthodes de caractérisations utilisées.
- ✓ Le troisième chapitre sera traite la synthèse du Poly(Ortho-Tolidine-co-Thiophène-2,5-dicarboxaldehyde) obtenu par la copolymérisation de O-Tolidine avec le Thiophène-2,5-dicarboxaldehyde, et Poly(Ortho-Tolidine-co-Téréphtaladehyde) obtenu par la copolymérisation de O-Tolidine avec le Téréphtaladehyde , les deux copolymères catalysés par la Maghnite-H<sup>+</sup>, ainsi que l'étude des différents paramètres de synthèse tels que la quantité de catalyseur, la température, le temps, le rapport molaire et le solvant sur l'évolution du rendement. Ces polymères synthétisés sont caractériser par : UV-visible IR, RMN-H, DRX, MEB et ATG.
- ✓ Dans le quatrième chapitre, Afin d'évaluer l'activité antibactérienne des polymères semi-conducteur, trois bactéries seront choisi : La Staphylococcus Aureus (S. Aureus), l'Escherichia Coli (E. Coli) et la Basillice cereus ( B. cereus). Les résultats de l'activité antimicrobienne du matériau sur les bactéries de gram positif et gram négatif seront discutés.

Nous terminerons cette thèse par une conclusion générale où un bilan des résultats obtenus lors du travail expérimental sera donné.

## Références bibliographique

- A. Pajak<sup>6</sup>, S. Kotowicz, P. Gnida, J. G. Małecki, A. Ciemięga, A. Łuczak, J. Jung et E. Schab-Balcerzak, *Int. J. Molec. Sci.* 23, 8160 (2022).
- M. Niemi, P. Knuuttila, J. E. Osterholm, Korvola, *J. Polymer* 33, (7), 1559-1562, (1992)
- H. Kolb, M. Finn, K. Sharpless, *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021. (2001)
- I. Kaya et F. Yener, *Arab. J. Sci. Eng.* 44, 6339 (2019).
- J. Roncali, *Chem. Rev.* 92, 711-738, (1992).
- R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* 58, 904-912, (1993).
- R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express.* 1, 635, (1986).
- S. Bassaid, C., Benhaoua, M., Taleb, M., Sahli, & A. Dehbi,.. *Physical and Chemical Properties of Composites Based on Polythiophene and Titanium Dioxide Nanoparticles for Photocatalysis. Polymer Science, Series B*, 63(3), 291-303. (2021)
- S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* 93, 123-126, (1998).
- T. A. Hen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10087-10088, (1992).
- T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. soc. Jpn.* 51, (7), 2091-2097, (1975)
- W. Tu, W., Guo, J., Hu, H., He, H., Li, Z., Li,... & Z. Zou,.. *State-of-the-art advancements of crystal facet-exposed photocatalysts beyond TiO<sub>2</sub>: Design and dependent performance for solar energy conversion and environment applications. Materials Today*, 33,75-86. (2020)
- X. Gu, C., Li, S., Yuan, M., Ma, Y., Qiang, & J. Zhu,.. *ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis. Nanotechnology*, 27(40), 402001. (2016)

# *Chapitre I :* Etat de l'art

## 1. Introduction

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des polymères conjugués. Nous nous intéresserons tout d'abord à la structure électronique de ces polymères, ce qui nous amènera à évoquer le phénomène de conjugaison à l'origine des propriétés bien particulières des polymères conjugués. Ensuite, nous nous intéresserons aux domaines d'application de ces derniers et plus précisément le domaine d'opto-électroniques et biologiques.

La deuxième partie de ce chapitre traitera des différents polymères synthétisés. Ceux-ci font partie de la famille des polyazométhines. Nous présenterons alors les polymères synthétisés dérivés du polyazométhine qui viseraient à améliorer les performances des dispositifs.

Enfin, la dernière partie sera consacrée à la présentation à l'antibiorésistance bactériennes et de leurs excellentes propriétés intrinsèques, qui en font d'eux d'excellents candidats dans les dispositifs.

## 2. Propriétés des polymères conducteurs

Ces dernières années, le domaine des polymères, connus depuis longtemps pour être de bons isolants électriques, s'est ouvert avec la découverte d'excellentes propriétés de conductivité dans les polymères. Cette découverte a conduit au développement d'une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs. Ces polymères organiques conducteurs d'électricité constituent une nouvelle classe de matériaux qui ont fait l'objet d'intenses recherches théoriques et expérimentales au cours des dernières décennies, principalement axées sur l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques. La structure de ces polymères est constituée d'une série de liaisons simples et de liaisons doubles.

En revanche, lorsque les polymères sont neutres, sont généralement considérés comme isolants. Dans ce cas, la bande interdite ( $E_g$ ) est trop importante. Cela empêche les électrons de passer facilement de la bande de valence à la bande de conduction. Pour obtenir des polymères conducteurs, il faut créer des défauts électroniques dans le

système conjugué ( $\pi$ ) du polymère. Le dopage redox (oxydation ou réduction) nous permet de créer ces défauts et d'améliorer les propriétés de conduction des polymères. Nous pouvons faire passer le matériau d'un isolant à un conducteur et augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur en faisant varier le niveau de dopage.

L'évolution des polymères conducteurs organiques a été amorcée par la découverte en 1977 du polyacétylène (PA) par le professeur **H, Shirakawa**. Il s'agit d'un polymère organique conjugué synthétisé par la technique de Ziegler-Natta. Le polyacétylène peut être rendu conducteur après exposition à des vapeurs de brome ou d'iode. (H, Shirakawa et al, 1974) Ainsi, des films de polyacétylène argentés devenaient dorés après le passage de vapeurs d'iode et dont la conductivité était plus d'un milliard de fois supérieure à celle du produit de départ. Les études spectroscopiques qui ont suivi cette découverte ont montré sans ambiguïté qu'il s'agissait d'une réaction d'oxydo-réduction. Elle consistait à la transformation des chaînes polymères neutres en polycarbocations avec une insertion simultanée d'un nombre précis d'anions  $\text{Br}_3^-$  ou  $\text{I}_3^-$  entre les chaînes du polymère pour neutraliser la charge positive imposée au polymère (S. Lefrant, et al, 1979). Le polyacétylène montrait alors une conductivité de  $10^5$  S/m, presque équivalente à celle des métaux (Y. Kuwane et al, 1980). Par comparaison, le téflon a une conductivité de  $10^{-16}$  S/m et l'argent  $6.10^7$  S/m. Cette découverte a suscité l'intérêt de la communauté scientifique et ouvert la voie à des matériaux combinant les propriétés typiques des polymères, telles que la facilité de mise en œuvre, la stabilité environnementale, la résistance à la corrosion, les faibles coûts de synthèse et la conductivité des métaux. Cet enthousiasme a conduit à des progrès rapides dans le domaine des polymères conducteurs, qui ont abouti à l'attribution de la plus haute distinction, le prix Nobel de chimie, en 2000 aux professeurs A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid et H. Shirakawa.



Figure 1. 1 Dopage du polyacétylène par  $\text{I}_2$ .

Le polyacétylène étant peu stable, la recherche s'est orientée vers des molécules polycycliques aromatiques dont les plus étudiées sont le thiophène (J. Roncali, 1992 ; R. McCullough, 1998), le pyrrole (D. Curran, 1991) le paraphénylène vinylène (D. Ivory, M. et al, 1979 ; M. Satoh, 1985), l'aniline (D. Giri, 1997 ; B. Zhao, 2000) et le fluorène (M. Leclerc, 2001). Leur conductivité se rapproche de celle des métaux (A.T. Skotheim, 1997) (Figure 1.3). On trouve une littérature abondante depuis les années 80 autour de la polymérisation et de la copolymérisation de ces composés aromatiques et de leurs dérivés.

Parmi les polymères conducteurs, il existe deux grandes familles:

- Les polymères conducteurs extrinsèques;
- Les polymères conducteurs intrinsèques.

Dans les polymères conducteurs extrinsèques, la conduction est obtenue en ajoutant des particules conductrices à un polymère isolant. Ces particules peuvent comprendre du noir de carbone, du platine, de l'argent et de l'aluminium sous diverses formes. Le polymère isolant peut être un thermoplastique, comme le polyéthylène ou le polypropylène, ou un thermodurcissable, comme la résine époxy ou le polyuréthane.

D'autre part, il y a la famille des polymères intrinsèques, qui sont des polymères conducteurs. Parmi les quels, on distingue:

- Les polymères conducteurs électroniques (PCE);
- Les polymères conducteurs ioniques (PCI, ils ne sont pas nécessairement conjugués);
- Les polymères à conductivité mixte (PCM).

Les PCI sont étudiés dans un milieu diélectrique qui solvate et dissocie les paires d'ions dans ces polymères organiques. Le plus souvent ce milieu est un solvant polaire comme l'eau. Ces polymères sont également appelés polymères électrolytiques du fait de leur utilisation dans les batteries.

En ce qui concerne les PCE, leur conduction électrique se fait grâce à une structure électronique délocalisée le long du squelette carboné conjugué. Leur structure conjuguée, grâce à l'alternance de simples et de doubles liaisons ou de simples liaisons et des doublets non-liants permet l'établissement d'un système  $\pi$  délocalisé. Pour autant, la conductivité reste inférieure à 1 S/cm du fait d'une conductivité de type polaronique pour laquelle la mobilité des porteurs majoritaires, électrons ou trous, est généralement faible.

Ces PCE peuvent être répertoriés en plusieurs familles:

- Systèmes polyéniques, comme le polyacétylène;
- Systèmes aromatiques, comme le poly(p-phénylène);
- Systèmes mixtes aromatiques-vinyléniques, comme le poly(p-phénylène-vinylène) ;
- Systèmes hétérocycliques aromatiques, comme le polythiophène, le polypyrrole, le polyfurane ;
- Systèmes avec hétéroatomes dans la chaîne principale, comme la polyaniline.

Dans ce travail, nous avons utilisés le polyazométhane. Nous allons en conséquence nous limiter à décrire les principales caractéristiques des polymères conducteurs électroniques, notamment celles concernant le polyazométhane. Une partie assez importante sera également consacrée à la polymérisation par un catalyseur naturel. La Figure 1.2 regroupe quelques familles de polymères conjugués et leurs structures chimiques.

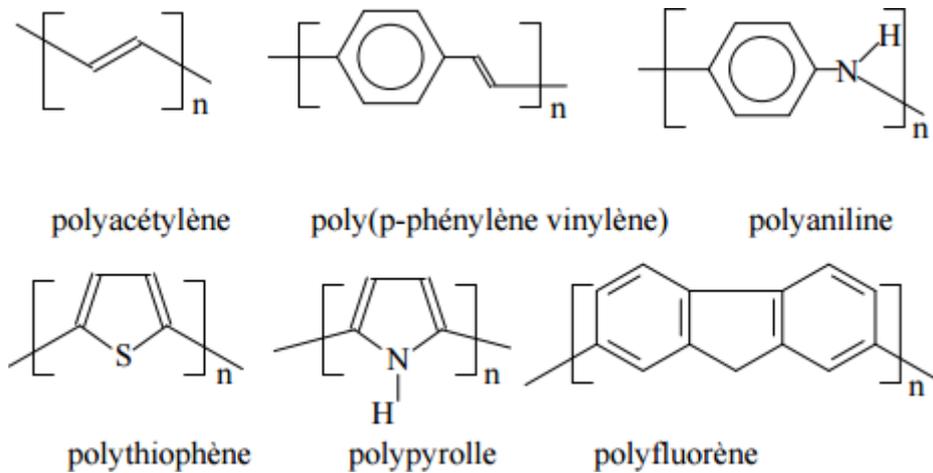


Figure 1. 2 Quelques exemples de polymères conjugués.

Il faut noter que la présence d'une alternance de doubles et de simples liaisons, ainsi que de nombreuses interactions entre les chaînes, entraîne une grande rigidité de ces matériaux, ce qui les rend difficiles à caractériser. De plus, la plupart des polymères conducteurs sont non solubles et infusibles. Cette difficulté, préjudiciable à la mise en œuvre des polymères conducteurs, est partiellement surmontée par l'incorporation de substituants flexibles sur la chaîne principale du polymère, généralement des groupes alkyles, qui favorisent les interactions entre le polymère et le solvant et réduisent les interactions inter-chaînes.

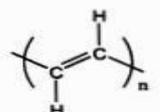
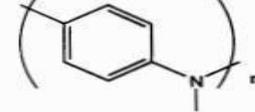
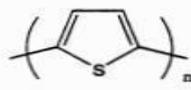
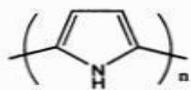
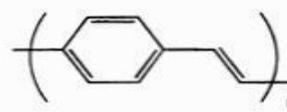
		Conductivité (S/cm)
<i>PA</i>		$10^2-10^4$
<i>PPP</i>		$10^2-10^3$
<i>PANI</i>		$1-10^2$
<i>PT</i>		$10^1-10^3$
<i>PPy</i>		$10^1-10^3$
<i>PPV</i>		$10^2-10^4$

Figure 1. 3 Structure et conductivité électrique de différents polymères conducteurs (T. Skotheim,, 1997)

Beaucoup des chercheurs ont ciblé leur recherche dans le domaine des polymères organiques, c'est parce que ces derniers possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes. Les propriétés des polymères conducteurs sont fortement liées à la structure de leur monomère précurseur et à leurs conditions de polymérisation. Leur grand domaine d'application est varié puisqu'il est possible de changer leurs propriétés électrochimiques, optiques, chimiques et mécaniques en changeant le monomère et/ou en incorporant des dopants dans la matrice du polymère.

### 1.1 Conduction dans les polymères conjugués

Un polymère organique est composé d'atomes de carbone reliés entre eux par des liaisons covalentes. Un atome de carbone possède quatre électrons périphériques situés sur deux types d'orbitales atomiques différentes : orbitales 2s et 2p. Il y a une orbitale 2s et trois orbitales 2p: 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> et 2p<sub>z</sub>. L'orbitale 2s peut s'hybrider avec les trois orbitales 2p pour donner quatre orbitales hybrides sp<sup>3</sup>. Lors de cette hybridation un des deux lobes d'une orbitale sp<sup>3</sup> est beaucoup plus volumineux que l'autre (orbitale

dissymétrique) augmentant ainsi le recouvrement avec une autre orbitale au moment de la formation d'une liaison entre deux atomes de carbone. Il en résulte des liaisons plus fortes en comparaison avec des orbitales s et p non hybridées. Cependant cette hybridation n'est pas la seule possible. Il peut y avoir une hybridation entre l'orbitale 2s du carbone et seulement deux des trois orbitales 2p. Il en résulte trois orbitales hybrides  $sp^2$  et un orbital non hybridé 2p. Les trois orbitales  $sp^2$  se trouvent dans un plan et forment entre elles des angles de  $120^\circ$ , l'orbitale p restante est perpendiculaire à ce plan. Lorsque deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$  se rapprochent, ils peuvent former une liaison  $\sigma$  forte par recouvrement orbitalaire  $sp^2 - sp^2$ . Les électrons mis en jeu dans cette liaison sont des électrons peu mobiles. Les liaisons  $\sigma$  constituent le squelette de la molécule. Parallèlement, les orbitales p non hybridées peuvent se recouvrir latéralement conduisant à ce que l'on appelle une liaison  $\pi$ . L'addition d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  forme une double liaison C = C. Dans une molécule conjuguée, il y a plusieurs atomes adjacents hybridés  $sp^2$ , chacun possédant une orbitale p non hybridée. Chaque orbitale p se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons contenus dans ces orbitales ne peuvent être assignés à un atome particulier: les électrons sont délocalisés, c'est le phénomène de conjugaison.

Cette délocalisation entraîne une stabilisation du point de vue énergétique, c'est à dire un abaissement de l'énergie interne de la molécule (énergie de résonance).

Pour un polymère, le problème est différent. Idéalement, un polymère conjugué pourrait être vu comme une répétition régulière de monomères à électrons  $\pi$ , de manière à obtenir une chaîne sans interruption de la conjugaison : le système à électrons  $\pi$  serait étendu à toute la chaîne. Dans ce cas, les liaisons seraient toutes de la même longueur et on obtiendrait un métal unidimensionnel, comparable aux molécules conjuguées dans lesquelles les électrons  $\pi$  ne peuvent être attribués à un atome de carbone particulier.

Cependant, Peierls a montré qu'une telle structure était instable. La structure stable est une dimérisation des atomes de carbone (ils sont appariés). On obtient une alternance de simples et de doubles liaisons où la double liaison est plus courte que la simple. Cet effet appelé distorsion de Peierls a pour conséquence un dédoublement de la bande d'énergie de la chaîne carbonée. Ainsi au lieu d'avoir une bande d'énergie totalement

remplie dans le cas où il n'y a pas de dimérisation, on a deux bandes, l'une pleine et l'autre vide, séparé par un gap énergétique.

La bande pleine est une orbitale liante ( $\pi$ ) appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), tandis que la bande vide est une orbitale anti-liante ( $\pi^*$ ) appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Les propriétés particulières des polymères conjugués sont dues à cette structure de bande. Le comportement des polymères conjugués peut être comparé dans une certaine mesure à celui des semi-conducteurs inorganiques. L'écart énergétique mentionné ci-dessus se situe généralement entre 1 et 4 eV. (L. Dai, et al, 2001)

Il est donc possible comme dans les semi-conducteurs de fournir une énergie suffisante à un électron de la HOMO pour le faire passer dans la LUMO. La HOMO peut donc être comparé à la bande de valence des semi-conducteurs inorganiques et la LUMO à la bande de conduction. Elles en diffèrent, cependant, par une étendue en énergie des bandes permises beaucoup plus restreinte que dans un semi-conducteur inorganique. Cependant, comme nous allons le voir par la suite, les électrons excités vers la LUMO ne sont pas des électrons libres comme les électrons de la bande de conduction des semi-conducteurs inorganiques. L'évolution d'un polymère conjugué à l'injection de charges est différente de celle des semi-conducteurs inorganiques.

Avant d'introduire la théorie admise pour expliquer le mécanisme de conductivité électrique, nous allons nous intéresser d'abord à la notion de dopage.

## 1.2 Dopage des polymères conducteurs

À l'état neutre, les polymères conjugués ne sont pas conducteurs. Leur conductivité est de l'ordre de  $10^{-12}$  S/m à  $10^{-7}$  S/m. Mais leur conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeur lors de l'oxydation ou de la réduction de la matrice ; ces matériaux deviennent donc de bons conducteurs électriques lorsqu'ils changent d'état d'oxydation. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, ce

phénomène est souvent appelé "dopage". Le dopage p correspond au polymère oxydé, où le transfert d'électrons se fait à partir de la matrice polymère, et le dopage n correspond au polymère réduit. Leur conductivité devient alors très proche de celle des métaux ( $10^5$  S/m pour les polymères ayant la meilleure conductivité). (C. K. Chiang, et al, 1978 ; H. Shirakawa, et al, 1994). Ces polymères sont dits "intrinsèques" par opposition aux polymères conducteurs "extrinsèques" qui sont des matériaux composites contenant des particules conductrices (carbone ou métaux).

Le dopage peut s'effectuer de différentes façons, en particulier chimique ou électrochimique:

➤ Dopage par voie chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le pentafluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères. De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion. (Figure 1.4).

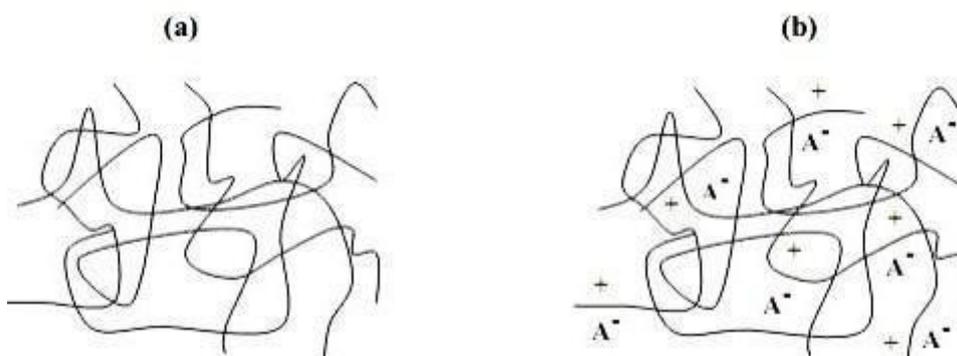


Figure 1. 4 Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé ; (b) polymère conjugué dopé: sel conducteur (polymère chargé et le dopant)

Le dopage chimique est efficace mais difficile à contrôler et peut être appliqué aux systèmes moléculaires et polymériques. Le niveau de dopage introduit dans le matériau n'est pas toujours celui souhaité. Pour obtenir un matériau hautement conducteur, toutes les étapes du processus de fabrication doivent être contrôlées avec précision. Le dopage chimique a été utilisé pour découvrir les polymères conducteurs. Son utilisation dans le trans-poly(acétylène) l'a rendu aussi conducteur que le cuivre (A. J. Heeger, 2001). Comme dans le cas de la polyaniline, le dopage chimique peut également être obtenu par des réactions acide-base. Le degré de dopage est généralement de l'ordre de 10 % à 30 %.

➤ Dopage par voie électrochimique

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le niveau de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode. Le taux de dopage est contrôlé par cette différence de potentiel ainsi que le temps de la réaction à l'équilibre électrochimique.

Le dopage électrochimique est visible en Voltamétrie Cyclique (VC) sous la forme d'un système réversible observable en oxydation ou en réduction et est représenté sur la Figure 1.5.

Il provient de l'accumulation de charges appelées polarons ou bipolarons dans le polymère, qui crée la conductivité du matériau. Sur la Figure 1.5, on distingue trois régions: une zone au centre où le polymère est électro-inactif, c'est-à-dire où aucun processus électrochimique n'a lieu, une zone dans laquelle a lieu le dopage p du polymère et une zone où s'effectue le dopage n.

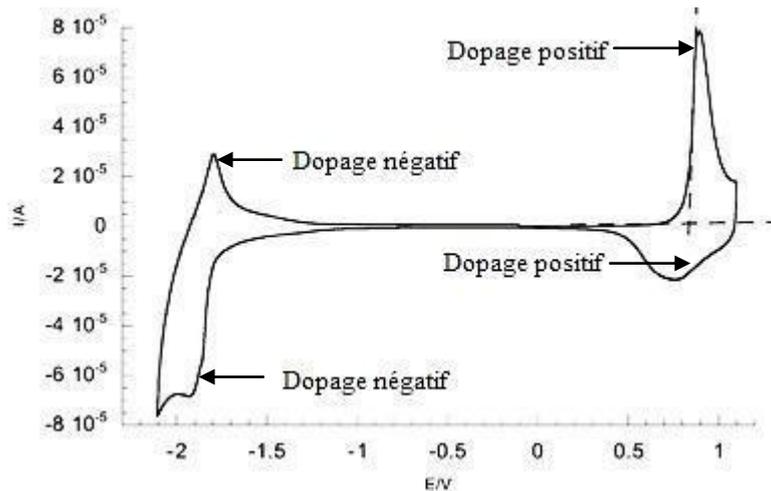


Figure 1. 5 Dopages p et n électrochimique d'un polymère

Dans le cas de la synthèse par voie électrochimique, le taux de dopage  $\delta$  peut être déterminé à partir des charges coulombiques intervenant au cours de l'électrosynthèse. Ces charges coulombiques  $Q_s$  et  $Q_r$  correspondent respectivement à la charge de synthèse et à la charge rédox. ( M. Fabien . 2006)

Ces valeurs sont obtenues par intégration des voltamogrammes. Le taux de dopage est donc défini par l'équation suivante :

$$\delta \approx \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r} \quad (\text{Equation 1.1})$$

Le dopage n'est pas une propriété intrinsèque de tous les polymères organiques électro-actifs. Le type de dopage dans le polymère est déterminé par la nature des porteurs de charge. Le dopage P correspond à la conduction par la mobilité des trous, tandis que le dopage n correspond à la mobilité des électrons dans le polymère. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères organiques conducteurs est réversible, et la réduction du polymère dopé p aboutit au polymère neutre. Comme mentionné ci-dessus, des contre-ions sont introduits dans la matrice polymère au cours du processus de dopage afin de garantir l'électro-neutralité du matériau.

Les deux types de dopages cités précédemment produisent des changements stables dans les polymères. Les conductivités électriques induites sont aussi permanentes tant que les porteurs de charges ne sont pas neutralisés chimiquement ou enlevés par "dédopage".

Il existe également un autre type de dopage qui permet d'augmenter la conductivité des polymères, mais sans échange de charges. Il s'agit du dopage secondaire. Il consiste à introduire des substances inertes pour augmenter la conductivité de systèmes déjà dopés. L'introduction de solvants organiques entraîne diverses modifications dans les systèmes polymères : modification de la conformation de la chaîne, modification de la force des interactions entre le polymère et le contre-ion, ou encore modification de la morphologie. L'ajout d'un dopant secondaire peut améliorer l'empilement des chaînes, ce qui facilite le transfert de charge entre les chaînes de polymère (conductivité inter-chaîne).

Dans les différents "dopages" cités auparavant, la nature du dopant et le taux de dopage pour les polymères conjugués engendrent des transitions isolant-conducteur voire même isolant- métal.

### **2.1.1. Les mécanismes de conductivité électrique**

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie des bandes permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau (voir la Figure 1.6). Rappelons que lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie. Rappelons que dans le cas de la liaison  $\pi$ , l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons est dite liante et forme la bande de valence HOMO alors que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée est dite anti-liante et forme la bande de conduction LUMO. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite  $E_g$ .

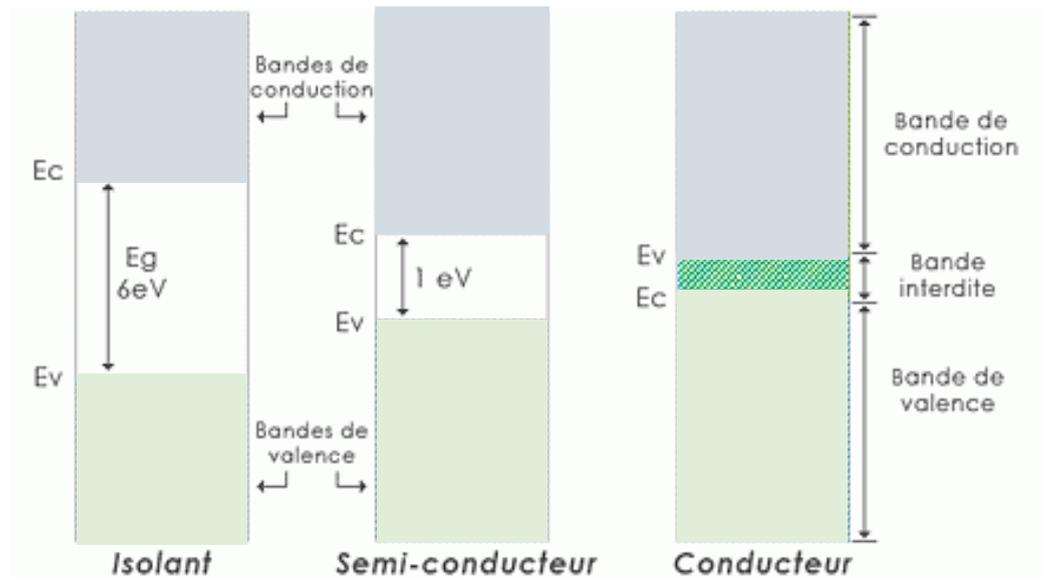


Figure 1. 6 Représentation des bandes de valence et de conduction pour un isolant, un semi-conducteur et un métal ainsi que la bande interdite ( $E_g$ ) pour chacun d'eux.

Selon la théorie des bandes, la conductivité électrique d'un solide dépend de la manière dont la bande de valence et la bande de conduction sont remplies d'électrons. Le facteur qui détermine dans quelle mesure la bande de valence et la bande de conduction sont remplies d'électrons est la largeur de la bande interdite.

Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ( $E_g > 3,0 \text{ eV}$ ), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique.

Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique puisque la bande interdite est étroite ( $0,5 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$ ) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.

Dans un métal, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite ( $E_g = 0$ ). Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique. Bien que la théorie des bandes explique en partie le principe de la conductivité électrique des polymères conducteurs, elle n'en explique pas tous les aspects. Initialement, le modèle de l'injection des charges dans les polymères conjugués a été considéré comme identique à celui établi pour les semi-conducteurs inorganiques.

Injection des électrons dans la LUMO du polymère et injection des trous dans la HOMO, créant des bandes d'énergie non remplies dans lesquelles peuvent se déplacer des porteurs libres. Cependant, cette hypothèse a rapidement été mise en défaut. En effet plusieurs études ont montré que des polymères conjugués présentaient une conductivité associée à des porteurs de charges sans spin (M. Peo et al, 1980 ;S. Ikehata, et al, 1980 ; J. C. Scott, 1983), donc pas à des électrons ou des trous qui eux ont un spin demi-entier. Le phénomène de conductivité dans les polymères conjugués est donc différent de celui des semi-conducteurs inorganiques.

A l'état neutre, les polymères qui possèdent un système de liaisons doubles conjuguées sont des isolants. Pour que ces matériaux deviennent de bons conducteurs électriques, ils doivent d'abord subir un dopage.

Dans un semi-conducteur inorganique, l'excitation se traduit par la création d'un trou dans la bande de valence du matériau. Ce processus n'engendre pas de relaxation ni de distorsion du matériau. Le trou est délocalisé dans toute la structure et le semi-conducteur acquiert un caractère métallique. Les molécules organiques n'ont pas le même comportement. En effet dans une molécule organique, il peut être énergétiquement favorable de localiser la charge créée sur la chaîne et d'avoir autour de la charge une modification locale de la géométrie de la chaîne. Ceci aboutit comme vu précédemment à la création d'états d'énergie dans le gap due au décalage  $\Delta E$  de la HOMO et de la LUMO vers le milieu du gap. Si cette énergie  $\Delta E$  est supérieure à l'énergie nécessaire pour modifier la géométrie du polymère autour de la charge, le processus de localisation est favorable énergétiquement. Cette charge associée à une modification de la structure de la chaîne est appelée "polaron". Un polaron est un ion radicalaire de spin  $\frac{1}{2}$  associé à une modification de la géométrie de la structure et à la présence d'états électroniques localisés dans le gap : états polaroniques.

D'après les calculs de (J.Brédas et al, 1985), la formation de polarons est énergétiquement favorable dans tous les polymères conjugués qu'ils ont étudiés. Il est à noter que dans le cas de la formation de polarons, la bande de valence reste pleine et la bande de conduction reste vide. Il n'y a pas d'apparition d'un caractère métallique dans le polymère puisque l'état à moitié occupé est situé dans le gap.

### 3. Méthodes de synthèse des polymères

#### 3.1. Polymérisation chimique

On peut distinguer deux grands types de synthèse :

- ✓ Synthèse par voie chimique avec un couplage oxydant, par le chlorure de fer  $\text{FeCl}_3$  par exemple; cependant, les polymères obtenus par cette méthode produisent des défauts régiochimiques dans la matrice ;
- ✓ Synthèse par couplage organométallique au palladium Pd type Suzuki ou Stille par exemple.

#### 3.2 Polymérisation électrochimique

L'électropolymérisation peut être réalisée en mode anodique ou cathodique, bien que le premier soit préféré pour la plupart des polymères. Le processus électrochimique produit un film de polymère directement dopé qui adhère à la surface de l'électrode et permet de contrôler son épaisseur et le niveau de dopage par coulométrie.

### 4. Applications des polymères conducteurs

En vertu de leurs excellentes propriétés électriques et électrochimiques, nous retrouvons les polymères conjugués dans un vaste champ d'applications selon leur forme neutre ou dopée. À l'état dopé, ces polymères conjugués trouvent leur application dans des domaines tels que la réalisation d'électrodes pour les batteries, (B. Scrosati, 2000) des dispositifs électrochromes, (H. W. Heuer et al, 2002 ; A. Argun, 2004 ; P. Beaujuge, 2010) ou encore les revêtements antistatiques. (F, Jonas, 1997) Parallèlement au développement des propriétés conductrices des polymères dopés, l'intérêt des propriétés des semi-conducteurs à l'état neutre est lié à leurs applications dans les domaines de l'affichage (diodes électroluminescentes), (A. C., Grimsdale et al, 2009) de l'éclairage basse tension (émission de lumière blanche), (Q. Wang et D. Ma, 2010) de la microélectronique (transistors à effet de champ) (A. Pron et al, 1997) ou la conversion de l'énergie solaire (cellules photovoltaïques), le développement de biocapteurs (K. Faïd, & M. Leclerc, 1998 ; S. Mikkelsen, 1996 ; J. Wang, & M. Jiang, 2000).

Les conducteurs à base de polyazométhine ont suscité l'intérêt dans divers domaines en raison de leurs propriétés uniques. Alors que la recherche dans ce domaine se poursuit, voici quelques applications potentielles :

➤ **Électronique organique**

Intégration dans des dispositifs électroniques organiques, tels que les transistors organiques à effet de champ (OFET) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED), pour une électronique souple et légère.(A. Rayyan et al, 2023 ; L. Weilinet al , 2023)

➤ **Capteurs et détecteurs**

Utilisation dans les capteurs et les détecteurs en raison de leurs changements de conductivité en réponse à des stimuli externes, ce qui les rend appropriés pour des applications dans la surveillance de l'environnement, la détection de gaz ou les biocapteurs.(K. Guan et al, 2023 ; A Kumar et al , 2023)

➤ **Dispositifs de stockage d'énergie**

Incorporation dans les dispositifs de stockage d'énergie, y compris les super condensateurs, où leur conductivité élevée peut contribuer à l'efficacité des cycles de charge et de décharge.(K. Subir et al, 2023)

➤ **Dispositifs photovoltaïques**

Exploration des applications photovoltaïques, avec une utilisation potentielle dans les cellules solaires organiques, en exploitant leur conductivité électrique pour un transport efficace des charges.(B. Pedroso et al, 2020)

➤ **Dispositifs électrochromes**

Application dans les dispositifs électrochromes, où les matériaux changent de couleur en réponse à une tension appliquée, ce qui les rend utiles pour les fenêtres et les écrans intelligents.(Y. Bai et al, 2023)

### ➤ **Revêtements conducteurs**

Utilisation dans les revêtements conducteurs pour divers substrats, fournissant une couche conductrice avec des applications potentielles dans les revêtements antistatiques ou le blindage électromagnétique.(A. Kumar, 2023 ; M. Kohl et al, 2023)

### ➤ **Dispositifs biomédicaux**

Exploration en vue d'une utilisation dans les dispositifs biomédicaux, tels que les bioélectrodes, en raison de leur biocompatibilité et de leur capacité à conduire les signaux électriques. Dans ce domaine, les PC sont des matériaux prometteurs tels que les biocapteurs, les bioactuateurs, les électrodes neurales, les applications cardiovasculaires, les agents d'administration de médicaments, l'ingénierie tissulaire et les applications de cicatrisation. Cependant, en cas de faibles propriétés biocompatibles et mécaniques, ils pourraient être utilisés sous forme de composites ou de mélanges.(O. Sazcı et al, 2023)

### ➤ **Matériaux émettant de la lumière**

Les conducteurs polymères sont utilisés comme matériaux émetteurs de lumière dans diverses applications telles que les diodes électroluminescentes (DEL), les écrans et les dispositifs organiques émetteurs de lumière (OLED). (O. Yuya, 2022 ; D. Banerjee, A. Kumar, 2021).

Dans le cas des LED, l'utilisation de conducteurs polymères permet de régler les propriétés électriques et d'obtenir un rendement quantique élevé. En outre, le mélange de conducteurs polymères avec d'autres matériaux, tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), peut améliorer leur luminescence.(K. Kamtekar, 2022 ; I. Nazul, 2021) Dans les OLED, les conducteurs polymères peuvent être utilisés comme espèces émettrices actives, améliorant ainsi l'efficacité des dispositifs.(K.P. Bhuvana, 2018)

### ➤ **Électronique souple et portable**

Intégration dans des dispositifs électroniques souples et portables, en tirant parti de leur souplesse et de leur conductivité électrique pour des applications dans les textiles intelligents et les capteurs portables. Les hydrogels à base de polymères conducteurs (CPH) sont des candidats prometteurs pour les dispositifs électroniques portables en raison de leur conductivité réglable, de leur flexibilité mécanique et de leur capacité d'autoréparation (Y.

Long et al, 2023). En outre, les conducteurs ioniques organogels (CIO) ont été développés comme une alternative aux hydrogels traditionnels, offrant une grande extensibilité, des propriétés anti-séchage et anti-congélation (X. Guo et al, 2022). En outre, des électrodes de film flexibles et transparentes basées sur des polymères conducteurs, tels que le poly(3,4-éthylène-dioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS), ont été développées avec succès pour des applications de supercondensateurs dans l'électronique portable flexible et transparente.(X. Guan et al, 2021)

### ➤ **Traitement de l'eau**

Applications potentielles dans les technologies de traitement de l'eau, Les matériaux polymères ont été largement étudiés et utilisés pour le traitement de l'eau, en tirant parti de leur conductivité pour le développement de dispositifs électrochimiques de purification de l'eau.(J. Lu et W. Fu, 2020) Les membranes polymères, telles que celles utilisées pour l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la nanofiltration, permettent de filtrer et d'éliminer efficacement les contaminants de l'eau (B. Fromm, 2023). Ces membranes peuvent être confrontées à des problèmes tels que l'encrassement et le colmatage, qui nécessitent un nettoyage continu et des mesures anti-encrassement. En outre, les polymères peuvent être modifiés et utilisés comme conducteurs à des fins de traitement de l'eau, notamment pour la filtration, l'adsorption et la conductivité.(M. Kadhim, 2019)

### ➤ **Matériaux biomédicaux**

Les conducteurs polyazométhine ont montré leur potentiel pour diverses applications biologiques. Ils ont été utilisés dans la conception et la synthèse de polymères conducteurs organiques (PCO) pour une interaction efficace avec les systèmes biologiques, tels que les biocapteurs implantables pour la surveillance des composés thérapeutiques et des schémas de tir des systèmes cellulaires électriquement actifs (R. Alexander et al, 2019). Les copolyazométhines, qui sont des polymères alternativement conjugués, ont été synthétisées et caractérisées pour leurs propriétés structurales et physiques, y compris la conductivité électrique, ce qui en fait des matériaux semi-conducteurs appropriés pour la bioélectronique et les capteurs (Y. S., Patil et al, 2018). Des polyazométhines entièrement aromatiques avec des chaînes latérales flexibles ont également été synthétisées et se sont révélées solubles dans divers solvants organiques, ce qui laisse entrevoir des applications potentielles en chimie bioanalytique et en diagnostic clinique (K. Sup et al, 1989). En outre, les polyazométhines

aromatiques ont été proposées comme modificateurs de membrane dans les piles à combustible à membrane à électrolyte polymère (PEMFC), ce qui a permis d'améliorer les performances et d'augmenter la densité de puissance (F. Teodorescu et al, 2013). Ces résultats mettent en évidence les diverses applications biologiques des conducteurs polyazométhines dans des domaines tels que les biocapteurs, la bioélectronique et les systèmes énergétiques.

De nombreux PCPA différents ont été utilisés par les chirurgiens orthopédiques pour réparer les os et les polymères sont l'un d'entre eux. Les polymères ont été utilisés comme composants clés dans les applications biomédicales et leurs utilisations continuent de se développer surtout dans la réparation osseuse, la chirurgie orthopédique et l'ingénierie tissulaire. Cependant, les exigences des polymères utilisés en chirurgie osseuse et orthopédique.( S. Jadoun et al , 2023)

Ceux-ci permettent la détection d'agents pathogènes ou de métabolites vitaux dans le domaine de la santé, de la biologie, de l'environnement et de l'industrie.

## 5. La Classe des Polyazométhines

Les polyazométhines se sont des polymères conjugués contenant un groupe  $-CH=N-$  dans l'unité structurale. Les polymères faisant partie de cette classe sont appelés polyimines ou poly(bases de Schiff). Ces derniers ont reçu un intérêt croissant durant les dernières années. (A. Avci, 2015 ; L. Hao, et al, 2015 ; A. Iwan, et al, 2015 ; M. Grigoras, 2004 ; A. Iwan, 2008). Cependant, les polyimines ont été réellement considérées après les travaux pionniers D'Alelio et al. Au cours des années 60.( G. F, D' Alelio, , 1968). Les polyimines ont alors été étudiées pour des applications potentielles dans la fabrication d'aéronefs sur la base de leur stabilité thermique. Durant ces dernières années, les scientifiques ont renouvelé leurs intérêts à cette classe de polymères en raison des polyazométhines aromatiques (PA) qui sont iso-électroniques avec le poly(p-phénylènevinylène) (PPV), le premier polymère électroluminescent (Figure 1.7) (J, Burroughes, 1990) . De plus, le remplacement du carbone par de l'azote permet souvent d'augmenter la stabilité thermique de ces polymères (M. Grigoras, 2004). Une grande variété de polyazométhines conjugués a été synthétisée en utilisant différents squelettes aromatiques et leurs propriétés électroniques et optiques ont été étudiées.

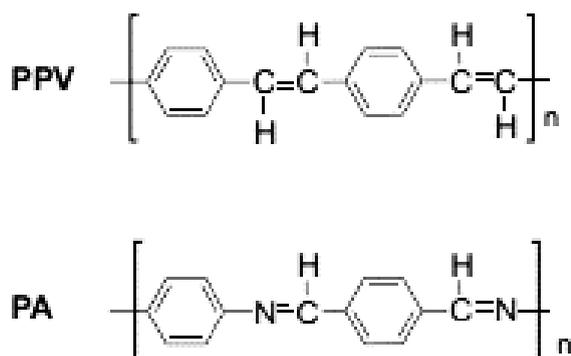


Figure 1. 7 Structure chimique du poly(p-phenylenevinylene) (PPV) et du polyazométhine aromatique le plus simple (PA).

La synthèse de ces polyimines résulte de la polycondensation d'une diamine et d'un dialdéhyde. Cette réaction assure la formation d'azométhine. Elle ne nécessite pas de protocole de synthèse et de purification aussi complexes que ceux utilisés dans le couplage aryle-aryle conventionnel. (L. Sicard, 2013) De plus, l'eau et le seul sous-produit formé. Cette réaction s'inscrit dans le concept de « Click Chemistry ». La recherche de réactions chimiques à la fois modulables et efficaces a longtemps fait partie des priorités de la communauté scientifique.

Forts de cette idée, Sharpless et al. Introduisent en 2001 le concept de la « Click Chemistry », ayant pour objectif de développer une large gamme de blocs sélectifs, modulables et facilement assemblables pour un vaste champ d'applications (H. Kolb, 2001). Selon cette première définition, le concept de la **Click Chemistry** englobe toutes les réactions répondant à une série de critères précis.

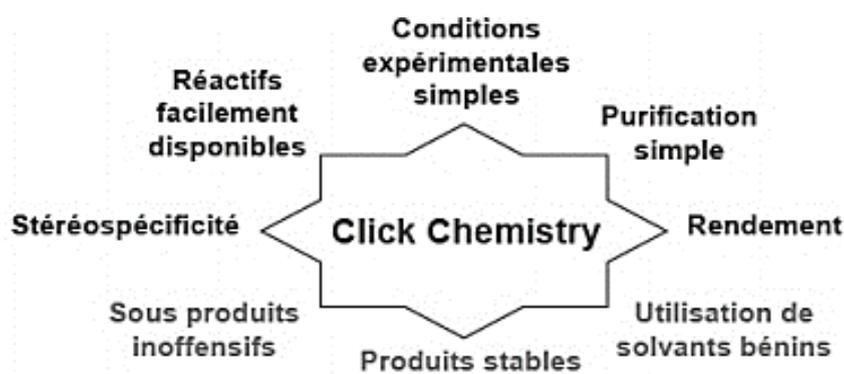


Figure 1. 8 Critères définissant une réaction de «Click Chemistry ».

La réaction de synthèse des polyimines ou les polyazométhines est réalisée par une polycondensation entre les azotes nucléophiles et les composés carbonylés a lieu en deux étapes, qui sont la formation d'un carbinolamine intermédiaire suivie de la déshydratation de ce dernier conduisant à l'imine.( M. Rossi, 1990)

Les polyimines regroupent quatre catégories de polymères qui diffèrent selon le type de diamines utilisées (diamine ou hydrazine) et selon le type de carbonyle utilisé (dialdéhyde ou dicétones). (M, Grigoras, 2004) Les différentes structures de polyimines sont présentées dans la Figure 1.9.

- Polyazométhines (PAZs, Figure 1.9 1a) : polymère résultant de la polycondensation d'une diamine et d'un dialdéhyde.
- Polyazines (PANs, Figure 1.9 1b) : polymère résultant de la polycondensation de l'hydrazine et d'un dialdéhyde.
- Polyketamines (PKMs, Figure 1.9 1c) : polymère résultant de la polycondensation d'une diamine et d'un dicétone.
- Polyketazines (PKZs, Figure 1.9 1d) : polymère résultant de la polycondensation de l'hydrazine et d'un dicétone.

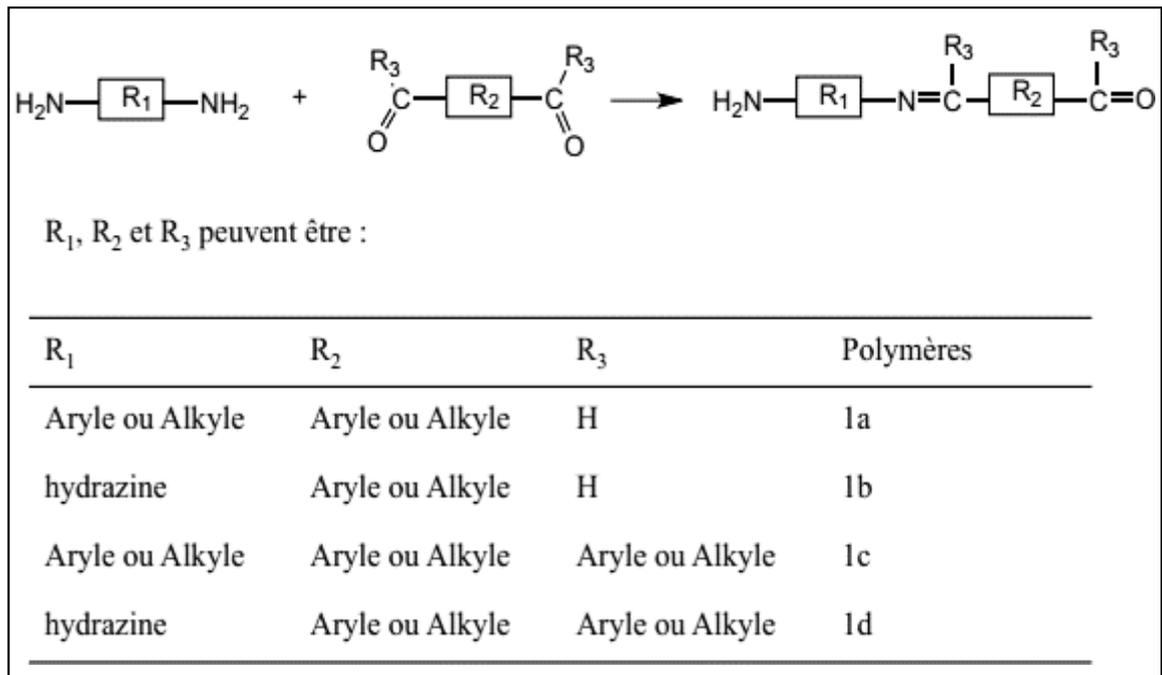


Figure 1.9 Les différentes structures de polyimines.

L'introduction de la structure d'imine dans une chaîne de polymère peut être réalisée de deux façons :

- Soit par la réaction de monomères possédant des groupes fonctionnels conduisant à la formation du groupe imine. Dans ce cas, les groupes réagissant sont un aldéhyde ou une cétone et une amine (Figure 1.9) ;

- Soit par la réaction de monomères contenant des groupes imines (préalablement introduits) et possédant d'autres groupes fonctionnels capables de conduire à une polyréactions (Figure 1.10)

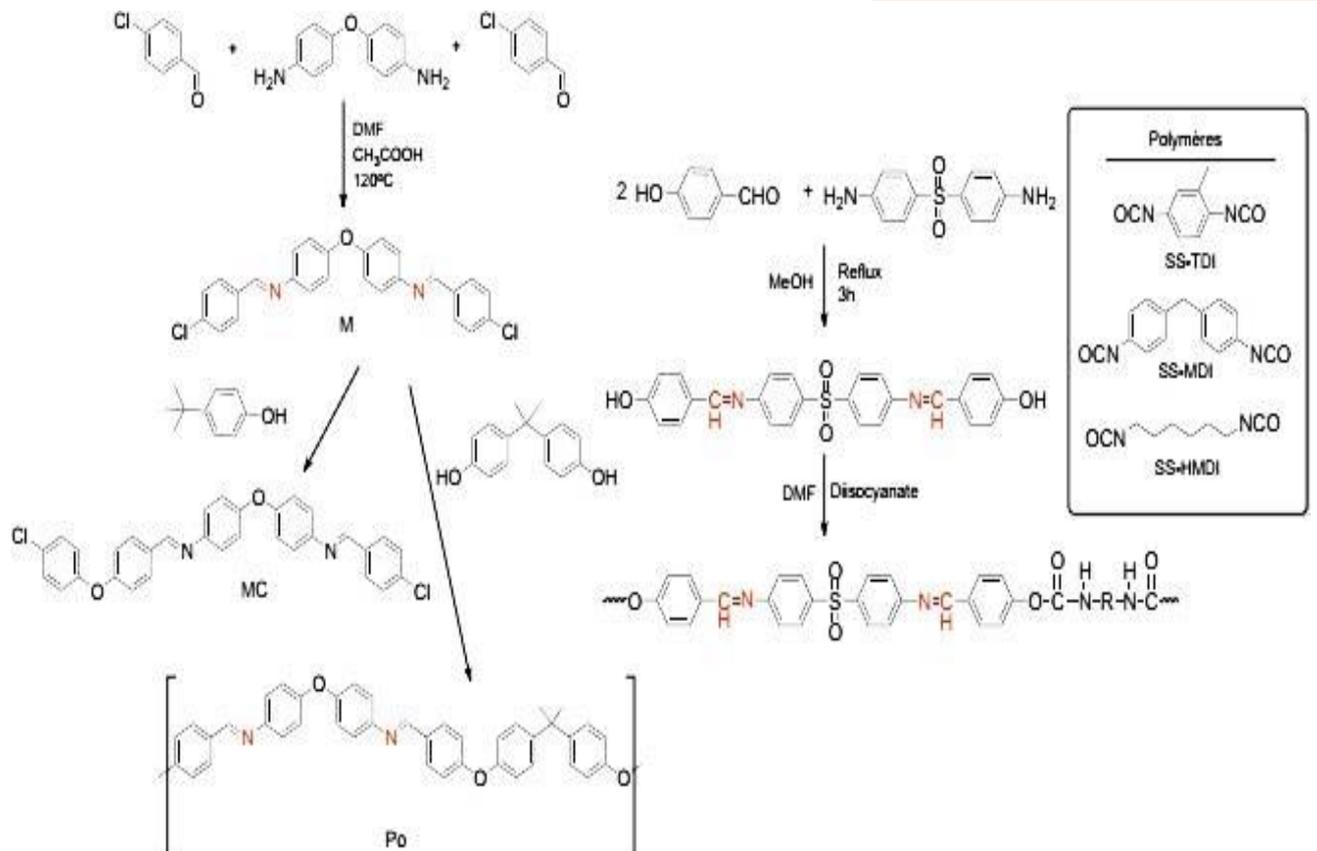


Figure 1.10 Exemple de réaction de monomères possédant des groupements imines et équipés d'autres groupes fonctionnels capables de polyréactions (A, Avci, 2015, L, Marin, 2006)

L'inconvénient majeur des polyazométhines est leur solubilité limitée dans la plupart de solvants organiques en raison de leur structure rigide. (M. Grigoras, 2004) Par conséquent, plusieurs stratégies ont été développées afin de pallier ce problème, dont les deux principales utilisées (A. Iwan, 2008)

- ✓ La modification structurale : fonctionnalisation des polymères ou greffage de groupements hydrophobes.
- ✓ Le dopage, dont l'effet sur la solubilisation vient s'ajouter au rôle principal d'introduire des charges extrinsèques.

## 5.1 Modification structurelle : fonctionnalisation des polymères

Les premières tentatives pour obtenir des polyazométhines solubles ont été basées sur l'introduction de liaisons souples (-O-, -CH<sub>2</sub>-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, etc...) entre les cycles aromatiques, l'introduction de cycles aromatiques encombrants dans la chaîne principale et l'introduction de monomères asymétriques. (M, Grigoras, 2004) Par exemple, Ravikumar et al. (L, Ravikumar, 2012) ont obtenu des polyazométhines solubles en introduisant des liaisons souples (Figure 1.11). Ils ont noté que l'inclusion de groupement thiocarbamide (thiourée) dans la chaîne principale permettait d'augmenter la solubilité de ces polymères, mais diminuait leur stabilité thermique.

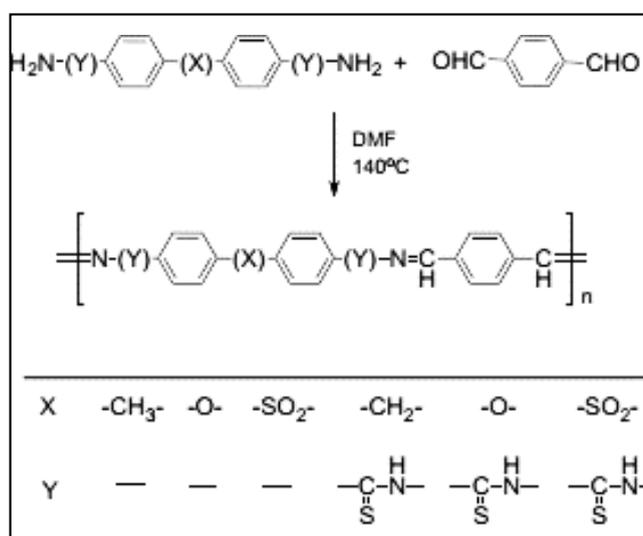


Figure 1.11 Polyazométhines solubles par l'introduction de liaison souple. (L, Ravikumar, 2012)

Des polymères présentant d'excellentes propriétés filmogènes et une bonne solubilité dans divers solvants ont été obtenus par Hao et al. (L. Hao et al, 2015) grâce à l'introduction à la fois de diamines contenant la triphénylamine (cycles aromatiques encombrants) et de structures d'uréthane (liaison souple) (Figure 1.12).

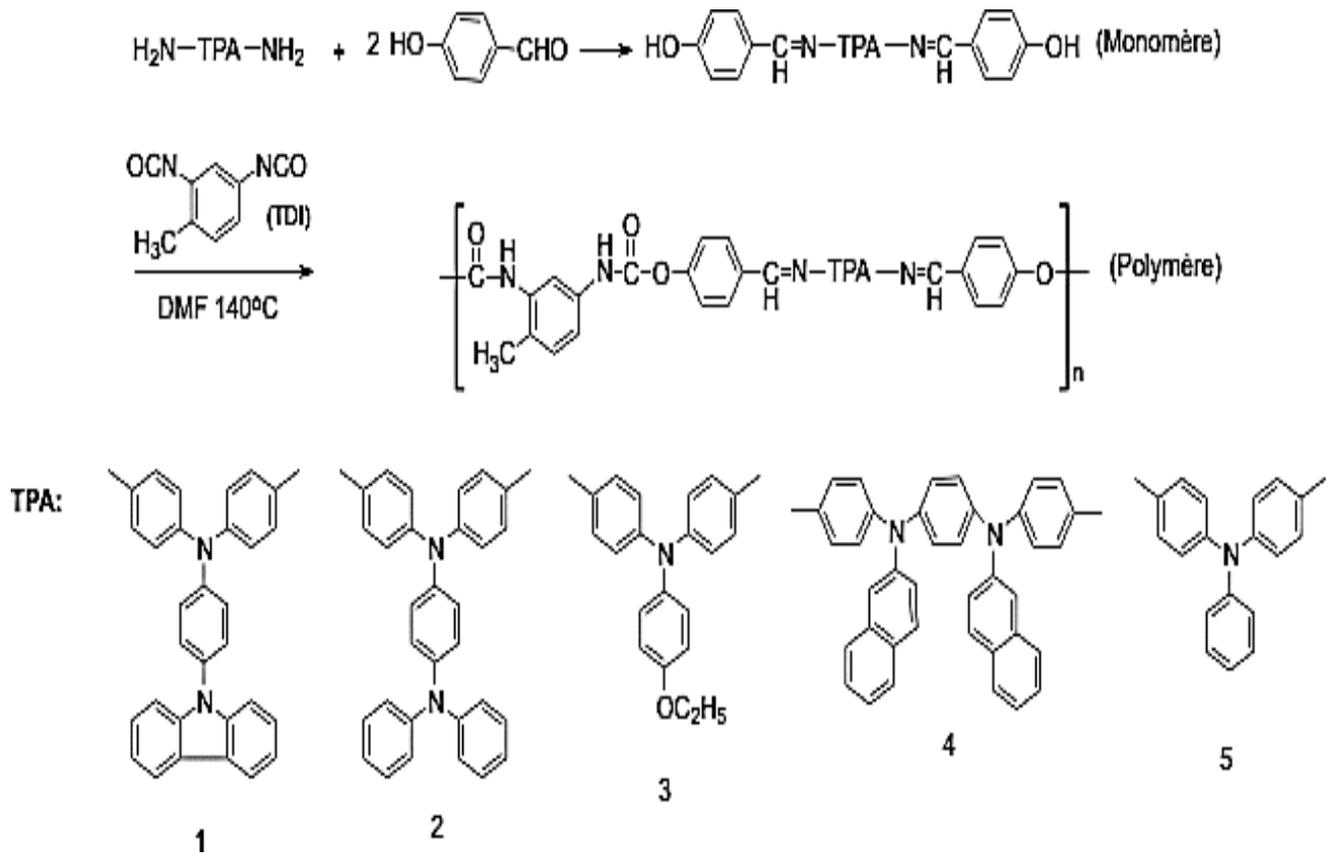


Figure 1.12 Polyazométhines solubles (L, Hao et al, 2015)

L'introduction de chaînes aliphatiques dans la chaîne principale a permis à Iwan et al. (A. Iwan et al, 2010) d'obtenir des polymères montrant une bonne solubilité dans les solvants courants tels que le chloroforme, le dichlorométhane ou le DMAc (Figure 1.13)

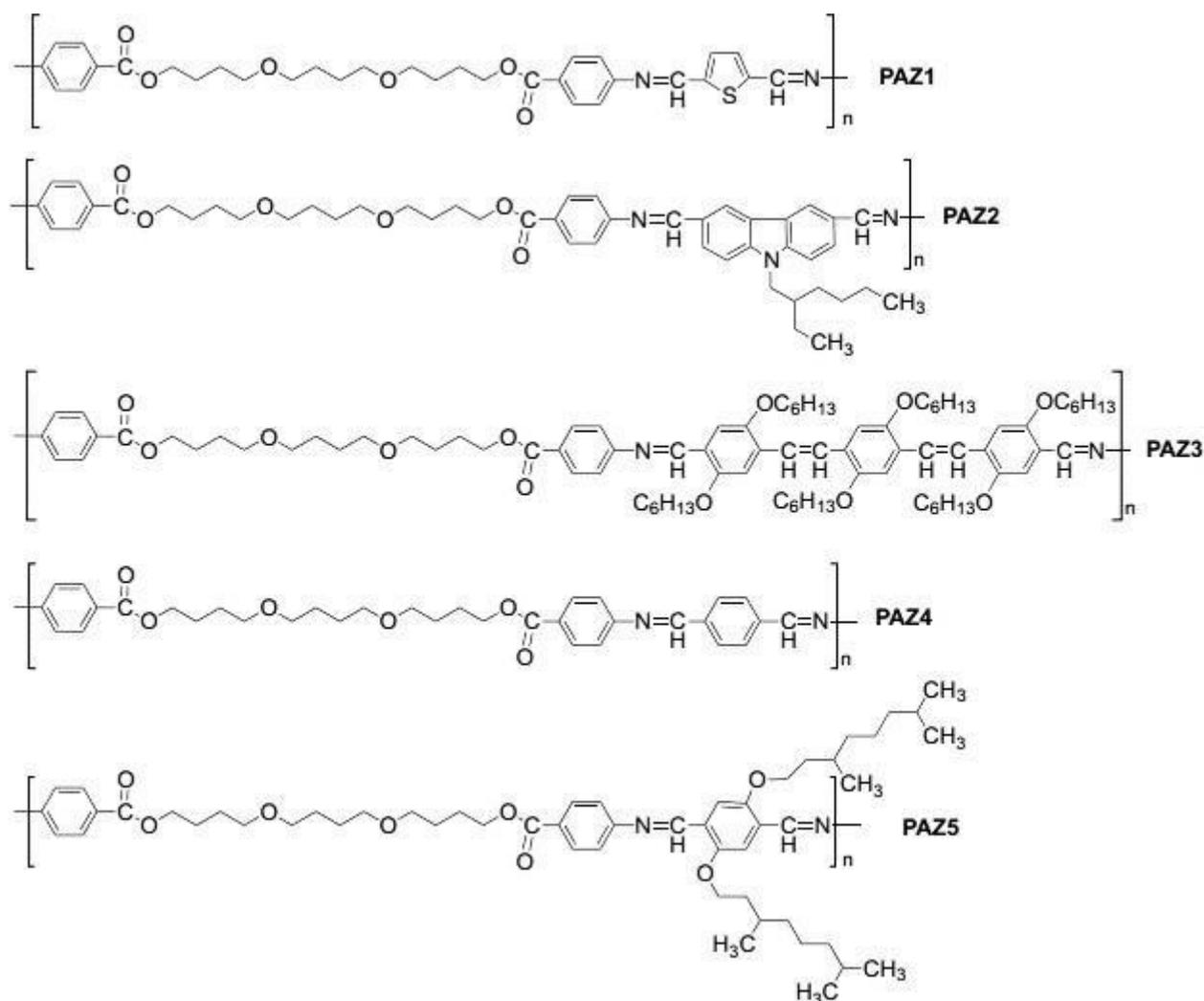


Figure 1.13 Polyazométhines (aliphatique-aromatique) soluble. (A. Iwan et al, 2010)

Une deuxième stratégie consiste à introduire des groupements latéraux susceptibles d'affaiblir les interactions interchaînes, provoquant ainsi une diminution des températures de fusion et de transition vitreuse, ce qui permet d'améliorer la solubilité. (A. Iwan, 2008) Kim et al. (H.C. Kim et al, 2004) ont obtenu des polyazométhines présentant une bonne solubilité dans divers solvants grâce à la présence de groupements latéraux sur les chaînes de polymères. De plus, toutes les polyazométhines présentaient une grande stabilité thermique. Thomas et al. (O. Thomas, et al, 1998) quant à eux ont obtenu une polyazométhine aromatique conjuguée de haut poids moléculaire, soluble, en substituant chaque deuxième cycle phénolique par une chaîne latérale contenant un groupe alkoxy ramifié et un groupe méthoxy.

Ce polymère affiche une très bonne photostabilité, mais présente une faible efficacité de photoluminescence. L'introduction de substituants volumineux, de longues chaînes aliphatiques ou ramifiées comme groupes latéraux et l'incorporation de liaisons souples entre les cycles aromatiques des polyazométhines constituent les principales modifications permettant d'influencer les interactions entre les chaînes de polymères et donc leur solubilité.

- **Le dopage**

En raison de la présence de l'atome d'azote, les propriétés des polyazométhines peuvent être modifiées suite au processus de dopage. La paire d'électrons libres de l'atome d'azote dans le groupe imine est en mesure de présenter des interactions supramoléculaires avec de nombreux électrophiles (par exemple les acides de Lewis et de Bronsted). Les interactions spécifiques entre les chaînes polymériques et les dopants engendrent la formation de supramolécules en forme de peigne, où des chaînes latérales interagissent électrostatiquement avec un milieu hydrophobe environnant créant ainsi une auto-organisation supramoléculaire des polyazométhines. Les interactions entre les chaînes de polymères et les dopants influencent grandement les propriétés électriques, optiques, thermiques, mécaniques, ainsi que la solubilité.

Dans le cas du dopage avec un atome d'hydrogène acide, comme c'est le cas dans divers acides de Bronsted ou de phénols pouvant former des ponts hydrogènes, un transfert de protons se produit entre le dopant et l'imine du polymère formant ainsi une liaison de type anionique et/ou des ponts hydrogènes. (A. Iwan et al, 2004 ; A. Iwan et al, 2009)

Dans la plupart des cas, les dopants utilisés peuvent être des acides sulfoniques organiques, des esters d'acide phosphorique ou sulfophtalique, des phénols substitués, ou des acides minéraux. (M. Alam, 2002; B. Dufour, 2003 ; A. Iwan, 2008) Certains acides organiques bifonctionnels spécifiques présentent des avantages supplémentaires comme dopants, car ils peuvent également agir en tant que plastifiants. (A. Iwan, 2008) Ces dopants influencent non seulement la solubilité des polyimines, mais aussi leurs propriétés mécaniques en particulier, la flexibilité des films. (A. Iwan, 2008)

Grâce à leur remarquable stabilité thermique, leurs propriétés semi-conductrices, optiques

non linéaires, et la capacité de former des chélates, les polyamines sont considérées comme matériaux particulièrement prometteurs dans le domaine de l'électronique et l'optoélectronique.

Dans la partie qui suit, nous nous concentrons de présenter les applications dans lesquelles on retrouve les polyazométhines dans le domaine biologique, puisque cette étude constitue un des objets de travail de cette thèse.

## 6. L'Antibiorésistance

### a. Généralités sur les antibiotiques

Les antibiotiques sont des agents dont la toxicité sélective résulte d'un mode d'action spécifique. Ils agissent à faible dose pour inhiber la croissance des micro-organismes ou pour les détruire. Ils peuvent être produits de manière naturelle par des champignons et des bactéries ou obtenus par synthèse et hémisynthèse.

Nous avons recours à leur utilisation de 2 manières selon leur spectre d'activité, c'est pour cela que l'on oppose les traitements documentés aux traitements dits probabilistes :

- Les traitements probabilistes sont administrés sans avoir une connaissance précise de la bactérie impliquée, ni même de sa sensibilité aux antibiotiques. On utilisera alors les antibiotiques dits à "large spectre", le choix de la molécule est basé sur les microorganismes infectants les plus probables avec un risque minimum d'allergie ou de toxicité.
- Les traitements documentés sont administrés après avoir déterminé la sensibilité des bactéries à l'antibiotique, ce qui sous-entend d'avoir préalablement isolé la bactérie en cause. Ce traitement peut être de première intention ou faire suite au traitement probabiliste une fois les données nécessaires connues (M. Demoré et al., 2012).

## b. Classification des antibiotiques

La classification des antibiotiques est multiple, elle peut se faire selon :

- ❖ La nature chimique :
  - Il existe souvent une structure de base sur laquelle il y a une hémisynthèse définissant ainsi une famille d'antibiotique (Ex :  $\beta$ -lactamines).
  
- ❖ Le site d'action spécifique à chacun :
  - Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne ( $\beta$ -lactamines, glycopeptides, fosfomycine)
  - Inhibition de la synthèse protéique (aminosides, cyclines, phénicolés, acide fusidique, macrolides, oxazolidinones, mupirocine, synergistines).
  - Action sur la synthèse des acides nucléiques (quinolones, nitroimidazolés, rifamycines, sulfamides triméthoprim).
  - Action sur les membranes (polymyxines, daptomycine) (M. Demoré et al., 2012)
  
- ❖ Le spectre antibactérien :
  - Il représente l'ensemble des bactéries sur lesquelles l'antibiotique est actif et permet de prévoir son potentiel ainsi que ses limites.
  - Les antibiotiques à spectre large sont efficaces sur un grand nombre de types d'agents pathogènes. Ainsi, l'antibiotique sera actif sur une grande partie de tous les cocci et tous les bacilles. Ils sont utilisés lorsque la bactérie n'est pas identifiée et que la pathologie peut être due à différents types d'agents pathogènes.
  - Les antibiotiques à spectre étroit sont efficaces sur un nombre limité d'agents infectieux leur permettant de cibler une pathologie en particulier.

## ❖ Les modalités d'action :

- Un effet bactériostatique provoque une inhibition réversible de la croissance de l'organisme cible.
- Un effet bactéricide entraîne la mort de celui-ci (L. Mangin, 2016).

**Tableau 1.1** Les différentes classes d'antibiotiques.

FAMILLE/CLASSE	BACTERICIDE BACTERIOSTATIQUE	CONCENTRATION OU TEMPS DEPENDANT	EFFET INOCULUM	EFFET POST- ANTIBIOTIQUE
Pénicillines	Bactéricide	Temps-dépendant	Oui	Faible ou nul
Céphalosporines		Temps-dépendant	Oui	Faible ou nul
Carbapénèmes		Concentration dépendant	Non	Oui
Monobactames		Temps-dépendant	Oui	Faible ou nul
Glycopeptides	Lentement bactéricide	Temps dépendant	Oui	Non
Polymyxines	Bactéricide	Concentration dépendant	Oui	Non
Fluoroquinolones	Bactéricide	Temps et concentration dépendant	Non	Oui
MLK	Bactériostatique	Temps dépendant	Oui	Non
Synergistines	Bactéricide	Temps dépendant	Oui	Bactériopause
Aminosides	Bactéricide	Concentration dépendant	Non	Oui
Tétracyclines	Bactériostatique	Concentration dépendant	Non	Non

**c. Qu'est-ce que la résistance à un antibiotique ?**

L'antibiorésistance ou résistance aux antibiotiques, est la capacité des bactéries à développer des mécanismes de défense leur permettant d'échapper aux effets de ces médicaments. Au fil du temps, l'utilisation intensive, répétitive et inappropriée d'antibiotiques accélère l'acquisition de mécanismes de résistance par les bactéries.

Ce phénomène peut rendre les antibiotiques inefficaces et exposer les patients au risque de ne plus pouvoir utiliser des antibiotiques efficaces contre ces infections, conduisant à une impasse thérapeutique. Par conséquent, la résistance aux antibiotiques est une menace majeure pour la santé publique.

La résistance aux antibiotiques concerne à la fois la santé humaine, la santé animale et l'environnement, c'est pourquoi les actions de santé publique destinées à lutter contre l'antibiorésistance concourent à la mobilisation de tous les acteurs impliqués selon une approche « Une seule santé »

Pour favoriser le bon usage des antibiotiques et limiter le risque d'antibiorésistance, il est important de pouvoir identifier quels antibiotiques sont particulièrement à l'origine de résistances bactériennes, même si de façon générale, tous peuvent en être responsables.

Au niveau international, plusieurs instances, comme l'Organisation mondiale de la santé (OMS), ont engagé des travaux pour déterminer les antibiotiques considérés comme "critiques" vis-à-vis de l'antibiorésistance. **Agence National de sécurité du médicament et des produits de santé.** (ANSM, 2022)

En cas de résistance à un antibiotique, il existe une probabilité d'échec thérapeutique quels que soient les traitements et la dose d'antibiotique. On parle de résistance croisée quand une bactérie est résistante à deux antibiotiques ou plus d'une même famille ou d'un même sous- groupe par le même mécanisme de résistance. Une bactérie multi-résistante est une bactérie qui a accumulé des résistances naturelles et acquises qui ne la rendent sensible qu'à un petit nombre d'antibiotiques.

Les mécanismes génétiques et biochimiques, responsables de la résistance des bactéries aux antibiotiques, permettent de mieux comprendre l'épidémiologie de la résistance (apparition et diffusion des gènes de résistance et des souches résistantes) et de mieux appréhender les facteurs responsables de la sélection des souches résistantes.

#### **d. Types d'Antibiorésistance**

### 6.4.1 La résistance naturelle

La résistance naturelle d'une bactérie aux antibiotiques est liée à des caractéristiques génétiques et phénotypiques constitutionnelles. Cette résistance est stable avec une transmission verticale. Elle est connue et donc on connaît les antibiotiques qui seront efficaces ou non. Elle contribue à définir le spectre clinique d'un antibiotique. Par exemple, les bacilles à Gram négatif sont naturellement résistants aux antibiotiques hydrophobes ou ayant une masse moléculaire élevée comme la pénicilline G car l'antibiotique ne franchit pas la membrane externe de la paroi. Les mycobactéries sont résistantes aux antibiotiques qui n'ont pas la capacité de traverser leur paroi riche en lipides (*Klebsiella* spp) produit naturellement une bêta-lactamase qui est une enzyme présente dans l'espace périplasmique de la bactérie et conduit à la destruction de l'antibiotique (pénicilline A) avant qu'il ne puisse atteindre sa cible bactérienne. Les bactéries anaérobies sont naturellement résistantes aux aminosides car le passage des aminosides à travers la membrane cytoplasmique nécessite un système de transport actif absent chez elles.

### 6.4.2 La résistance acquise

Il s'agit d'un caractère qui ne concerne que quelques (ou parfois de nombreuses) souches d'une espèce donnée. Si son support est plasmidique, cette résistance peut être perdue mais elle se propage souvent de façon importante, épidémique. La résistance acquise résulte d'une modification du capital génétique de la bactérie, lui permettant de tolérer une concentration d'antibiotique plus élevée que celle qui inhibe les souches sensibles de la même espèce.

La résistance acquise a été observée dès le début de l'antibiothérapie mais sa fréquence était initialement faible. La généralisation de l'utilisation des antibiotiques a conduit à une sélection des souches résistantes. Ce phénomène a atteint une telle ampleur que la seule identification bactérienne ne permet parfois plus de prédire le comportement d'une souche isolée vis-à-vis des antibiotiques, d'où l'intérêt et la nécessité de réaliser des antibiogrammes. Le potentiel génétique d'une bactérie est constitué d'un chromosome et éventuellement de plasmides.

Des gènes sont également portés par des éléments génétiques transposables et par des

intégrons. Une bactérie peut ainsi acquérir une résistance aux antibiotiques par deux grands mécanismes génétiques, une modification de son chromosome (résistance chromosomique) ou l'acquisition de plasmides ou d'éléments transposables ou d'intégrons, ceux-ci définissent une résistance extra-chromosomique. (L. Konatte, 2020)

### 6.4.3 Autres résistances : croisée/associée

La résistance croisée est la conséquence d'un seul mécanisme biochimique et concerne des antibiotiques qui n'appartiennent pas forcément à la même famille, comme par exemple la résistance aux MLS conférée par méthylation de l'ARN 23S. La résistance associée est la conséquence de plusieurs mécanismes biochimiques et concerne des antibiotiques qui appartiennent à des familles différentes.

## 6.5 Les principaux mécanismes de résistances aux antibiotiques

Les modifications génétiques permettent aux bactéries de se défendre contre l'action des antibiotiques en se rendant imperméables à leur pénétration, en produisant des enzymes capables de les inactiver, en modifiant la structure de leurs cibles ou en les expulsant par un mécanisme d'efflux.

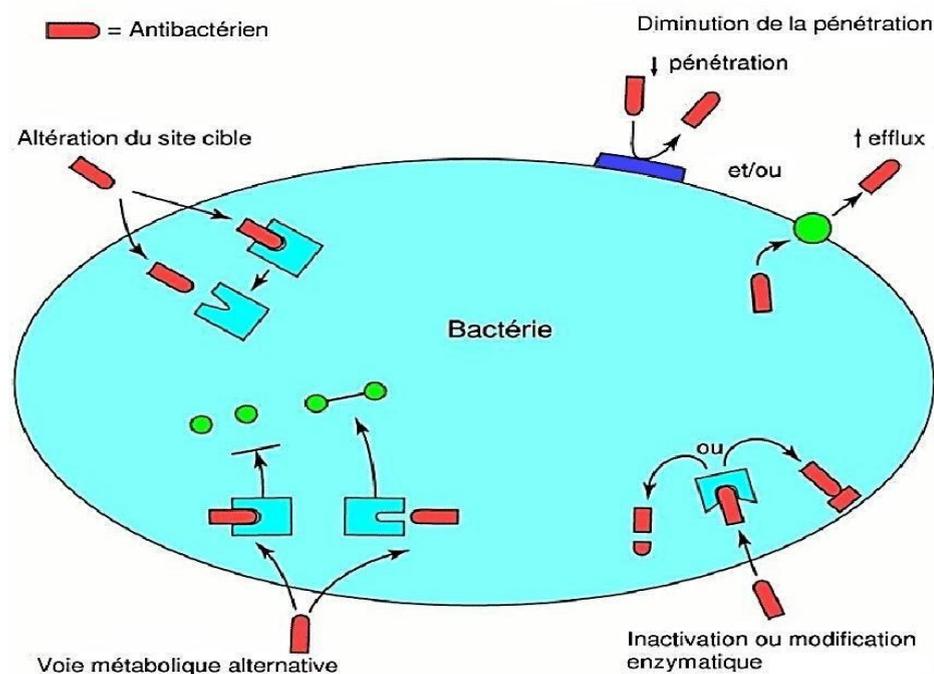


Figure 1.14 Principaux mécanismes de résistance aux antibiotiques.

Les antibiotiques agissent en se liant à des cibles essentielles au sein des bactéries. Ces cibles comprennent généralement des enzymes et des structures clés impliquées dans la synthèse des protéines, des parois cellulaires, des acides nucléiques ou de la membrane cytoplasmique. La liaison spécifique de l'antibiotique inhibe ces cibles, entraînant la mort bactérienne. Cependant, la résistance aux antibiotiques des bactéries peut compliquer l'efficacité de ces médicaments. En fait, trois modes de résistance distincts peuvent survenir:

1. La modification de la cible : la cible de l'antibiotique est modifiée et l'antibiotique ne peut plus s'y fixer.
2. L'inactivation enzymatique : l'antibiotique est modifié par la production d'une enzyme bactérienne et ne reconnaît plus sa cible.
3. L'imperméabilité : c'est la diminution de la pénétration et l'efflux actif par des pompes plus ou moins spécifiques. (M. Lai, 2013)

## 6.6 Causes d'Antibiorésistance

Le 30 avril 2014, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a publié son premier rapport mondial sur la résistance aux antimicrobiens dont la résistance aux antibiotiques qui souligne que « cette grave menace n'est plus une prévision, mais bien une réalité dans chaque région du monde, et que tout un chacun, quels que soient son âge et son pays, peut être touché ».

La pression de sélection des antibiotiques, les traitements inappropriés, le lavage des mains absent ou inefficace, tout comme l'automédication, le défaut de vaccination ou l'utilisation massive en médecine animale contribuent à la propagation des souches résistantes.

### ➤ Consommation

La consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65% entre 2000 et 2015, elle est passée de 21,1 milliards de doses quotidiennes déterminées en 2000 à 34,8 milliards en 2015 dans 76 pays dans le monde.

À cet égard, une étude publiée dans la revue américaine **Proceedings Of The National Academy of Sciences** (PNAS), nous révèle que le niveau de consommation d'antibiotiques a particulièrement augmenté dans les pays à revenu intermédiaire ou faible. L'Algérie a été citée parmi les tops 5 pays dans le monde, à côté de la Tunisie, la Turquie, et la Roumanie où le taux de consommation d'antibiotiques a été le plus élevé en 2015 (S. Mia, 2018).

#### ➤ Usage vétérinaire

Outre les bénéfices évidents pour la santé humaine, l'introduction et l'usage des antibiotiques en médecine vétérinaire ont sans aucun doute, contribué à l'amélioration de la productivité et de la santé animale. D'après l'OMS, plus de 50% des antibiotiques produits à l'échelle mondiale sont destinés à l'usage vétérinaire. Ce mécanisme de transmission, bien moins connu du grand public, peut se faire par différentes voies résumées dans la figure 1.15.

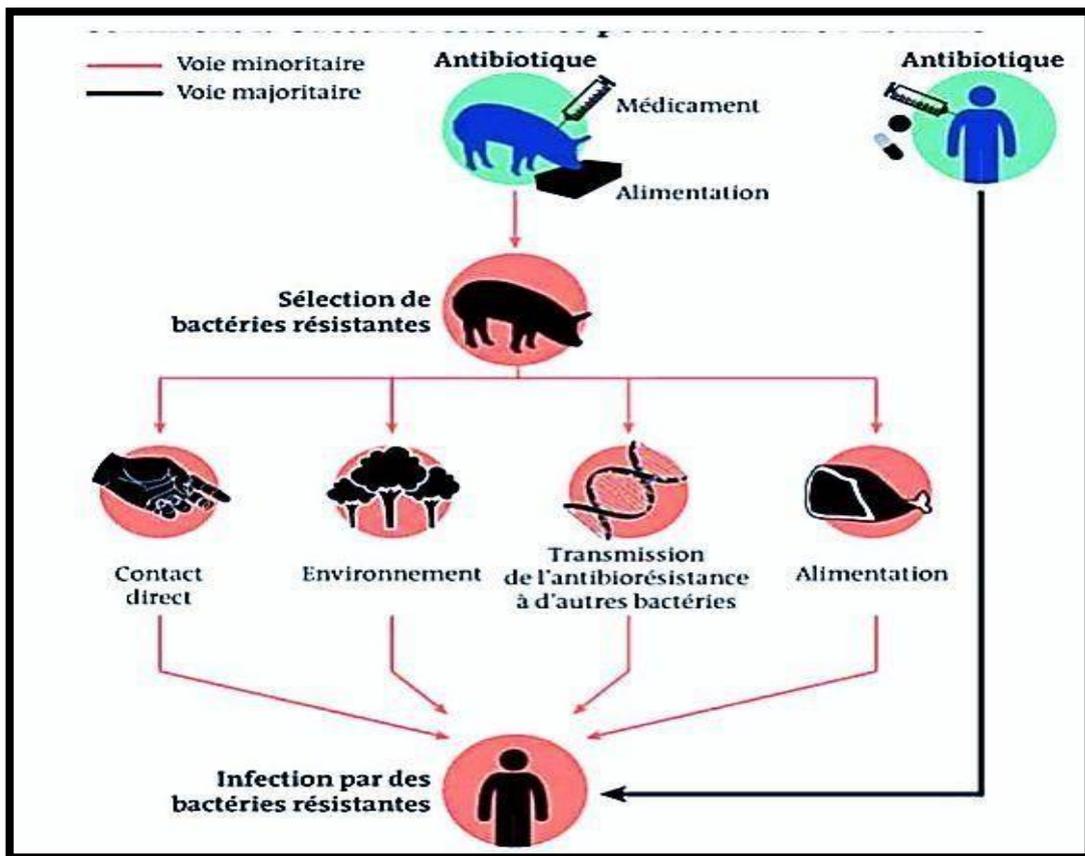


Figure 1.15 Comment la bactériorésistance peut atteindre l'homme ? (R, Maruchitch, 2013)

### ➤ Vaccination

La vaccination est un axe important dans la lutte contre l'antibiorésistance. Elle permet de prévenir des infections aussi bien chez l'Homme que chez l'animal. En effet, qu'elle concerne des bactéries (pneumocoque, *H. influenzae*) ou des virus (grippe, rougeole) pouvant conduire à une surinfection bactérienne, elle permet de réduire l'exposition aux antibiotiques et donc de prévenir l'émergence et la sélection de souches résistantes.

### ➤ Hygiène

La majorité des infections respiratoires se transmettent par les mains, par un contact direct ou indirect avec des objets souillés. Ce vecteur est trop souvent négligé, augmentant le risque de contamination et donc le nombre d'infections. L'hygiène des mains a donc un effet direct sur la résistance bactérienne car un agent pathogène déjà résistant peut être transmis directement entre individus par ce biais.

Mais elle a également un effet indirect sur la résistance bactérienne car plus il y a de transmission entre individus, plus il y a de prescriptions d'antibiotiques injustifiées. Cette consommation trop abondante impacte la flore commensale et donne lieu à des résistances par une pression de sélection de mutants résistants.

### ➤ **Automédication**

En quelques années, nos modes de vie ont considérablement été bousculés. Nombreux sont les patients qui ne prennent plus le temps d'aller consulter le médecin et se soignent par eux-mêmes. De nombreuses maladies hivernales provoquent des symptômes similaires, mais elles ne nécessitent pas forcément le même traitement. Il est donc tentant de vouloir utiliser le même antibiotique que pour une infection précédente si la symptomatologie est identique ou si elle persiste dans le temps.

En effet, l'antibiotique n'est souvent pas adapté, les posologies ne sont pas respectées et la durée souvent raccourcie faute d'une quantité suffisante. Ainsi, seules quelques bactéries pathogènes sont tuées mais la plupart persiste et acquiert de nouvelles résistances contre l'antibiotique utilisé.

## **7. Impact de l'Antibiorésistance**

Une fois qu'une maladie est devenue résistante aux antibiotiques de première intention, l'utilisation de médicaments plus coûteux devient nécessaire. Tragiquement, cela conduit souvent à de longues périodes de maladie et de traitement, nécessitant parfois une hospitalisation, qui ajoutent à la pression financière sur les familles et la société. Les conséquences de la résistance aux antibiotiques vont bien au-delà des seuls coûts financiers ; les progrès réalisés en médecine, rendant les procédures telles que les greffes d'organes, la chimiothérapie et même les césariennes plus périlleuses en l'absence d'antibiotiques fiables pour prévenir et traiter les infections. (A, Belmimoun , 2015)

## Références Bibliographiques

- A.S. Dhoot & N.C. Greenham . Triplet Formation In Polyfluorene Devices. *Adv. Mater.* 14, 1834–1837 (2002).
- A. Avcı,; K. Temizkan; I. Kaya, Fluorescence, thermal and electrochemical properties of poly(azomethine-urethane)s containing sulfone group. *Polymer Bulletin*, 1-19. (2015)
- A. Iwan, ; D. Sek, Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light- emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science*, 33, 289-345. ( 2008)
- A. Iwan, A.; H. Janeczek; B. Kaczmarczyk, ;J. Jurusik; Z. Mazurak, ;D. Sek, ; P. Rannou, J. Bonnet,; A. Pron, Supramolecular associations of poly(ketanyl)s with sulfonic acid derivatives of benzenetricarboxamide via Brönsted acid–base interactions: Preparation, spectroscopic morphological and thermal investigations. *Synthetic Metals*, 159, 282-291. (2009)
- A. Iwan.; B. Boharewicz,; I. Tazbir, M. Filapek, Enhanced power conversion efficiency in bulk heterojunction solar cell based on new polyazomethine with vinylene moieties and [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester by adding 10-camphorsulfonic acid. *Electrochimica Acta*, 159, 81-92. (2015)
- A. Iwan.; M. Palewicz; A. Sikora; J. Chmielowiec, ;A. Hreniak; G. Pasciak; P. Bilski, Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications. *Synthetic Metals*, 160, 1856-1867. (2010)
- A. J , Heeger,. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials†. *J. Phys. Chem. B* 105, 8475–8491 (2001).
- A. Kambili & A.B Walker . Transport properties of highly aligned polymer light- emitting diodes. *Phys. Rev. B* 63, 012201 (2000).
- A. Kumar, V. Rajeev, G. Ajay, V. Tanuj, Kumar. "A review of Composite Conducting Polymer-based Sensors for detection of industrial waste gases." *Sensors and actuators reports*, (2023). doi: 10.1016/j.snr.2023.100143
- A. Kumar. "Role of conducting polymers in corrosion protection." *World Journal Of Advanced Research and Reviews*, (2023). doi: 10.30574/wjarr.2023.17.2.0238
- A. Rayyan, S. Shahid, A. Qazi, M. Saqib., Mahesh, Y., Chougale., Jungmin, Kim., Swapnil, R., Patil., Muhammad, Noman., Hwan, Kyu, Kim., Jin, Su, Bae. "Organic semiconductor polymers: A carbazole-based novel tribopositive polymer for energy harvesting with high temperature stability."

- Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability, (2023). doi: 10.1039/d3ta01224g
- B, Zhao, K. G. Neoh, E. T. Kang, & K. L, Tan. Concurrent N-Alkylation and Doping of Polyaniline by Alkyl Halides. *Chem. Mater.* 12, 1800–1806 (2000).
  - B. Dufour; P. Rannou, ; D. Djurado, ; M. Zagorska, ; I. Kulszewicz-Bajer, ; A. Pron, , The role of chain and dopant engineering in the preparation of processible conducting polymers with desired properties. *Synthetic Metals* (2003), 135–136
  - B. Fromm. "Polymeric Membranes for Water Treatment." (2023). doi: 10.1007/978-981-19-9176-9\_1
  - B. Pedroso, S. Santos., Arthur, de, Castro, Ribeiro., Jose, Geraldo, de, Melo, Furtado., Maria, de, Fátima, Vieira, Marques. "Synthesis and Characterization of Conductive Terpolymer for Solar Cell Application." *Journal of Aerospace Technology and Management*, (2020). doi: 10.5028/JATM.ETMQ.07
  - C. K, Chiang et al, Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *J. Chem. Phys.* 69, 5098–5104 (1978).
  - D, Curran, J, Grimshaw & S. D, Perera. Poly(pyrrole) as a support for electrocatalytic materials. *Chem. Soc. Rev.* 20, 391–404 (1991).
  - D, Giri, K, Kundu, D, Majumdar, & S.P Bhattacharyya . Possibility of polaronic structure in polyaniline lattice: A semiempirical quantum chemical approach. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 417, 175–185 (1997).
  - D. Banerjee., A., Kumar, Kar. "Photophysics behind luminescence phenomenon in conducting conjugate polymer blends for application as an emissive layer in PLEDs." *Journal of Applied Physics*, (2021). doi: 10.1063/5.0029037
  - D. M, Ivory et al. Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene). *J.Chem. Phys.* 71, 1506–1507 (1979).
  - F, Miomandre & P, Audebert. in *Conjugated Polymers* CRC Press,. At <<http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420043594.ch18>>.(2006)
  - F. Teodorescu., C. Lete., M. Marin., Co. Munteanu., N. Totir., I. Murgulescu. "A Novel Glucose Biosensor based on Poly(azulene-co-3-thiophene acetic acid) Conducting Films." (2013).
  - G. K, Chandler & D, Pletcher. The electrode position of metals onto polypyrrole films from aqueous solution. . Joelle Rault-Bertholet. *J. Appl. Electrochem.* 16, 62–68 (1986)

- G. Schiavon, G. Zotti & G. Bontempelli, An electroactive nickel containing polymeric film obtained by electrochemical reduction of an aryl-nickel derivative. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 161, 323–335 (1984).
- G. Zotti, & G. Schiavon, Poly(2,5-thienylene)-coated electrodes formed by electroreduction of a nickel adduct with 2,5-dibromothiophene. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 163, 385–388 (1984).
- G.F. D' Alelio; T. Kurosaki,; T. Ostdick, , Polymeric Schiff Bases. IX. The Syntheses of Polymeric Schiff Bases from Acetals and Amine Compounds. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 2, 285-333. (1968)
- H, Shirakawa & S, Ikeda. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 12, 11–20 (1974).
- H, Shirakawa, Y.X, Zhang, T, Okuda, K , Sakamaki,. & K, Akagi. Various factors affecting the synthesis of highly conducting polyacetylene. *Synth. Met.* 65, 93–101 (1994).
- H. Yang et al. Effect of mesoscale crystalline structure on the field-effect mobility of regioregular poly(3-hexyl thiophene) in thin-film transistors. *Adv. Funct. Mater.* 15, 671–676 (2005).
- H.-C. Kim,; J.-S. Kim,; K.-S. Kim,; H.-K. Park,; S. Baek,; M. Ree, , Synthesis and characterization of new, soluble polyazomethines bearing fluorene and carbazole units in the backbone and solubility-improving moieties in the side group. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 825-834. ( 2004)
- H.C. Kolb,; M.G. Finn; K.B. Sharpless, , Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021. (2001)
- H.E. Katz, L. Torsi & A. Dodabalapur Synthesis, Material Properties, and Transistor Performance of Highly Pure Thiophene Oligomers. *Chem. Mater.* 7, 2235–2237 (1995).
- J, Roncali. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chem. Rev.* 92, 711–738 (1992).
- J. C, Scott, P, Pfluger, M.T, Krounbi & G.B, Street, Electron-spin-resonance studies of pyrrole polymers: Evidence for bipolarons. *Phys. Rev. B* 28, 2140–2145 (1983).
- J. H. Burroughes et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 347, 539–541 (1990).

- J. L , Bredas & G. B ,Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 18, 309–315 (1985).
- J. Lu., W. Fu. "Conductive polymer grafted reusable 3d platform for water restoration." , (2020).
- J. Rault-Berthelot, M.A. Orliac, & J. Simonet. The polyfluorenes: a family of versatile electroactive polymers—III. Poly(9,9-dimethylfluorene) as an electrode modifier in the study of some systems known to be reversible on platinum. *Electrochimica Acta* 33, 811–823 (1988).
- J. S .Wilson et al. Spin-dependent exciton formation in  $\pi$ -conjugated compounds. *Nature* 413, 828–831 (2001).
- J. Wang & M. Jiang, Toward Genoelectronics: Nucleic Acid Doped Conducting Polymers. *Langmuir* 16, 2269–2274 (2000).
- J.H. Burroughes; D.D.C. Bradley; A.R. Brown; R.N. Marks; K. Mackay; R.H. Friend, P.L. Burns.; A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541. (1990)
- J.L. Bredas, & G.B. Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 18, 309–315 .(1985)
- J.P. Curtet, D. Djurado, M. Bée, C. Michot & M. Armand, Structure of new mixed conducting alternate copolymers. *Synth. Met.* 102, 1412–1413 (1999).
- K. Faïd, & M. Leclerc, Responsive Supramolecular Polythiophene Assemblies. *J. Am.Chem. Soc.* 120, 5274–5278 (1998).
- K. Guan., Z. Zhang., Q. Zhang., P. Ling., F. Gao. "Rational design of semiconducting polymer poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(6-{4-ethyl-piperazin-1-yl}-2-phenyl benzo{de}isoquinoline-1,3-dione)] for highly selective photoelectrochemical assay of p-phenylenediamine." *Journal of electroanalytical chemistry*,(2023). doi: 10.1016/j.jelechem.2023.117364
- K. Kamtekar., I. Nazrul. Light-emitting polymer. *WIPO PCT*, 001663,(2021).
- K. Subir, P. Dhananjaya, P. Sunita, M. Sabyashachi, M. Sungjune, Park. "Energy Storage Application of Conducting Polymers Featuring Dual Acceptors: Exploring Conjugation and Flexible Chain Length Effects.." *Small*, (2023). doi: 10.1002/sml.202300689
- K. Sup, L. Jong, C. Won., J. Chul-Jung. "Synthesis and characterization of processable conducting polyazomethines." *Macromolecular Chemistry and Physics*, (1989). doi: 10.1002/MACP.1989.021900706

- K., P., Bhuvana., R., Joseph, Bensingh., M., Abdul, Kader., Sagar, Kumar, Nayak. "Polymer Light Emitting Diodes: Materials, Technology and Device." *Polymer-plastics Technology and Engineering*, undefined (2018). doi: 10.1080/03602559.2017.1422269
- L, Dai, B, Winkler, L, Dong, L. Tong, & A. W. H , Mau,. *Conjugated Polymers for Light-Emitting Applications*. *Adv. Mater.* 13, 915–925 (2001).
- L. Akcelrud, *Electroluminescent polymers*. *Prog. Polym. Sci.* 28, 875–962 (2003).
- L. Hao,; W. Wang.; Y. Sun; H. Niu., *Synthesis and electrochromic properties of novel poly(urethane–azomethine)s containing triphenylamine units*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 742, 74-83. (2015)
- L. Hao; W. Wang; Y. Sun ; H. Niu, *Synthesis and electrochromic properties of novel poly(urethane–azomethine)s containing triphenylamine units*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 742, 74-83. (2015)
- L. Manguin ; *Antibiotiques et résistances : enquête sur les connaissances et les comportements du grand public ; thèse de doctorat en pharmacie, université de Lorraine, (2016) ; PP3*
- L. Marin.; V. Cozan, ; M. Bruma,; V. Grigoras, *Synthesis and thermal behaviour of new poly(azomethine-ether)*. *European Polymer Journal* 42, 1173- 1182. (2006)
- L. Ravikumar; I. Pradeep, ; T. Thangaiyan, ; R. Mohan, ; J. Balachandran, ., *Synthesis, Characterization, and Conducting Properties of Poly(thiourea azomethines)*. *International Journal of Polymeric Materials*, 61, 288-299. ( 2012)
- L. Sicard, ; D. Navarathne,; T. Skalski,; W.G. Skene, *On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and its Application in Electrochromic Devices*. *Advanced Functional Materials*, 23, 3549-3559. (2013)
- M, Kadhim., A. Oila., S. Bull. "PolyHIPEs for Water Treatment." (2019). doi: 10.1088/1742-6596/1294/5/052072
- M, Leclerc. *Polyfluorenes: Twenty years of progress*. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 39, 2867–2873 (2001).
- M, Satoh, M, Tabata, K. Kaneto, & K , Yoshino. *A highly conducting poly (p- Phenylene) film*. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 195, 203–206 (1985).
- M. A. Bader, H.-M. K. *Polymer-based waveguides and optical switching*. *Opt. Mater.* 9, 334–341 (1998).
- M. D. Levi, , C. Lopez, , Vieil, E. & Vorotyntsev, M. A. *Influence of ionic size on the mechanism of*

- electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta* 42, 757–769 (1997).
- M. Grigoras; C.O. Catanescu, Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44, 131-173. (2004)
  - M. Kohl., A. Kalendová, P. Deshpande., Eva, Schmidová. "Effects of conductive polymers (type and concentration) in coatings with zinc particles of different shapes." *Journal of Coatings Technology and Research*, (2019). doi: 10.1007/S11998-018-00169-Z
  - M. Redecker , D. D. C , Bradley, M. Inbasekaran & E. P. Woo. Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene. *Appl.Phys.Lett.* 74, 1400–1402 (1999).
  - M. Redecker , D. D. C , Bradley, M. Inbasekaran & E. P. Woo. Nondispersive holetransport in an electroluminescent polyfluorene. *Appl. Phys. Lett.* 73, 1565–1567 (1998).
  - M. Rossi,; A.S. Stachissini.; L. Do Amaral, L., Secondary .alpha.-deuterium isotope effects in the formation of imines. *The Journal of Organic Chemistry* (1990), 55, 1300-1303.
  - M. Wohlgenannt, K.Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha & Z, V. Vardeny. Formationcross-sections of singlet and triplet excitons in  $\pi$ -conjugated polymers. *Nature* 409, 494– 497 (2001).
  - M. Yan, L. J. Rothberg, Papadimitrakopoulos, F., Galvin, M. E. & Miller, T. M. DefectQuenching of Conjugated Polymer Luminescence. *Phys. Rev. Lett.* 73, 744–747 (1994).
  - M., Peo et al. Apparent absence of Pauli paramagnetism in metallicpolyparaphenylene.*Solid State Commun.* 35, 119–122 (1980).
  - M.M Alam, ; S.A. Jenekhe, Conducting Ladder Polymers: Insulator-to-Metal Transition andEvolution of Electronic Structure upon Protonation by Poly(styrenesulfonic Acid). *The Journal of Physical Chemistry B* (2002), 106, 11172- 11177.
  - O. Hilt, J,A. Reedijk, H,C,F. Martens, H,B. Brom & M,A,J. Michels. Dopant Effect on the Charge Transport in Conjugated Polymers. *Phys. Status Solidi B* 218, 279–282 (2000).
  - O. Sazcı, V. Uğraşkan, A. Hazar, Conductive polymers for medical applications, *Handbook of Polymers in Medicine*, Pages 305-325. ,(2023) doi.org/10.1016/B978-0-12-823797-7.00011-3
  - O. Thomas;O. Inganäs; M.R Andersson, Synthesis and properties of a soluble conjugated poly (azomethine) with high molecular weight. *Macromolecules*, 31, 2676-2678. (1998)
  - O. Yuya. "Organic Polymer Materials for Light Emitting Diode Applications." *Organic polymer*

material research, (2022). doi: 10.30564/opmr.v3i2.4348.

- P. W. Blom, M.J.M. Jong & J. J. M. Vlegaar. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices. *Appl. Phys. Lett.* 68, 3308–3310 (1996).
- R. Alexander, P. Harris, J. Molino., C. Wang., G. Gordon, W. Zhilian, Yue. "Biomedical Applications of Organic Conducting Polymers.", (2019). doi: 10.1201/9780429190520-25
- R. D, McCullough. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.* 10, 93– 116 (1998).
- R. H. Friend et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* 397, 121–128 (1999).
- R. J., Hoofman, M. Haas, P. Siebbeles & J.M. Warman. Highly mobile electrons and holes on isolated chains of the semiconducting polymer poly (phenylene vinylene). *Nature* 392, 54–56 (1998).
- R. Maruchitch. Antibiotiques : gare à la surdose animale. *Le Monde.fr* [Internet]. ; Available from : [http://www.lemonde.fr/sciences/article/2013/04/04/gare-a-la-surdoseanimale\\_3154155\\_1650684.html](http://www.lemonde.fr/sciences/article/2013/04/04/gare-a-la-surdoseanimale_3154155_1650684.html).(2013)
- S, Ikehata et al. Solitons in Polyacetylene: Magnetic Susceptibility. *Phys. Rev. Lett.* 45, 1123–1126 (1980).
- S, Lefrant et al. Raman scattering in (CH)<sub>x</sub> and (CH)<sub>x</sub> treated with bromine and iodine. *Solid State Commun.* 29, 191–196 (1979).
- S. Jadoun, S. Chinnam, A. Qureshi, Polymers in bone and orthopedic surgery, *Handbook of Polymers in Medicine*, (2023), Page: 509-525. doi.org/10.1016/B978-0-12-823797-7.00019-8.
- S. Mia; *Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*. Oxford: Academic Press; (2018).p.45-56
- S. Zecchin, G. Schiavon, R. Tomat, & G. Zotti. Redox polymer films from cathodic coupling of 4,4'-dibromobenzophenone and 2,7-dibromofluorenone. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 215, 377–383 (1986).
- S.R. Mikkelsen, Electrochemical Biosensors for DNA Sequence Detection. *Electroanalysis* 8, 15 – 19 (1996).
- T.A, Skotheim,. *Handbook of Conducting Polymers, Second Edition*., CRC Press,(1997).
- V. Cleave, G. Yahioğlu, P.L. Barny, R.H. Friend & N. Tessler. Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs. *Adv. Mater.* 11, 285–288 (1999).
- W. Geens et al. Dependence of field-effect hole mobility of PPV-based polymer films on the spin-casting solvent. *Org. Electron.* 3, 105–110 (2002).
- W. Liu., C. Wang., Q. Chen., J. Ding., Guodong, Zhu. "Direct Writing of Aligned Conjugated

Polymer Micro-Ribbons for High-Performance Organic Electronics." ACS applied electronic materials, (2023). doi: 10.1021/acsaelm.2c01600

- X. Guan., L. Pan., Z. Fan. "Flexible, Transparent and Highly Conductive Polymer Film Electrodes for All-Solid-State Transparent Supercapacitor Applications.." (2021). doi: 10.3390/MEMBRANES11100788
- X. Guo., J. Li., F. Zhou, and, H. Wang., J. Zhang., Jing, Yi, Zhang., Yi, Shi., Lijia, Pan. "Application of conductive polymer hydrogels in flexible electronics." Journal of polymer science, (2022). doi: 10.1002/pol.20210933.
- Y, Kuwane, T, Masuda & T, Higashimura. Polymers of Substituted Acetylenes. II. Formation and Electrical Conductivity of Complexes of Poly(phenylacetylene)s. Polym.J. 12, 387–391 (1980).
- Y. Bai., W. Zhen, L. Yan, Kou., Yi-Xuan, Wang., Wenping, Hu. "A Stretchable Polymer Conductor Through the Mutual Plasticization Effect.." Advanced Materials, (2023). doi: 10.1002/adma.202303245
- Y. Long., B. Jiang., T. Huang., Y. Liu., Jianan, Niu., Zhong, Lin, Wang., Weiguo, Hu. "Super-Stretchable, Anti-Freezing, Anti-Drying Organogel Ionic Conductor for Multi-Mode Flexible Electronics." Advanced Functional Materials, (2023). doi: 10.1002/adfm.202304625.
- Y. S. Patil., P. H. Salunkhe., Y. H. Navale., V. P. Ubale., V. B. Patil., N. N. Maldar., A., A., Ghanwat. "Synthesis, characterization and conductivity study of co-polyazomethine polymer containing thiazole active ring." (2018). doi: 10.1063/1.5047710
- Z. Xu, G. Horowitz, & F. Garnier, Cathodic electropolymerization of polythiophene on platinum and various semiconducting electrodes. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 246, 467–472 (1988).

# *Chapitre II :* *Matériels et* *Méthodes*

## 1. Introduction

Dans cette partie du manuscrit, nous décrirons les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental de la synthèse du copolymère. Les techniques d'analyse qui sont utilisées pour la caractérisation des matériaux obtenus seront aussi citées.

Nous avons donc, choisi de travailler sur des polyazométhines dont la méthode de synthèse des monomères repose sur une simple condensation entre une diamine et un dialdéhyde dans des différentes conditions, avec l'eau comme seul sous-produit

### 1.1. Les produits utilisés

L'o-tolidine, le thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde, le téréphtalaldehyde, le dichlorométhane et le méthanol (98 %) sont utilisés tels quels. Ces composants ont été achetés chez Aldrich Chemical, Biochem et Prolabo. Les produits utilisés ont des propriétés physico-chimiques . Tel que :

#### 1.1.1. L'o-tolidine

L'o-tolidine est un composé chimique hétérocyclique organonitrogé avec formule  $(C_6H_4(CH_3)NH_2)_2$  (Figure 2.1). C'est une poudre jaune pâle ne possède aucune odeur caractéristique. Contenant deux groupements amines en position para. Ces positions sont les plus favorables, voire les seules positions pour la polymérisation des amines aromatiques.

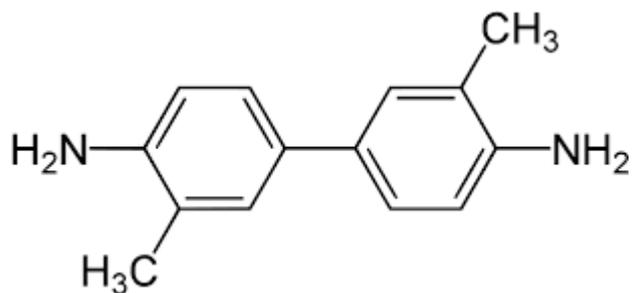


Figure 2.1 Structure chimique du L'o-tolidine.

### 1.1.1.1 Propriétés physico- chimiques du L'O-tolidine

Il est faiblement miscible dans l'eau et soluble dans les solvants organiques apolaires.

Les propriétés physico-chimiques du L'o-tolidine sont reportées sur le tableau 2.1

**Tableau 2.1** Propriétés physico chimique du L'o-tolidine.

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Masse molaire	212.296 g/mol
Indice de réfraction	1,23
Point de fusion	128°C et 132°C
Point d'ébullition	300,5 °C

### 1.1.2. Le thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde

Le thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde est une substance chimique de la famille des aldéhydes aromatiques (Voir la figure 2.2). C'est une poudre cristallisée de couleur Orange Jaunâtre de formule chimique  $C_6H_4O_2S$ .

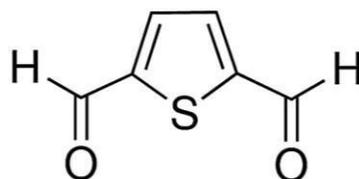


Figure 2.2 Structure chimique du thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde.

### 1.1.2.1. Les propriétés physico-chimiques de thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde

Il est légèrement soluble dans l'eau, dans l'éthanol, l'éther, l'acétone. Le tableau 2.2 nous donne quelques propriétés physico-chimiques du thiophène-2,5 dicarboxaldéhyde .

**Tableau 2.2** Propriétés physico chimique de thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Masse molaire	140.16 g. mol <sup>-1</sup>
Point de fusion	115-117 °C
Point d'ébullition	179°C
Indice de réfraction	1.2

### 1.1.3. Le Téréphtalaldehyde

Le Téréphtalaldehyde est un produit sous forme poudre cristalline blanche à crème, classée parmi la famille les Benzaldéhydes. Sa formule chimique est de C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.

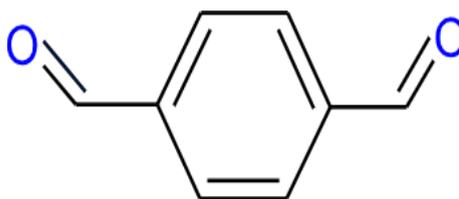


Figure 2.3 la structure chimique de Téréphtalaldehyde .

### 1.1.3.1. Les propriétés physico-chimiques du Téréphtalaldehyde

Très soluble dans l'éthanol ; soluble dans l'éther éthylique, le chloroforme, les alcalis. Le tableau 2.3 nous donne quelques propriétés physico-chimiques du Téréphtalaldehyde.

**Tableau 2.3** Propriétés physico chimique du Téréphtalaldehyde.

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Masse molaire	134.13 g/mol
Point de fusion	246 c°
Point d'ébullition	117 c°
Indice de réfraction	1.189

### 1.1.4. Le dichlorométhane

Le dichlorométhane est une substance chimique dont la structure est représentée sur la figure 2.4. C'est un liquide incolore possédant une odeur très forte, il est très volatil.

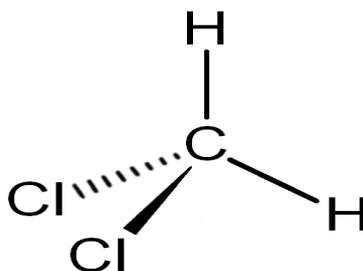


Figure 2.4 Structure chimique du dichlorométhane.

### 1.1.4.1. Propriétés physico-chimique du dichlorométhane

Le dichlorométhane est synthétisé par chloration du méthane avec du chlore entre 400°C et 500°C. C'est un solvant miscible dans l'acétone et l'éther mais non miscible dans l'eau. Quelques une de ses propriétés physico-chimique sont portées dans le tableau 2.4

**Tableau 2.4** Propriétés physico chimique du dichlorométhane.

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Masse molaire	84,93 g.mol <sup>-1</sup>
Densité	1,33
Point de fusion	-95,1°C
Point d'ébullition	40°C
Indice de réfraction	1,421

### 1.1.5. Activation de Maghnite Mag-H+

Une des modifications chimiques les plus communs des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides. Ce traitement consiste de l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La tâche principale est d'obtenir du matériel partiellement dissous de l'augmentation de superficie, la porosité et la surface acidité. Du point de vue industriel, le terme argiles activées par un acide était principalement réservé aux bentonites traitées à l'acide (G. Spoitto, 1999)

Argiles activées par un acide ont bénéficié d'un regain d'intérêt dans leur rôle de grande surface supports pour catalyseurs respectueuses de l'environnement dans l'alkylation Friedel-Crafts et réactions d'acylation.

L'activation de la Maghnite par l'acide sulfurique à 0,5 M augmente sa pureté et son pouvoir catalytique pour les réactions de polymérisation.

## 2. Synthèse des copolymères

### 2.1. Description des expériences

En utilisant la Maghnite comme catalyseur, la diamine et le dialdéhyde comme monomères, nous avons préparé les deux polyazométhines (PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub>) par une polycondensation, en solution (chloroforme) à température ambiante ( $24 \pm 1^\circ \text{C}$ ), selon les deux réactions suivante :

#### 2.1.1. La réaction de polycondensation de L'ortho-tolidine avec le Thiophène- 2 ,5-dicarboxaldehyde

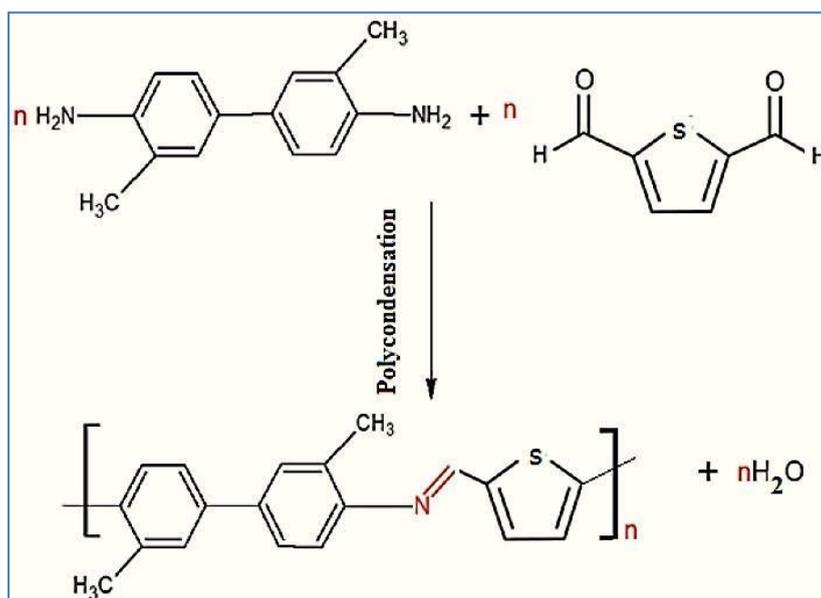


Figure 2.5 Protocole de synthèse du PAZ<sub>1</sub>.

### 2.1.2. La réaction de polycondensation de L'ortho- tolidine et le Téréphtalaldehyde

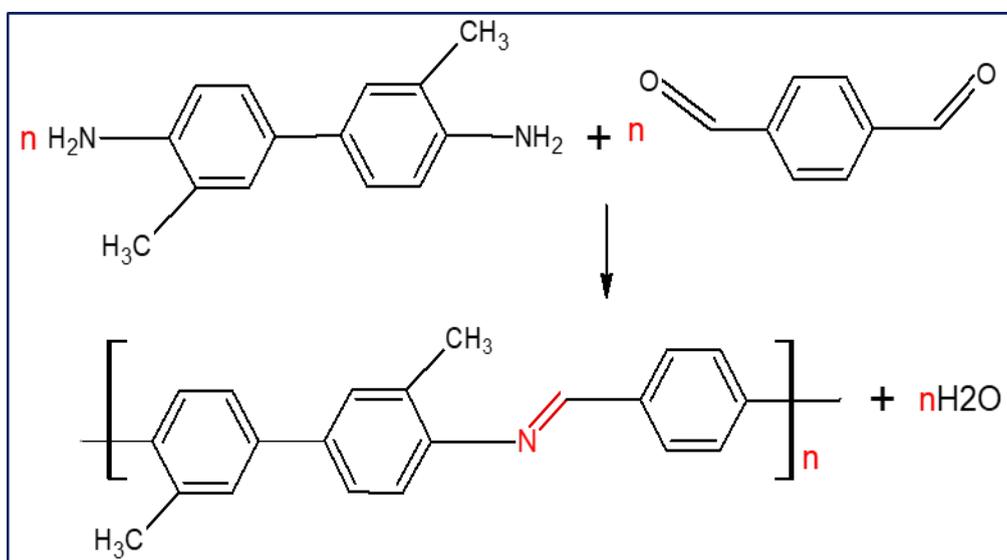


Figure 2.6 Protocole de synthèse du PAZ<sub>2</sub>.

## 2.2. Mode opératoire (Protocole)

La synthèse de la polyazométhine ou polyimine se fait en solution selon les étapes suivantes :

- ❖ Dans un ballon en mélange, une quantité identique mole à mole des deux monomères (diamine, dialdéhyde) et une quantité de magnite Mag-H+ activée sont ajoutées au mélange, le tout est immergé dans un bain de glace pendant 30 min.



Figure 2.7 Etape de l'immersion dans le bain glacé.

Après avoir retiré le bain de glace le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures. Et à la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la Maghnite-H<sup>+</sup>.



Figure 2.8 Etape de filtration et l'élimination du Mag-H<sup>+</sup>.

La solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol à froid pour faire précipiter les polymères.

Les polymères obtenus ont une couleur orange (PAZ<sub>1</sub>) et une couleur jaune (PAZ<sub>2</sub>), ils ont présentes sous forme d'une poudre. (Figure 2.9 et 2.10)



Figure 2.9 PAZ<sub>1</sub> sous forme poudre orange.



Figure 2.10 PAZ<sub>2</sub> sous forme poudre jaune.

## 2.3. Les techniques de caractérisation

Afin d'étudier la structure, les propriétés optiques et électriques du poly ( L'ortho-tolidine-co-thiophène- 2 ,5-dicarboxaldehyde) PAZ<sub>1</sub> ainsi le poly (L'ortho-tolidine-co-téréthhalaldehyde) PAZ<sub>2</sub>, quelques techniques d'analyses ont été utilisées dont les principes seront cités dans ce chapitre.

### 2.3.1. La spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Parmi les méthodes d'analyse structurale, l'infrarouge (IR) jouent des rôles complémentaires dans l'identification des produits. Elle détermine la nature, la structure des groupements fonctionnels contenus dans les substances chimiques. La spectroscopie infra-rouge est aussi utilisée dans l'étude de l'interaction entre molécules organiques et métaux.

### 2.3.1.1. Historique

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations situées au-delà de celle du rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes ( $10^{10}$  à  $10^{11}$  nm), assurant ainsi la continuité du spectre des radiations électromagnétiques. Très tôt, on s'est aperçu que les fréquences du rayonnement infrarouge coïncidaient avec celles des vibrations entre atomes à l'intérieur d'une molécule. Dès 1924, l'interaction entre le rayonnement IR et les mouvements internes de la molécule est mise en évidence.

### 2.3.1.2. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge a été souvent détaillé notamment par Bertrand et par Rouessac (D. Bertrand, 2000). Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre  $12\ 800\text{ cm}^{-1}$  et  $10\text{ cm}^{-1}$ . Cette gamme spectrale se divise en infrarouge proche, de 700 à 2 000 nm environ, infrarouge moyen, qui s'étendent jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ , et infrarouge lointain. Les limites de ces domaines peuvent varier quelque peu d'un auteur à l'autre. Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, les quel les conduiront à des absorptions.

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement IR, ce dernier est absorbé partiellement et sélectivement. Les liaisons chimiques qui la composent doivent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques (Figure 2.11), car une liaison n'est pas parfaitement élastique. La spectroscopie infrarouge nous informe sur la structure de la molécule, les interactions inter et intramoléculaires.

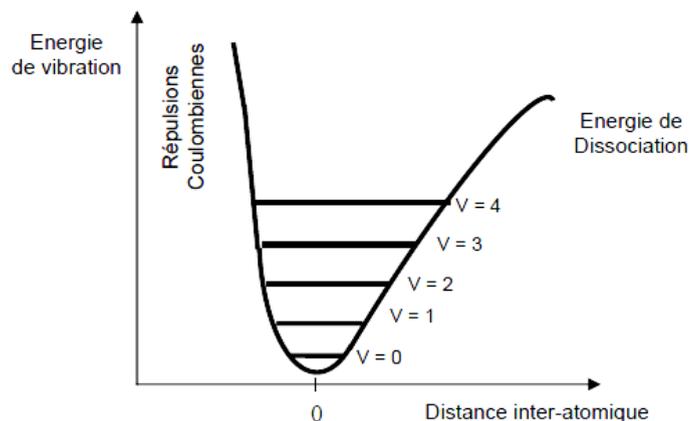


Figure 2.11 Le potentiel anharmonique et niveau d'énergie.

Si une liaison oscille à la même fréquence que le rayonnement lumineux IR, l'énergie lumineuse est transmise à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée pourra être absorbé ce qui conduira à l'état excité, caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée ( $\nu_0$ ) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques de la molécule analysée. Notons que s'il n'y a pas de dipôle permanent, c'est-à-dire si les charges électriques sont parfaitement symétriques, il n'y aura pas de couplage possible avec l'onde électromagnétique. Il n'y aura donc aucune absorption d'énergie. Les molécules non polaires sont « transparentes » dans l'IR, on parle de transition inactive. Une transition active possède donc nécessairement un dipôle dont le module fluctue avec la distance inter-atomique.

Le spectre IR est ainsi constitué de nombreuses bandes d'absorption. Il représente pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , le rapport (Equation 2-1) des intensités transmises avec ( $I_{\text{échan}}$ ) et sans échantillon ( $I_0$ ).

$$T = I_{\text{échan}} / I_0 \quad (\text{Equation 2-1})$$

Ce rapport s'appelle la transmittance et l'absorbance est calculée par :

$$A = \text{Log } 1 / T \quad (\text{Equation 2-2})$$

Où A est l'absorbance. On préfère exprimer A en fonction du nombre d'onde  $\nu$  plutôt que de la longueur d'onde  $\lambda$ , car le nombre d'onde est directement proportionnel à une énergie.

La technique spectroscopique IR est très souvent utilisée pour caractériser un échantillon.

L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- *Informations qualitatives* : les liaisons chimiques absorbent à une longueur d'onde caractéristique. Des tables IR permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques en présence et donc d'identifier la où les molécules présentes.

### 2.3.1.3. Interprétation d'un spectre moyen infrarouge

Le spectre IR est composé de bandes d'absorption utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption en IR ( $800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux.

### 2.3.1.4. Modes de vibration moléculaires

Une fois le composé organique absorbe un rayonnement IR, il peut subir deux types de vibrations : les vibrations de valence ou vibrations de déformation angulaire.

### ❖ Vibration de valence ou élongation (Stretching)

Les vibrations de valence se situent entre  $4000$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , elles représentent les mouvements des atomes le long de l'axe de la liaison. Elles sont représentées par  $\nu$ . Les vibrations de valences peuvent être symétriques ou asymétriques. (L. Servant, 2011)

L'élongation symétrique est une vibration avec conservation de la symétrie de la molécule : les atomes se rapprochent d'un atome central avec concordance de phase.

L'élongation asymétrique est une vibration avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de molécule : les atomes se rapprochent d'un atome central avec discordance de phase, elle nécessite plus d'énergie.

#### - Mode d'élongation

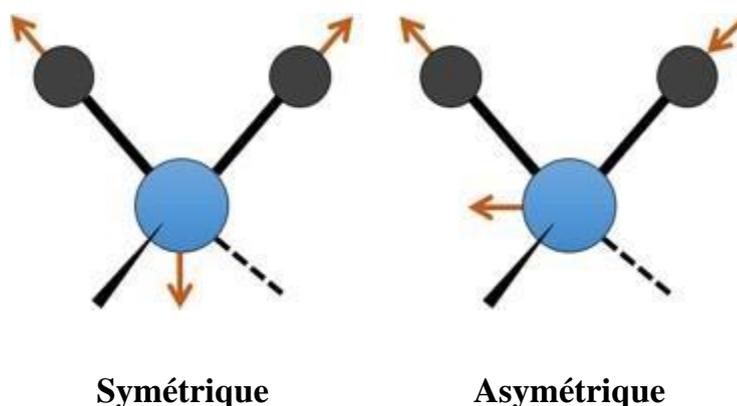


Figure 2.12 Les modes d'élongation moléculaire.

### ❖ Vibration de déformation angulaire (bending)

Les vibrations de déformation angulaires sont les mouvements des atomes en dehors de l'axe de la liaison, la distance entre les atomes reste constante pendant cette déformation. Elles se font dans le plan ou perpendiculaire au plan. Elles sont symbolisées par  $\delta$  et sont de faible intensité par rapport aux vibrations de valences. Elles se situent entre  $1000$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  et sont difficiles à attribuer car elles peuvent être entravées par la

présence d'atomes voisins. Parmi ces déformations: le cisaillement (scissoring), la rotation plane (Rocking), (figure 2.14) le balancement (Wagging), la torsion (Twisting)

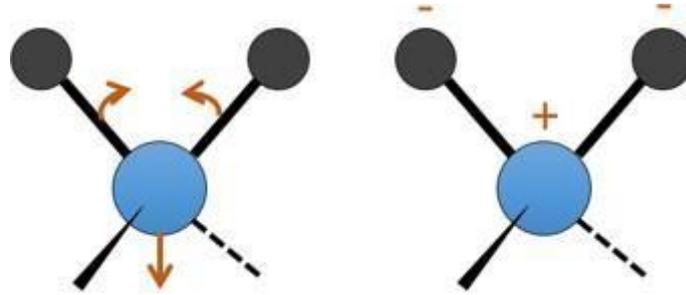


Figure 2.13 Les modes de déformation moléculaire dans le plan.

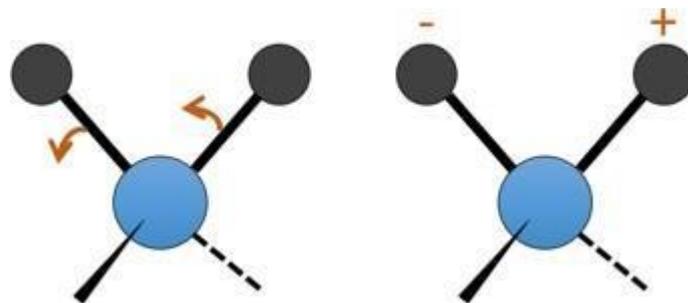


Figure 2.14 Les modes de déformation moléculaire au plan

## 2.3.2. La Diffraction aux Rayons X (DRX)

### 2.3.2.1. Principe de la DRX

La diffraction aux rayons x est une méthode utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons cristallins. Elle est basée sur l'interaction de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X entre en contact avec la matière, il se produit plusieurs phénomènes, l'absorption, la transmission, la fluorescence et la diffusion.

Les équations de Maxwell sont utilisées pour expliquer les interactions rayons X-matière. Lorsque les rayons X rencontrent les plans réticulaires du réseau cristallin, soit ils rencontrent le nuage électronique des atomes qui forme ce plan soit il le traverse jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances réticulaires, elles sont caractéristiques à chaque matériau. (L.Servant, 2011)

Les rayons vont créer des interférences soit constructives soit destructives : le flux des photons sera plus ou moins important, c'est ce qui forme le phénomène de diffraction X.

Lorsque les diffractions sont constructives, il se forme des pics de diffractions, ils peuvent être déterminés par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Equation 2.3})$$

Où  $d$  : est la distance inter réticulaire,  $\theta$  : est l'angle d'incidence des rayons X,  $n$  : est un entier et  $\lambda$  : est la longueur d'onde des rayons X.

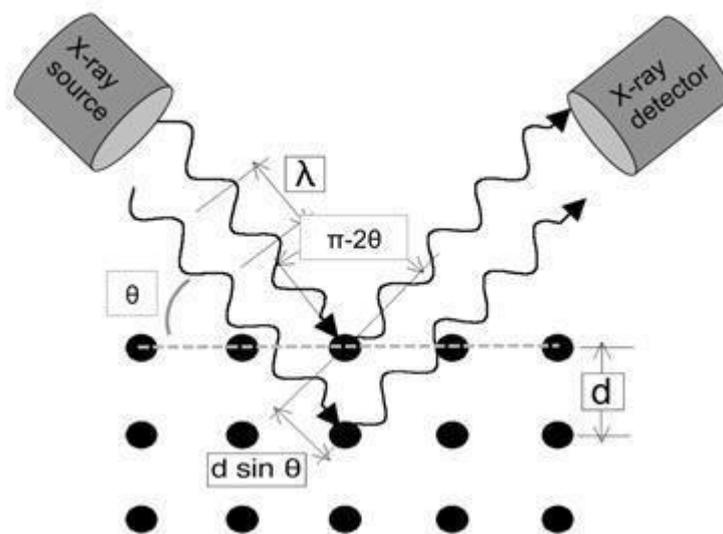


Figure 2.15 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance  $d$  (loi de Bragg) (D. Taupin, 1964).

Il faut toujours effectuer un balayage angulaire assez large, car dans le même composé il peut exister plusieurs plans. La variation de l'angle nous donne des valeurs de  $\theta$  où  $n$  est entier dans l'équation de Bragg. Comme la longueur d'onde est déjà connue et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire.

L'intensité absolue d'un pic n'est pas utilisée car elle dépend des paramètres expérimentaux. L'intensité relative est le rapport entre l'intensité absolue du pic sur l'intensité du pic le plus intense puis converti en pourcentage.

Le spectre de diffraction est spécifique à une seule phase. La position des pics ainsi que leur intensité sert à identifier une phase par rapport à une autre. La méthode de diffraction X sur poudre a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer. (Z. F. Zohra,, 2016)

Lorsqu'un faisceau monochromatique de rayons X traverse un échantillon de poudre, le nombre de monocristaux est tellement grand qu'il existe toujours un certain pour lesquels un groupe de plan réticulaires respectent la loi de Bragg. L'intensité d'une raie (hkl) est proportionnelle au facteur de structure  $F_{(hkl)}$ . Ce facteur dépend de la nature des atomes et de leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs famille de plan, on peut obtenir pendant la diffraction un ensemble de cône dont le sommet est le même. La base du cône correspond à  $2\theta$  et l'axe au faisceau incident. L'indexation de ces pics se fait par un programme informatique qui donne directement le spectre.

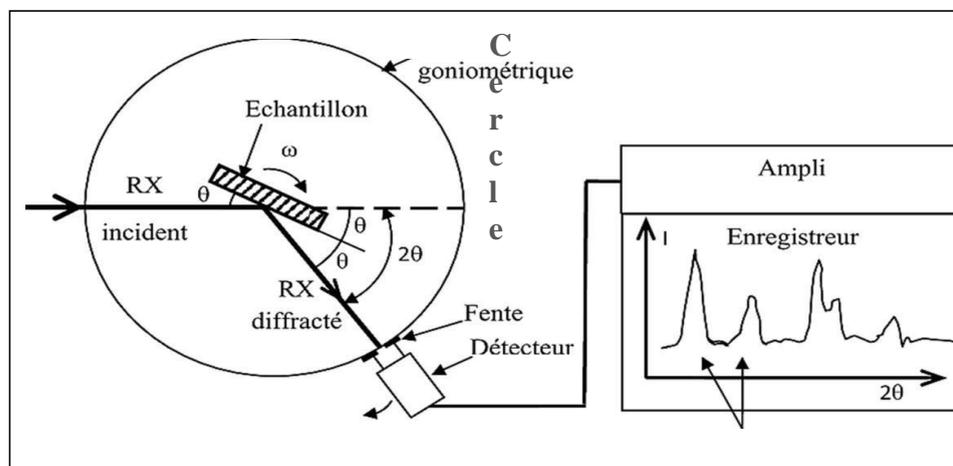


Figure 2.16 Association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

### 2.3.3. Spectroscopie UV/visible

#### 2.3.3.1. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13 000 à 50 000  $\text{cm}^{-1}$  soit 160 à 665  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- Le visible : 800 nm (rouge) - 400 nm
- Le proche-UV : 400 nm - 200 nm
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm

#### 2.3.3.2. La loi de Beer Lambert

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration  $C$  contenue dans une cuve d'épaisseur  $l$ .

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre  $I_0$  et  $I$  : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle.

$$I = I_0 e^{-klC} \quad (\text{Equation 2.4})$$

\*  $I_0$  : est l'intensité de la lumière incidente

\*  $I$  : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

\*  $l$  : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

- \*  $C$  : est la concentration des espèces absorbantes
- \*  $k$  : est une constante caractéristique de l'échantillon.
- \*  $\text{Log}(I_0/I)$  est appelé absorbance ( $A$ )
- \*  $I/I_0 = T$  est la transmission
- \*  $\% T$  est la transmittance
- \*  $\epsilon$  : est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée.

Si  $C$  est la molarité,  $\epsilon$  est en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C \quad (\text{Equation 2.5})$$

### 2.3.3.3. Les types de transitions électroniques

Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale fondamentale occupée et une orbitale moléculaire excitée vacante. L'écart d'énergie associé avec cette transition fournit de l'information sur la structure de la molécule et est à l'origine de nombreuses propriétés moléculaires (comme la couleur). Les transitions électroniques dans la molécule sont à l'origine de l'absorption du faisceau incident lors de l'analyse dans le domaine UV-visible effectué à l'aide du spectrophotomètre la longueur d'onde d'absorption dépend de la nature des orbitales mises en jeu. (A. Ennadi, 1993) Le diagramme suivant illustre ceci pour les orbitales de type :  $\pi$ ,  $\sigma$  et  $n$ .

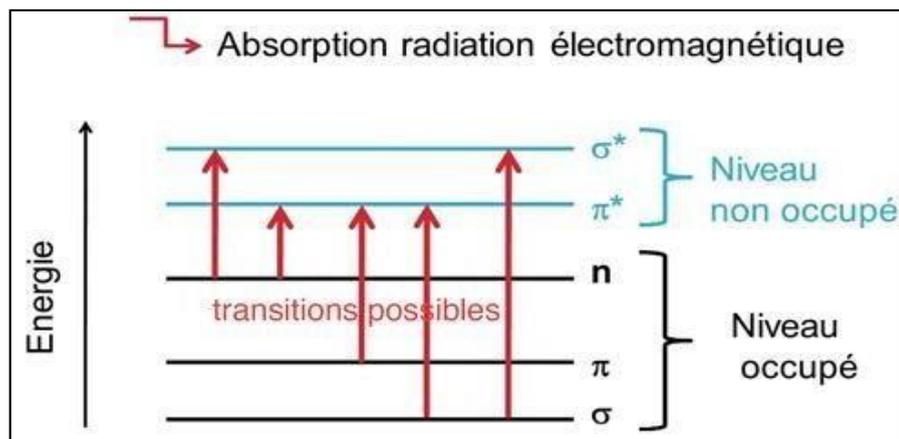


Figure 2.17 Transition dans le visible.

**Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$** 

Elle correspond au passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) liante  $\sigma$  à un OM antiliante  $\sigma^*$ . Domaine spectral : UV lointain

**Transition  $n \rightarrow \sigma^*$** 

Elle correspond au passage d'un électron d'un doublet  $n$  à un OM antiliante  $\sigma^*$ . Domaine spectral : de l'ordre de 180 nm.

**Transition  $n \rightarrow \pi^*$** 

Elle correspond au passage d'un électron d'un doublet à un OM antiliante  $\pi^*$ . Elle se produit dans le cas d'un doublet d'un hétéroatome dans un système insaturé. Exemple : le groupement carbonyle  $>C=O$  (270-280 nm).

**Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$** 

Cette transition correspond aux composés éthyléniques. Forte bande d'absorption vers 170 nm à 190 nm. Pour les systèmes très conjugués, elle se trouve à des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.

**Transition  $d \rightarrow d$** 

Elle concerne les métaux de transition ayant des électrons dans les OM  $d$ . Elles sont à l'origine de la couleur de nombreux sels inorganiques.

### 2.3.3.4. Détermination du gap

Le gap optique est un intervalle d'énergie où l'électron ne peut pas s'y trouver entre la bande de valence et la bande de conduction dans matériau semi-conducteur. Plus cet intervalle est important plus le matériau possède un caractère isolant. Par contre pour les métaux conducteurs la valeur du gap s'approche du zéro.

Les spectres d'absorption UV/visible sont utilisés afin de déterminer le gap optique de plusieurs matériaux en utilisant la loi de Tauc. (B. Daho, 2019)

$$\alpha h\nu = K( h\nu - E_g)^2 \text{ (Equation 2.6)}$$

$\alpha$  : le coefficient d'absorption

$h$  : la constante de planck

$K$  : une constante qui dépend du matériau

$\nu$ : fréquence de la lumière ( $\nu = c/\lambda$ ), ( $c$ : célérité de la lumière,  $\lambda$ : longueur d'onde)

En utilisant cette loi, en tenant compte du coefficient  $\alpha$  en fonction de l'énergie d'excitation incidente  $h\nu$ , en assumant la proportionnalité entre l'absorbance  $A$  et le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) (F. Rouessac, 2000) traçant les courbes de  $(A.h\nu)^2$  en fonction de l'énergie d'excitation exprimée en électron volt et en extrapolant la partie linéaire de ces courbes jusqu'à l'axe des abscisses, cette valeur nous donne le gap optique. Cette méthode a été utilisée par plusieurs auteurs ( F. Rouessac, 2000 ; H. LIH. X, 2008; H. Chorfi, , 2010 ; A. Rampaul, 2003 ; M. Ismail, 2011 ; B. Daho, 2019 ; H. Gherras, 2018)

### 2.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à étudier la perte ou le gain de masse d'un échantillon en fonction de la variation de la température.

Les mesures s'effectuent à l'aide d'une thermo-balance qui comporte trois parties fondamentales: une balance, un four, et un dispositif d'enregistrement. Après mesure de la masse de l'échantillon, il est soumis à une vitesse de dégradation avec augmentation de la température. En variant la température, des espèces chimiques gazeuses sont formées entraînant ainsi une variation de masse de l'échantillon.( A. Cirera, 2001)

Le digramme de l'analyse thermogravimétrique est donné par la variation de la masse en fonction de la température.

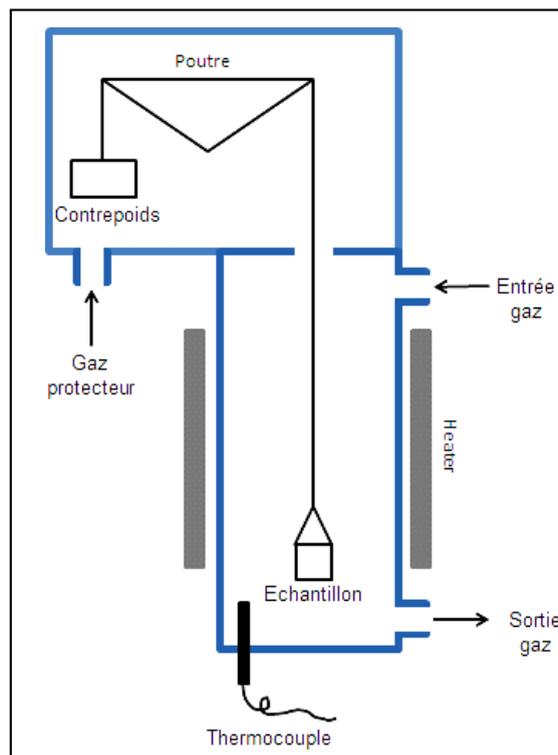


Figure 2.18 Schéma simplifié d'un appareil d'ATG.

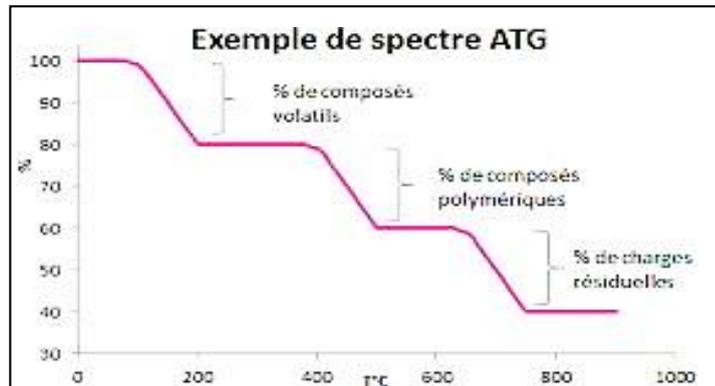


Figure 2.19 Diagramme d'une analyse thermogravimétrique (ATG).

### 2.3.5. Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une technique d'analyse optique non destructive et rapide qui étudie les propriétés dynamiques et les transitions de phase structurales. Cette technique est complémentaire aux techniques de diffraction des rayons X, des mesures diélectriques et ferroélectriques. C'est un outil idéal pour étudier des transitions de phase structurales. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Dans un solide cristallin, un quantum de vibrations. Un mode de vibration du cristal de fréquence définie, cède ou gagne de l'énergie par paquet d'énergie effective associée à la vibration. Le concept est comparable à celui de la lumière qui se distingue par ces deux aspects corpusculaire et ondulatoire. (B. Daho, 2020)

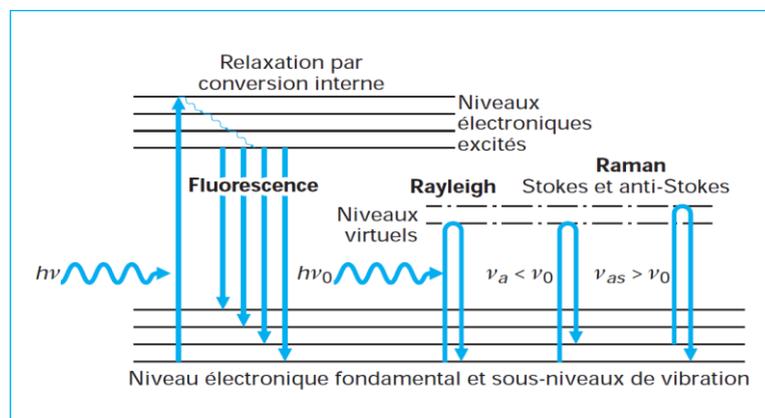


Figure 2.20 Diagrammes des énergies de vibration de la molécule.

### 2.3.5.1. Principe

Le principe d'un spectromètre Raman est représenté sur le schéma de la Figure 2.18. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétrodiffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multi canal type CCD). Un faisceau de lumière monochromatique dans la région du visible produit par un laser continu de fréquence  $\nu_0$ , est focalisé sur l'échantillon à étudier. L'énergie  $E_0$  de la radiation incidente est donnée par la formule suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h C/\lambda_0 \quad (\text{Equation 2.7})$$

Où :

$h$  : constante de Planck ( $h = 6.63 \times 10^{-34}$  J.s),

$\nu_0$ : fréquence de la radiation incidente

$\lambda_0$ : longueur d'onde de la radiation incidente.

$C$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

L'échantillon absorbe une grande partie qui se déplace à son travers, cependant une partie de cette lumière est diffusée par l'échantillon. Si la lumière diffusée avec la même fréquence  $\nu_0$  que la lumière incidente, la diffusion est appelée diffusion Rayleigh (diffusion élastique). Ainsi, une très petite partie des photons incidents (typiquement  $10^{-6}$  -  $10^{-8}$  environ) se produit à des fréquences différentes de la fréquence incidente. C'est ce qu'on appelle la diffusion Raman (diffusion inélastique) et la diffusion Raman peut être considérée comme un processus à deux photons.

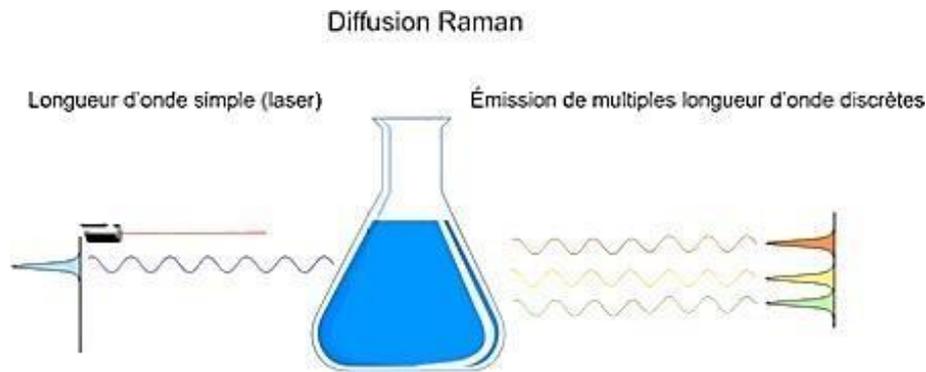


Figure 2.21 Illustration de la diffusion de la lumière et des échanges d'énergie en diffusion Raman.

### 2.3.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ».

Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau perdent leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Ces phénomènes incluent la réémission d'électrons et de photons, l'absorption d'électrons, les courants induits, les potentiels électriques, l'élévation de température locale et la vibration du réseau. La Figure 2.22 illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi. (J. Ismaili, 2016)

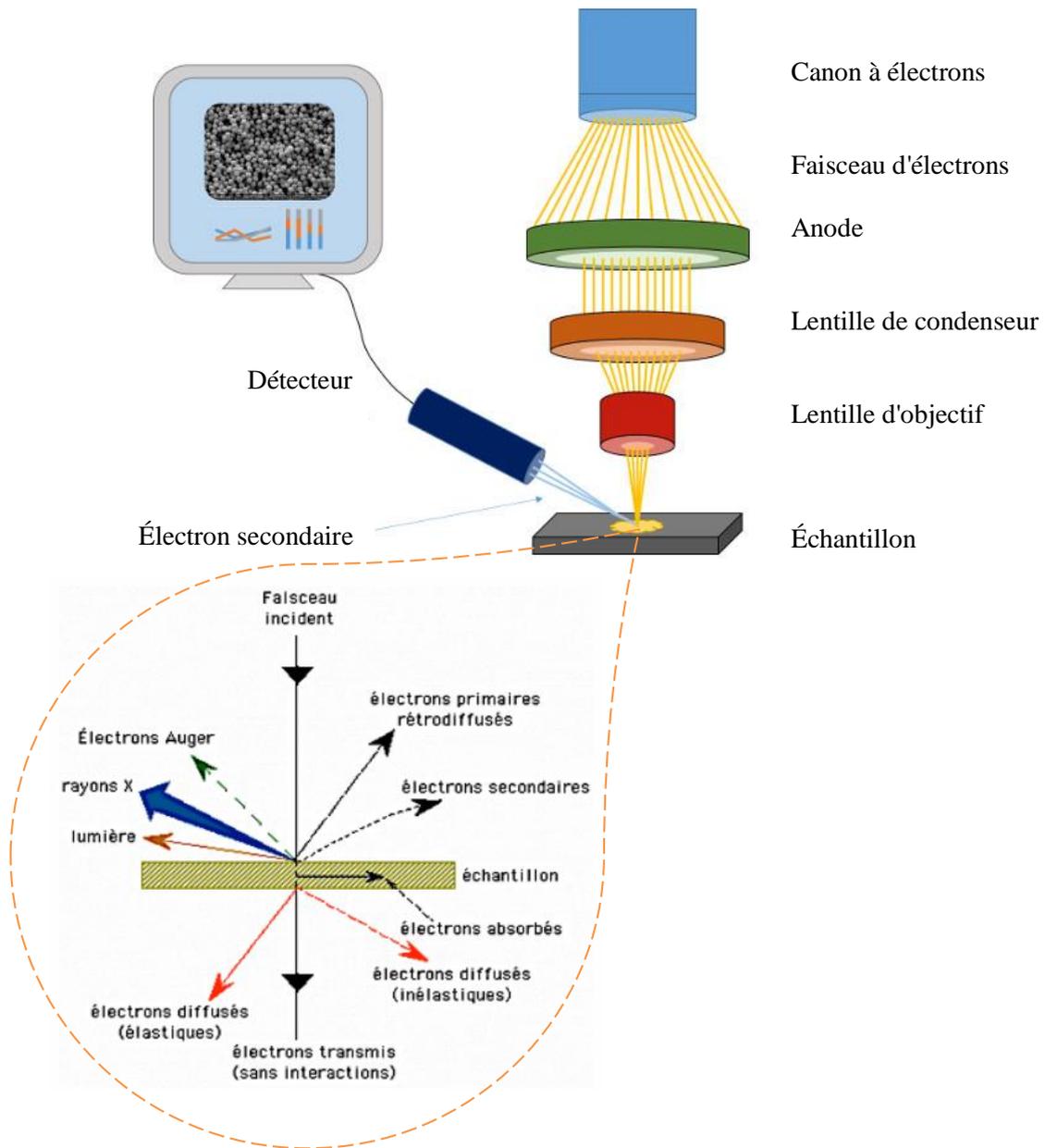


Figure 2.22 L'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon dans le MEB.

## Références bibliographiques

- A. Cirera,, A. Cabot, A. Cornet., & J. Morante, . CO–CH<sub>4</sub> selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO<sub>2</sub> nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 78(1-3), 151-160; (2001)
- A. Ennadi, *Etude structurale par diffraction x d'hydroxydes doubles lamellaires* (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2). 122p.(1993).
- A. Rampaul.,I.P. Parkin,, S. O'Neill.,J. DeSouza,, A. Mills, & N.Elliott,. Titania and tungsten doped titania thin films on glass; activephotocatalysts. *Polyhedron*, 22(1), 35-44. (2003)
- B. Daho. ; *Elaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur à base d'un polymère* (Doctoral dissertation, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Département de Chimie). ,154p. (2020)
- B. Daho., C. Fontanesi, ,M. Messori, A. Dehbi & A. Belfedal, A.. Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl<sub>3</sub> and I<sub>2</sub>. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664.(2019)
- D. Bertrand. et D. Dufour, « *La spectroscopie et ses applications analytiques* », Ed. Tec et Doc, , Paris 31 .(2000)
- D. T aupin,. Théorie dynamique de la diffraction des rayons X par les cristaux déformés. *Bulletin de Minéralogie*,87(4), 469-511., (1964)
- F. Rouessac. *Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5<sup>e</sup> édition* Dunod,. Paris , 133-151. (2000)
- G. Spuito, D .Grasso, Electrical double layer structure, and fields at the clay water interface. *Surfactant Science Series*, 85, 207-249, (1999).
- H. Chorfi., G. Zayani, M. Saadoun., L. Bousselmi, & B. Bessaïs. Understanding the solar photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>–ITO nanocomposite deposited on low cost substrates. *Applied surface science*, 256(7), 2170-2175. (2010)
- H. LI., X., Xia, R. H., Jiang, Z. W., Chen, S. S., & CHEN, D. Z.. Optical Absorption Property and Photo-catalytic Activity of Tin Dioxide-doped Titanium Dioxides. *Chinese Journal of Chemistry*, 26(10), 1787-1792. (2008)

- J. Ismaili, Synthèse de nouveaux polymères pour l'élaboration d'un papier semi-conducteur, École Doctorale Gay Lussac Sciences pour l'Environnement (ED 523), thèse de doctorat , 186p.,(2016)
- L. Servant, Le Bourdon, G., & Buffeteau, T.. Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre. *Photoniques*, (53), 68-73 (2011).
- M. Ismail,L. Bousselmi & O. Zahraa,. Photocatalytic behavior of WO<sub>3</sub>- loaded TiO<sub>2</sub> systems in the oxidation of salicylic acid. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222(2-3), 314-322. (2011)
- Z. F. Zohra,. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée* (Doctoral dissertation, Université Mustapha Stambouli de Mascara, Département de Chimie) , 148p. (2016)

*Chapitre*  
*III:*  
*Résultats et*  
*Discussion*

## 1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les scientifiques du monde entier ont déployé des efforts considérables pour synthétiser des polymères thermiquement stables.

Les polyazométhines, également appelées polyimines ou polymères de base de Schiff, sont des polymères résultant de la polycondensation de la diamine ou de l'hydrazine avec le dialdéhyde ou le dicétone.

Cette classe de polymères possède des atomes d'azote avec des bandes de conjugaison  $\pi$ . Ces structures fonctionnelles sont utiles dans un grand nombre de domaines tels que les matériaux résistants à l'environnement grâce à leur grande stabilité, les propriétés thermiques, la semi-conductivité. Quelques études ont été menées sur les polymères et les oligomères azométhines. Kaya et son équipe de recherche ont mené de nombreuses études sur des polymères tels que les poly(azométhines), les poly(azométhines-uréthanes), les poly(azométhines-esters), les poly(azométhines-éthers), les poly(phénoxy-imines) et les oligo (azométhines-éthers) (I. Kaya. et al, 2019).

Au cours des dernières années, certaines recherches ont permis de développer des composés d'imine tels que : une réaction de polycondensation de naphthalène- 1,5-diamine avec des aldéhydes aromatiques (I. Kaya et al, 2009), des monomères pyrrole-carbazole-pyrrole ont été synthétisés en quatre étapes et polymérisés sur la surface ITO/verre via un processus potentiodynamique et électrochimique (O. Deniz. et al, 2010), une réaction de polycondensation de la génération de poly(propylène imine) PPI avec l'aldéhyde 2-pyrrole (A. Baleg. et al, 2011), une réaction de polycondensation de Poly(phénoxy-Imine) avec l'acide 3,5-diaminobenzoïque, le 4,4'-diaminobenzanilide, la vanilline avec le 4-hydroxybenzaldéhyde (S. Dilek. et al, 2017), 5-(4H-dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrol-4-yl) naphthalène-1-amine a été synthétisé par 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène avec 1,5-diamine naphthalène(I. Kaya et al, 2019), la condensation de l'ester diéthylique de l'acide 2,5-diamino-thiophène-3,4-dicarboxylique avec cinq dialdéhydes (A. Pająk. et al, 2022).

## 1.2. Le but de travail

Selon la littérature, plusieurs catalyseurs ont été utilisés dans la synthèse de différents types de polyazométhines, y compris : L'acide trifluoroacétique (TFA) (P. Prasit., 2015 ; H. Yusuke, 2012 ; A. Sirilak., 2014), l'acide trichloracétique (TCA), l'acide difluoroacétique (DFA), l'acide formique (FA) et l'acide acétique (AA) (P. Prasit, 2015). Mais ces catalyseurs sont coûteux, toxiques et difficiles à neutraliser.

Dans ce travail, nous proposons un initiateur naturel efficace, non toxique, à faible impact environnemental et facile à récupérer qui est la Maghnite-H<sup>+</sup> (Mag-H<sup>+</sup>) en solution pour la polymérisation par polycondensation de l'Ortho-tolidine avec le Thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde et l'Ortho-tolidine avec le Téréphtalaldehyde.

Le but de ce travail est de préparer un polymère conjugué soluble ayant des fonctions imines avec un motif répétitif (-N=CH-R'-CH=N-R-) et présentant une bonne conductivité, d'évaluer l'effet de la présence du groupe -CH=N- sur les propriétés électroniques et la stabilité thermique des nouvelles polyazométhines en utilisant le protocole de réaction de condensation du chercheur (H. Gherras et al, 2018).

Les méthodes suivantes ont été utilisées pour caractériser les copolymères pour cette étude : Les résultats des tests de solubilité des composés synthétisés sont présentés dans le tableau 3.1, l'analyse FT-IR, l'analyse 1H-NMR pour PAZ<sub>1</sub>, la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique (TGA), la microscopie électronique à balayage (MEB), les propriétés optiques comme la bande interdite (E<sub>g</sub>) des copolymères ont été caractérisées par l'analyse UV-Vis. Afin d'optimiser certains paramètres et d'obtenir un bon rendement réactionnel % de nos PAZs, les effets de différents paramètres de procédé ont été étudiés. Les paramètres les plus importants sont les solvants, le rapport molaire des monomères, le temps, la température, le rapport catalyseur/réactifs et le test de solubilité.

### 1.3. Résultats et Discussion

#### 1.3.1. Analyse du FTIR

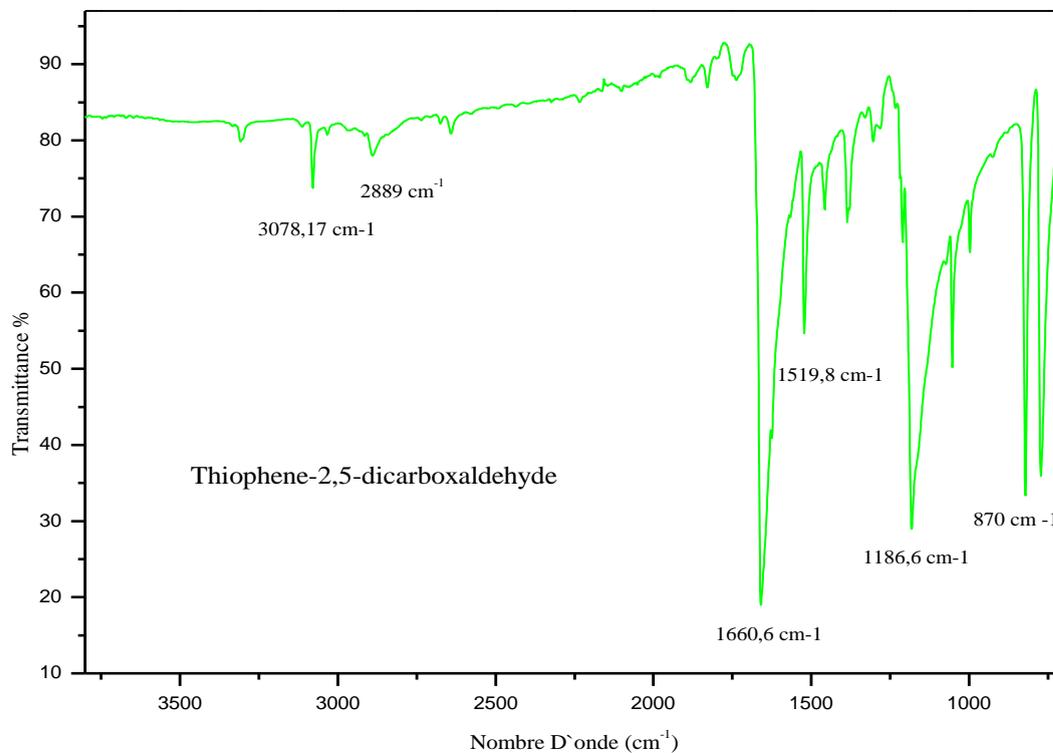


Figure 3.1 Spectre FTIR de Thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde.

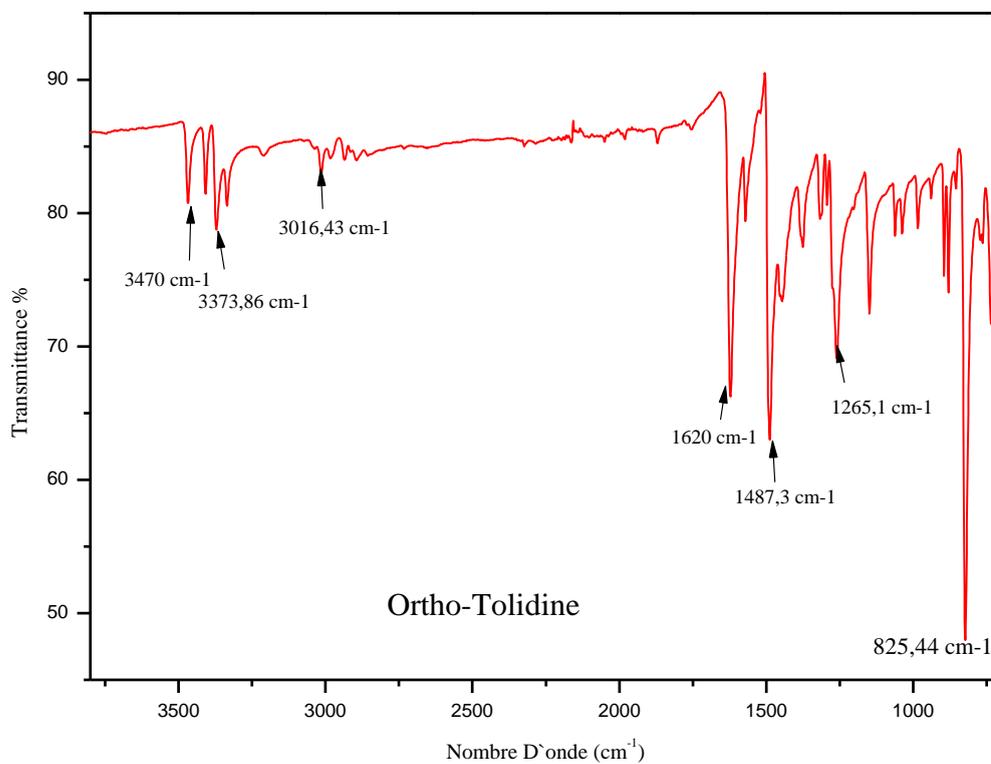


Figure 3.2 Spectre FTIR d' Ortho-Tolidine.

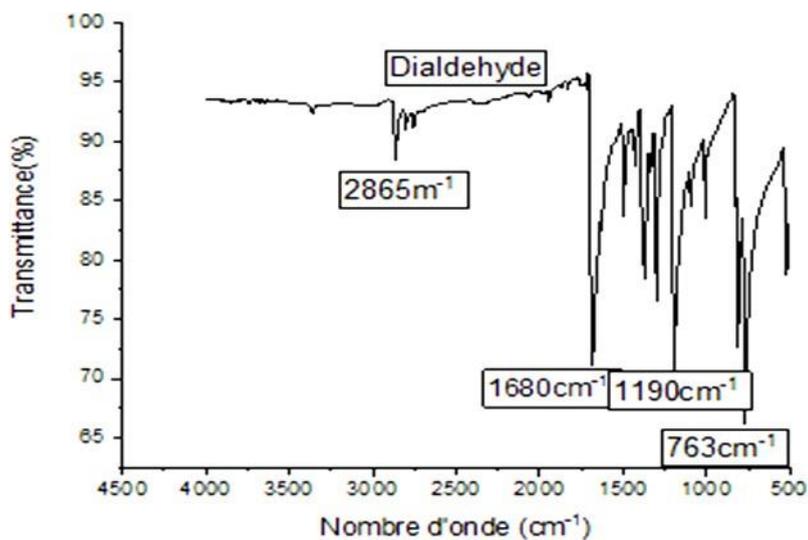


Figure 3.3 Spectre FTIR de Téréphthalaldehyde.

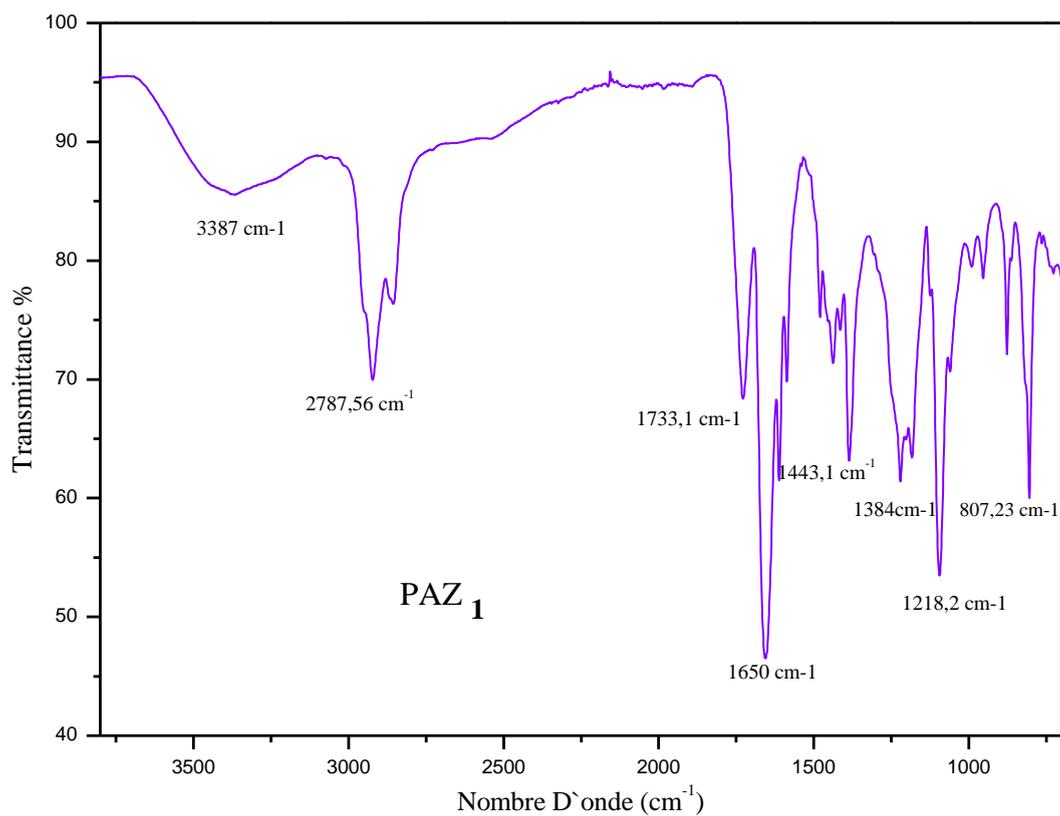
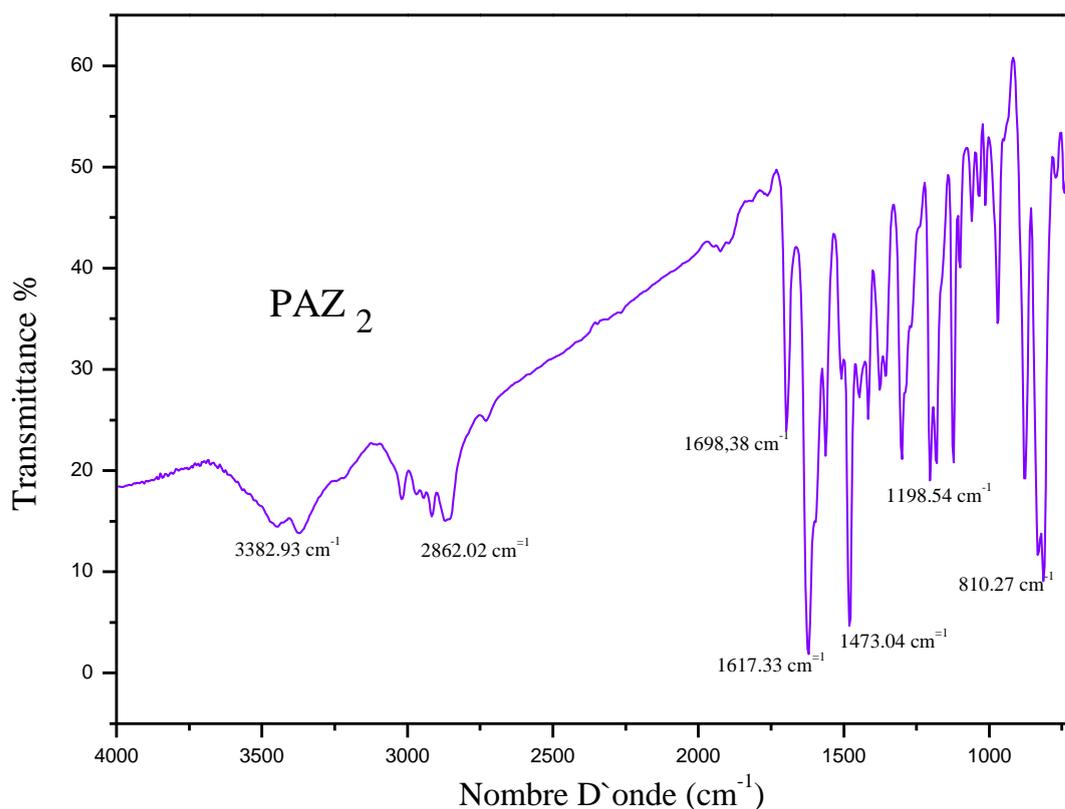


Figure 3.4 Spectre FTIR de PAZ 1.

Figure 3.5 Spectre FTIR de PAZ<sub>2</sub>.

La confirmation de la réaction de polycondensation des monomères et l'identification de la présence des bandes caractéristiques du PAZs ont été effectuées par analyse spectroscopique FTIR. D'après les cinq figures, nous identifions les bandes suivantes :

Les figures 3.2, 3.4 et 3.5 montrent la présence des bandes en l'ORT, PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> à 3470 $\text{cm}^{-1}$ , 3373,86  $\text{cm}^{-1}$ , 3387  $\text{cm}^{-1}$  et 3382,9  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, attribuées à des vibrations d'étirement N-H (H. Gherras et al, 2019) qui sont également observées à 825,44  $\text{cm}^{-1}$ , 807,23  $\text{cm}^{-1}$  et 810,27  $\text{cm}^{-1}$ .

Une autre bande est observée à 3016.43  $\text{cm}^{-1}$  pour ORT et 3078.17  $\text{cm}^{-1}$  pour Thio correspond à des vibrations d'étirement C-H d'unité aromatique.

La présence d'un pic de faible intensité à  $2787,56 \text{ cm}^{-1}$  et  $2862,02 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la bande C-H symétrique des cycles aromatiques (L. Bai. , 2021 ; S. Benguella., 2020) dans le PAZ<sub>1</sub> et le PAZ<sub>2</sub>. Les bandes fortes à  $1650 \text{ cm}^{-1}$  et  $1617,33 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la fonction imine (C=N) du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> respectivement (M. Bıyıkoglu, 2013 ; L. Fu-han., 2019 ; F. Song et al, 2019 ; L. Mouacher., 2021) et sont apparues après la polymérisation.

Les bandes caractéristiques du groupe fonctionnel aldéhyde dans le Thio, Téré, le PAZ<sub>1</sub> et le PAZ<sub>2</sub> sont observées à  $1660,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1733,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $1698,8 \text{ cm}^{-1}$  (vibrations d'élongation C=O) (L. Bai., 2021 ; J. Nam et al, 2021). Les deux bandes illustrent à  $2865 \text{ cm}^{-1}$  et  $2889 \text{ cm}^{-1}$  dans le Téré et le Thio due à l'élongation asymétrique de la bande C-H d'aldéhyde.

La bande observée à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  de l'ORT associée à la déformation cisaillement de la liaison N-H d'une amine.

L'indication de la présence et de la vibration des bandes C=C et C-C est observée à  $1519,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1487,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1443,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1473,04 \text{ cm}^{-1}$  et  $1190 \text{ cm}^{-1}$  du Thio, de l'ORT, Téré, PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> respectivement. Des résultats similaires ont été rapportés par (A. Baleb., 2011 ; M. Abbas, 2021 ; B. Alouche, 2021).

Les pics moyennement intenses à  $1265,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1384 \text{ cm}^{-1}$  et  $1198,54 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à l'élongation de la bande C-N (L. Mouacher., 2021 ; B. Alouche, 2020 ; V. Gayathri, 2019) dans l'ORT, le PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> respectivement.

La présence de la bande C-S caractéristique de l'unité thiophène dans le Thio et le PAZ<sub>1</sub> apparaît à  $1186,6 \text{ cm}^{-1}$  et  $1218,2 \text{ cm}^{-1}$  (L. Mouacher , 2021 ; H. X. Shen., 2020).

L'apparition des bandes N-H, C=O, C=N et C-S a confirmé et indiqué le succès de la réaction de polymérisation (polycondensation) pour les deux copolymères.

### 1.3.2. Analyse UV-Visible

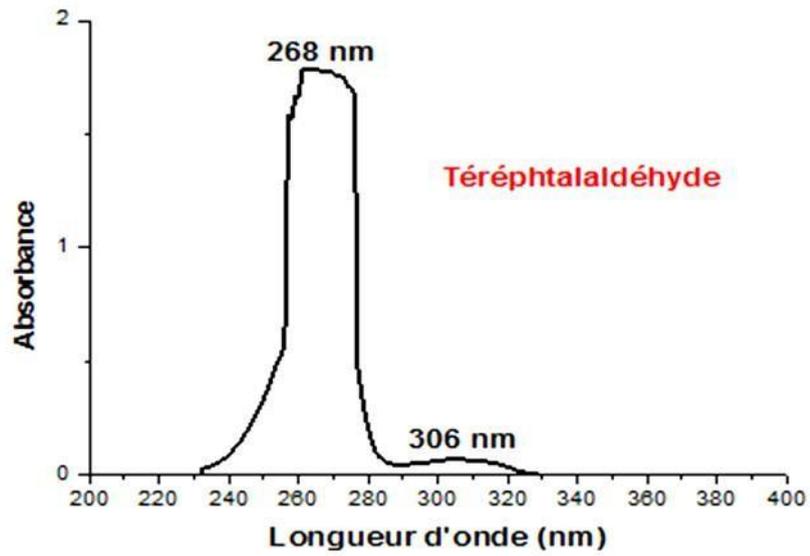


Figure 3.6 Spectre d'absorption UV-Visible de Téréphtalaldéhyde.

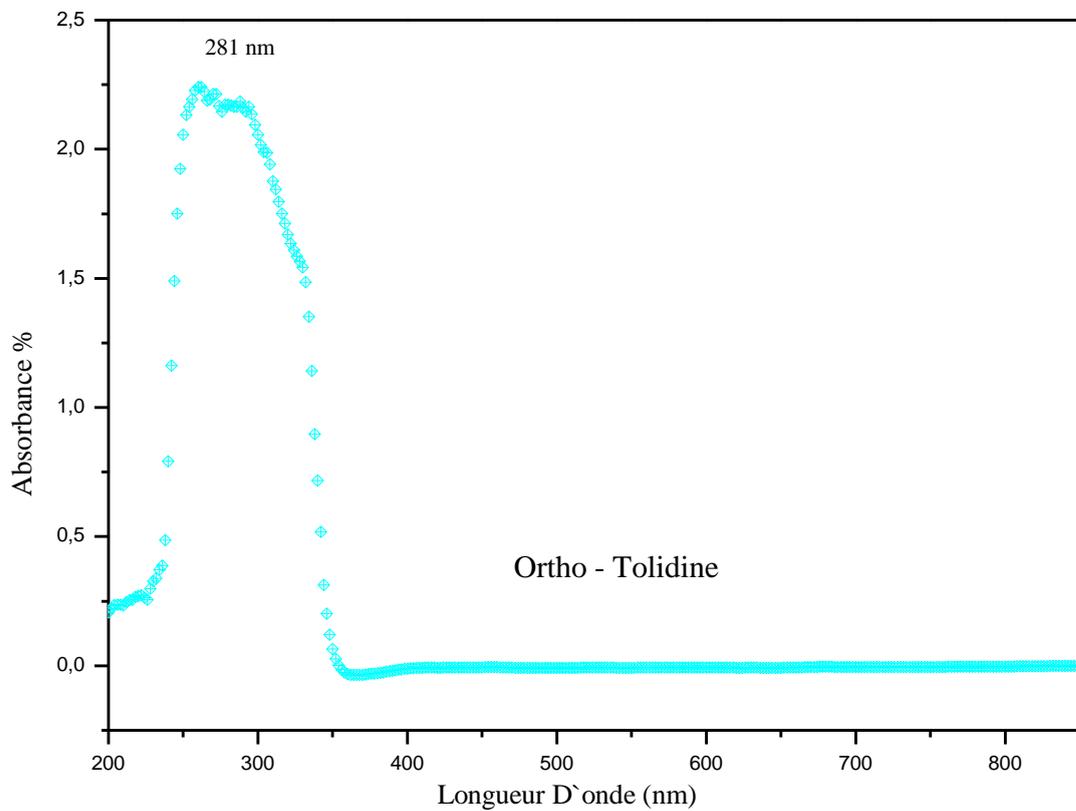


Figure 3.7 Spectre d'absorption UV-Visible de l'ortho-tolidine.

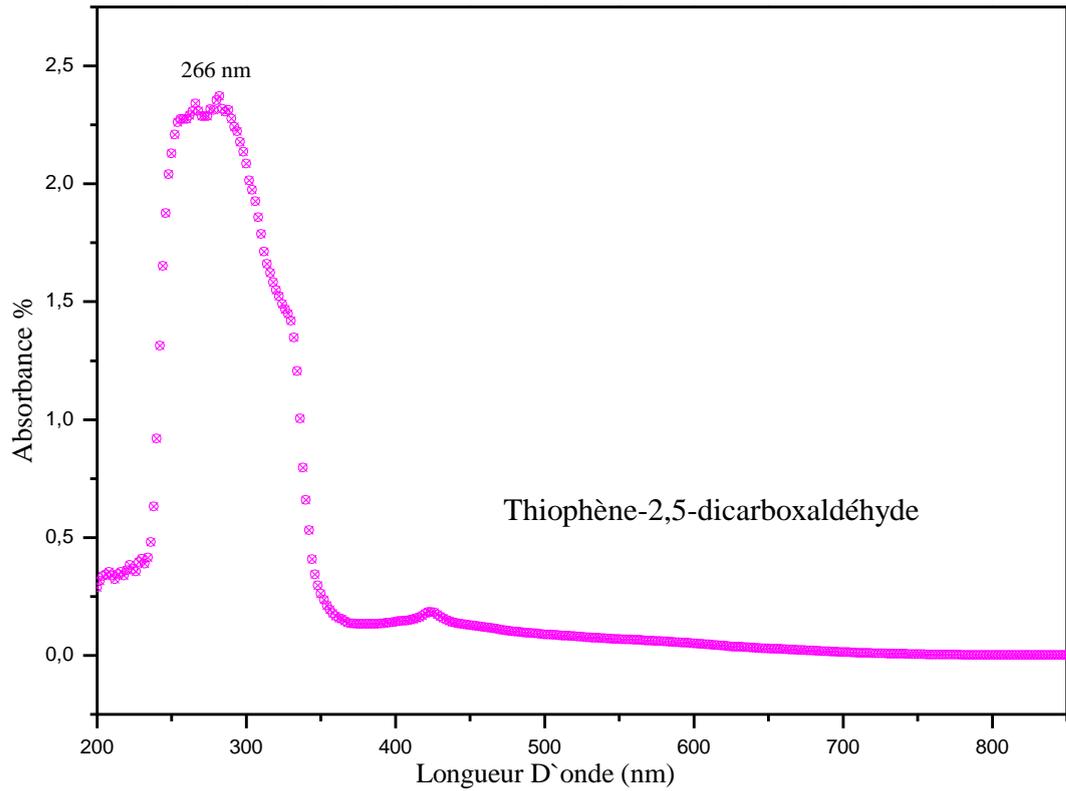


Figure 3.8 Spectre d'absorption UV-Visible de thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde .

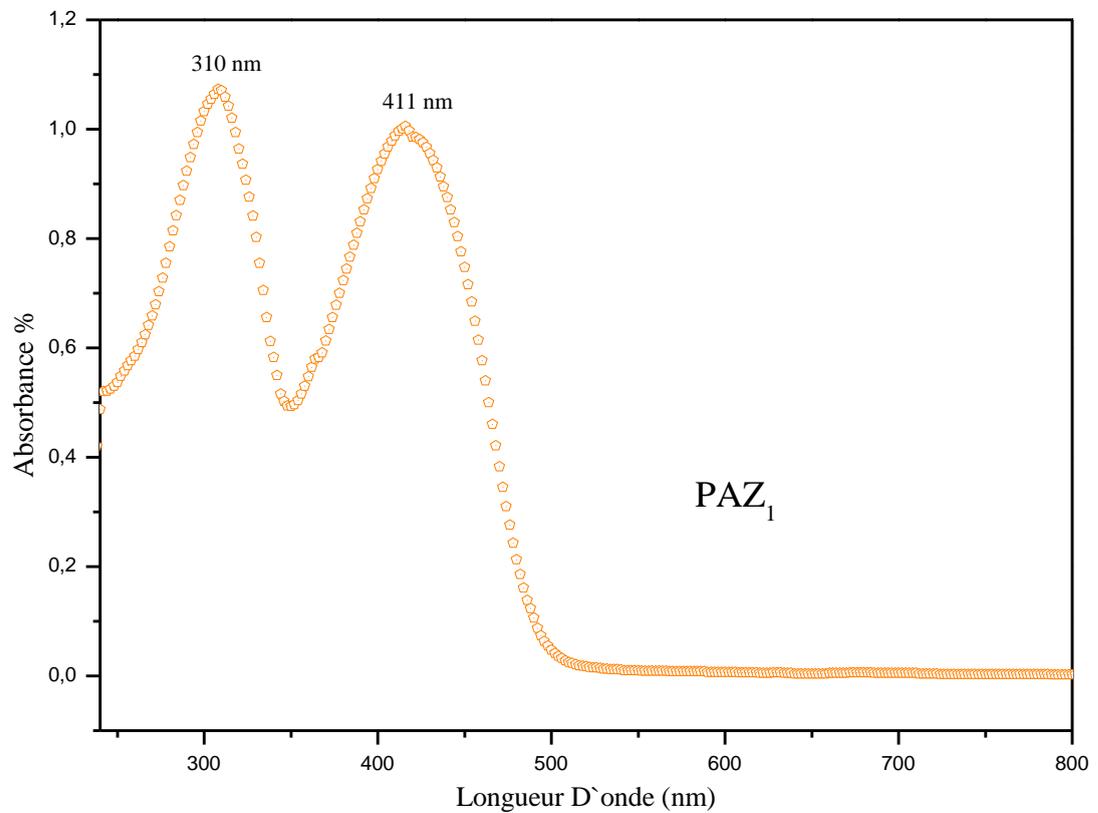


Figure 3.9 Spectre d'absorption UV-Visible de PAZ<sub>1</sub>

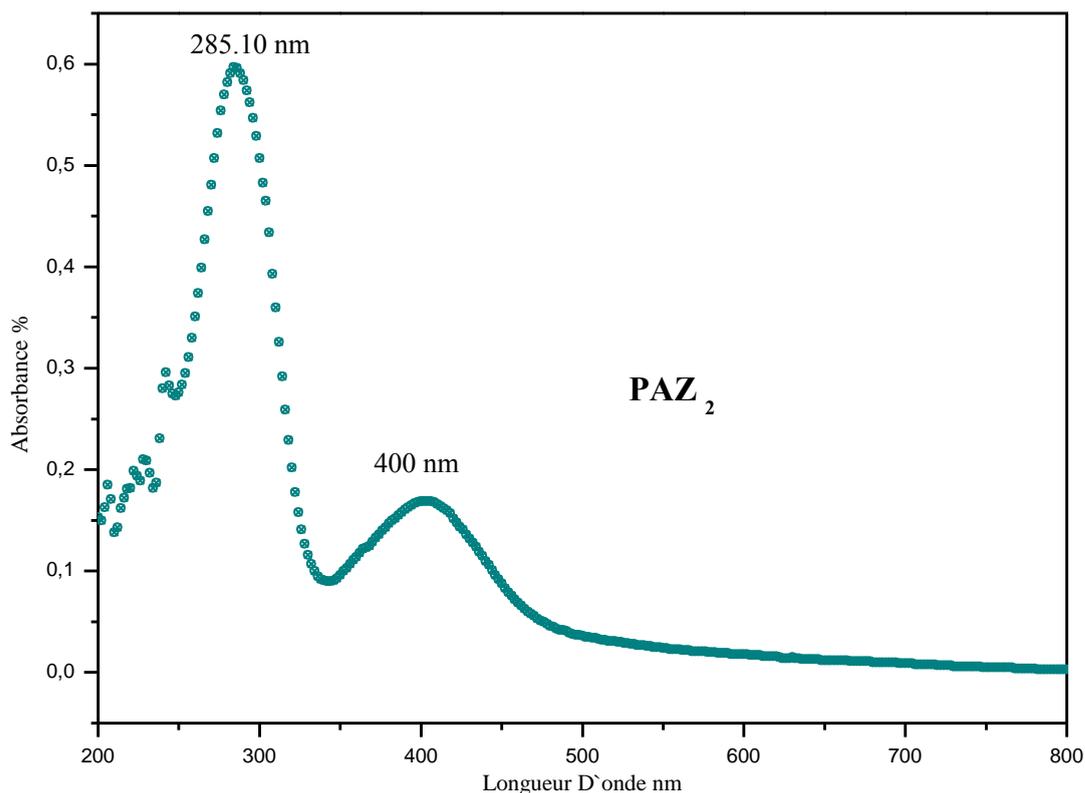


Figure 3.10 Spectre d'absorption UV-Visible de PAZ<sub>2</sub> .

L'analyse UV-Visible permet de déterminer la maximum longueur d'onde des espèces chimiques et les différents types des transitions.

Le spectre d'absorption UV-visible des monomères montrent l'apparition de quatre bandes d'absorptions :

- Les bande qui sont situées à 268 nm, 266 nm et 281 nm de Téré, ORT et Thio correspondent probablement à la transition de  $\pi$ - $\pi^*$  des unités benzène et thiophène. Nos résultats sont similaires à ceux de la littérature (S. Koyuncu et al, 2009 ; A. Iwan et al, 2015 ; I. Kaya. , 2016). chromophore C=C phénylique.
- La bande qui est située à 306 nm et à 418 nm correspond au chromophore C=O, (transition n- $\pi^*$ ) de la fonction aldéhyde.

L'absorbance UV-visible du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> dissous dans le (DMSO) est présentée dans la figure 3.9 et 3.10.

- On peut voir qu'il y a deux bandes d'absorption qui sont situées entre 250 - 350 nm (bande1) et 350-500 nm (bande 2) pour les deux copolymères :
- La bande 1 est attribuée aux transitions  $\pi-\pi^*$  de l'unité thiazole en PAZ<sub>1</sub> et de l'unité benzène en PAZ<sub>2</sub> (M. Bıyıkogl., 2013 ; H. Ciftci., 2011), tandis que la bande 2 est due à la transition  $\pi-\pi^*$  des conjugaisons imine (- CH=N- ) (I. Kaya, 2019) qui dénote l'énergie de gap optique du copolymère. Cela indique qu'un composé entièrement nouveau a été synthétisé.

En outre, les figures 3.11 et 3.12 illustrent la bande interdite du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub>. Elle a été extraite du tracé de Tauc, et  $E_g$  trouver est de 2,56 eV pour PAZ<sub>1</sub> et 2,68 eV pour PAZ<sub>2</sub>, ces résultats sont similaires à la recherche (G. Zotti., 2002), ce qui signifie que nos copolymères présentent des propriétés semi-conductrices.

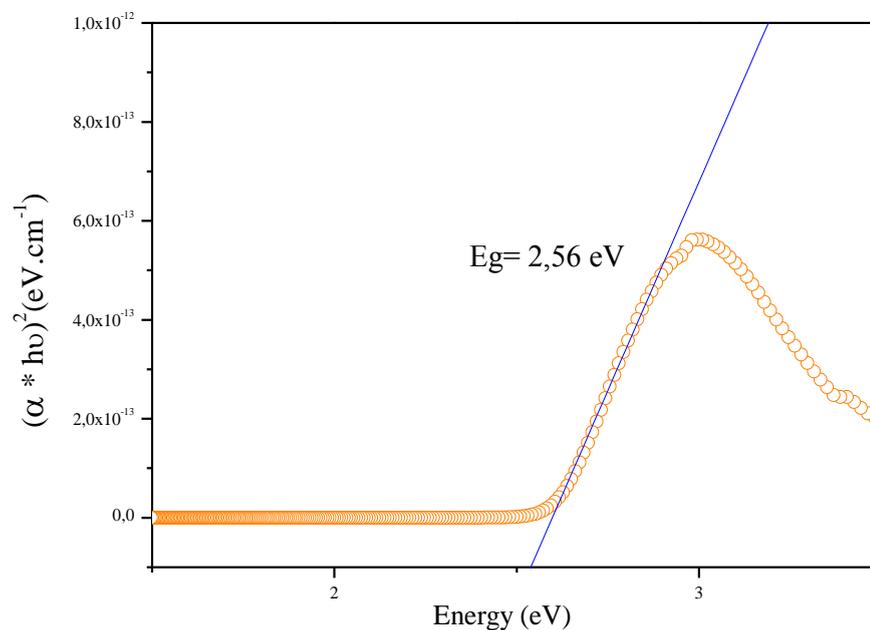


Figure 3.11 La variation de la bande interdite optique  $E_g$  du PAZ<sub>1</sub>.

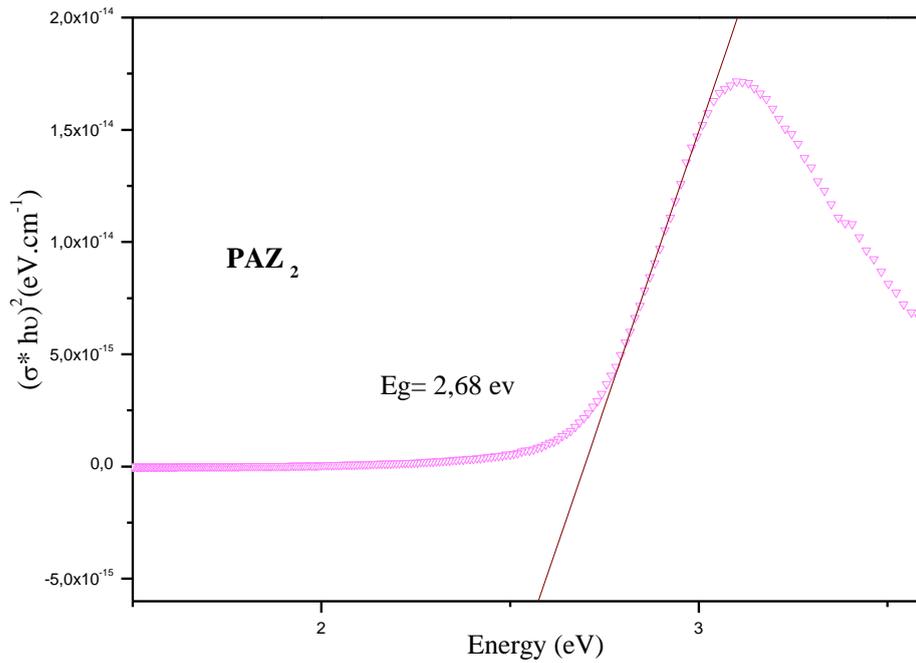


Figure 3.12 La variation de la bande interdite optique  $E_g$  du  $PAZ_2$ .

### 1.3.3. Détermination l'indice de diffraction

L'indice de réfraction diminue rapidement dans l'intervalle de longueur d'onde de 470 nm - 510 nm, puis une légère diminution dans la gamme de forte longueur d'onde entre 520 nm - 640 nm.

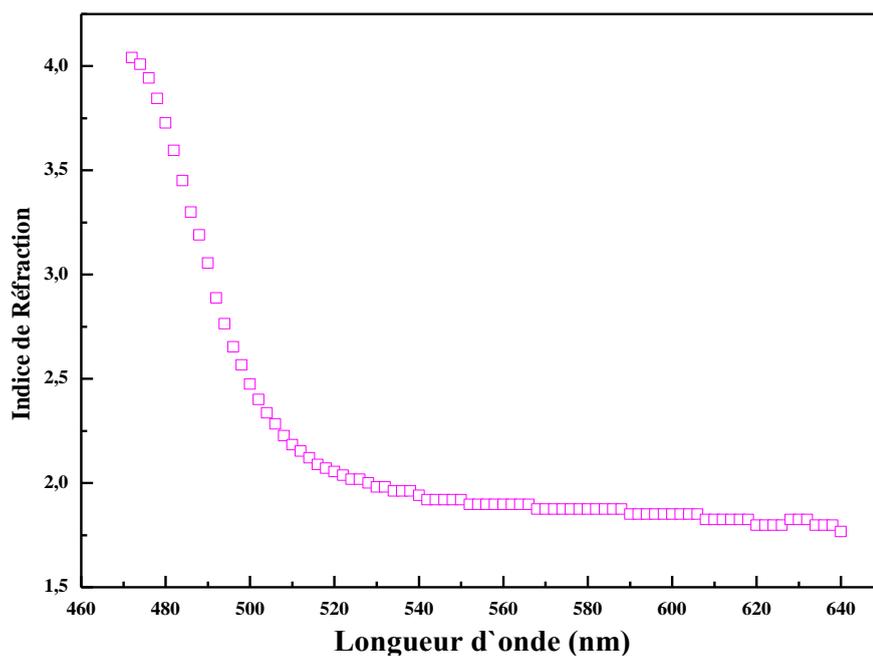


Figure 3.13 Variation de l'indice de réfraction dans le domaine UV du  $PAZ_1$ .

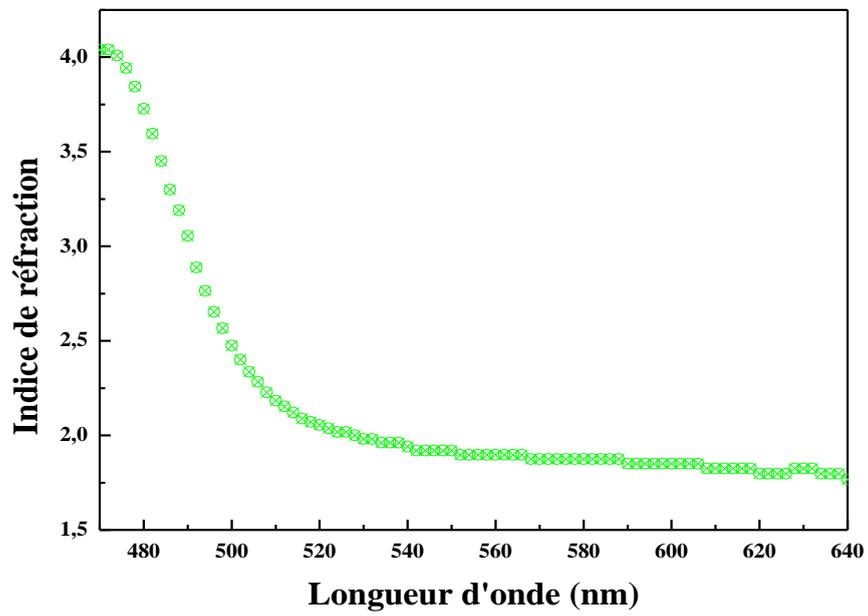


Figure 3.14 Variation de l'indice de réfraction dans le domaine UV du PAZ<sub>2</sub>.

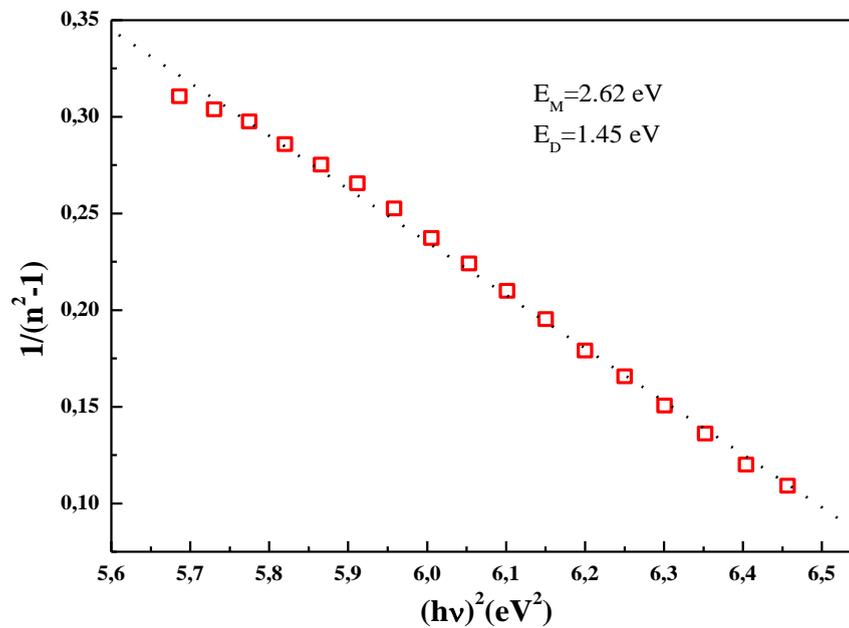


Figure 3.15 Modèle de Wemple et DiDomenico pour déterminer l'écart moyen  $E_M$ , l'énergie de dispersion  $E_D$  pour le copolymère PAZ<sub>1</sub>.

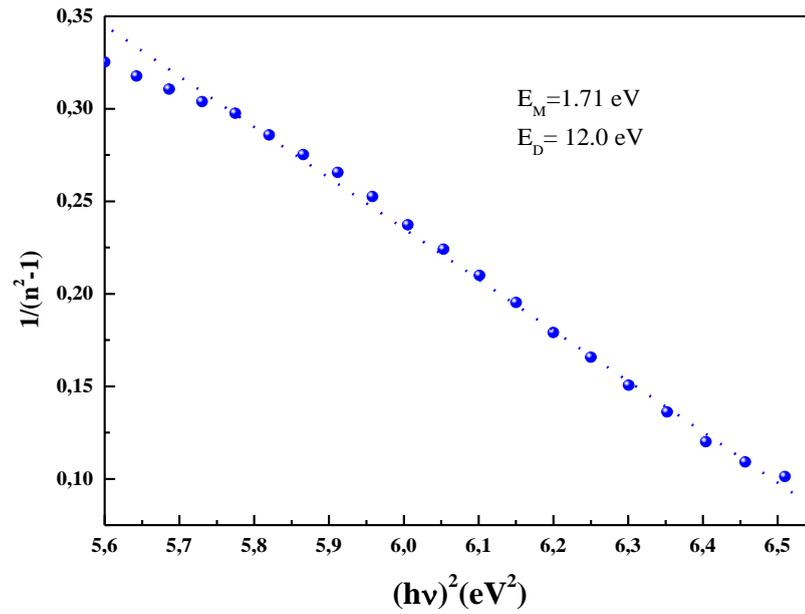


Figure 3.16 Modèle de Wemple et DiDomenico pour déterminer l'écart moyen  $E_M$ , l'énergie de dispersion  $E_D$  pour le copolymère PAZ<sub>2</sub>.

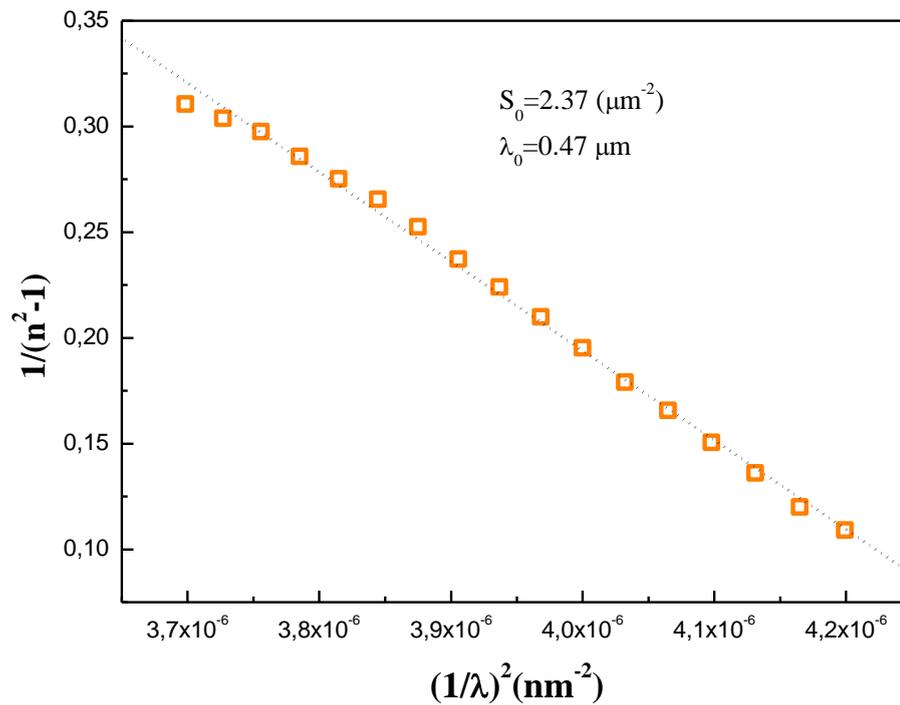


Figure 3.17 Détermination de la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur ( $\lambda_0$ ) et de la force de la longueur de l'oscillateur ( $S_0$ ) à partir de la variation  $(n^2-1)^{-1}$  pour le copolymère PAZ<sub>1</sub>.

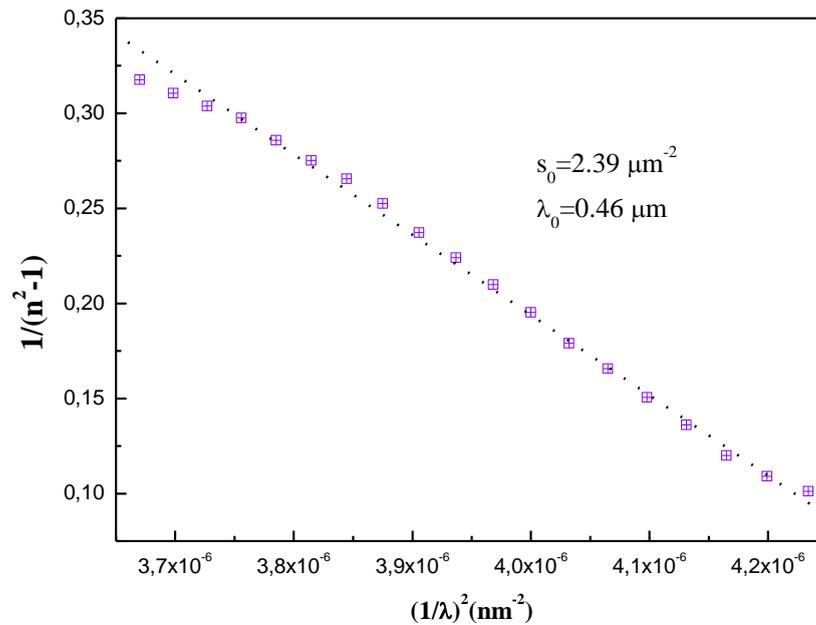


Figure 3.18 Détermination de la longueur d'onde moyenne de l'oscillateur ( $\lambda_0$ ) et de la force de la longueur de l'oscillateur ( $S_0$ ) à partir de la variation  $(n^2-1)^{-1}$  pour le copolymère PAZ<sub>2</sub>.

Les paramètres de dispersion du diagramme de Sell-Meier, tels que l'énergie de l'oscillateur unique ( $E_0$ ) et l'énergie de dispersion ( $E_d$ ), ont été obtenus en ajustant la ligne droite dans le diagramme  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $(h\nu)^2$ , comme le montre les figures 3.15 et 3.16, et leurs valeurs ont été calculées à partir de la pente ( $-1/E_0E_d$ ) et de l'ordonnée à l'origine ( $E_M/E_D$ ). Les valeurs de  $E_M$  et  $E_D$  ont été déterminées comme étant respectivement de 2,62 eV et 1,45 eV pour le PAZ<sub>1</sub> et de 1,71 eV et 12 eV pour le PAZ<sub>2</sub>. L'équation de Sellmeier calcule l'indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde sur la base d'une constante liée à l'absorption en utilisant la relation de Kramers-Kronig entre l'absorption optique et l'indice de réfraction. La longueur d'onde moyenne de l'oscillateur ( $\lambda_0$ ) et l'intensité de la longueur de l'oscillateur ( $S_0$ ) ont été obtenues en ajustant la ligne droite dans le tracé de  $(n^2-1)^{-1}$  en fonction de  $\lambda^{-2}$ , comme le montrent les figures 3.17 et 3.18. Leurs valeurs ont été calculées à partir de la pente ( $1/S_0$ ) et de l'ordonnée à l'origine ( $1/\lambda^2 S$ ).

### 1.3.4. Analyse $^1\text{H}$ -RMN

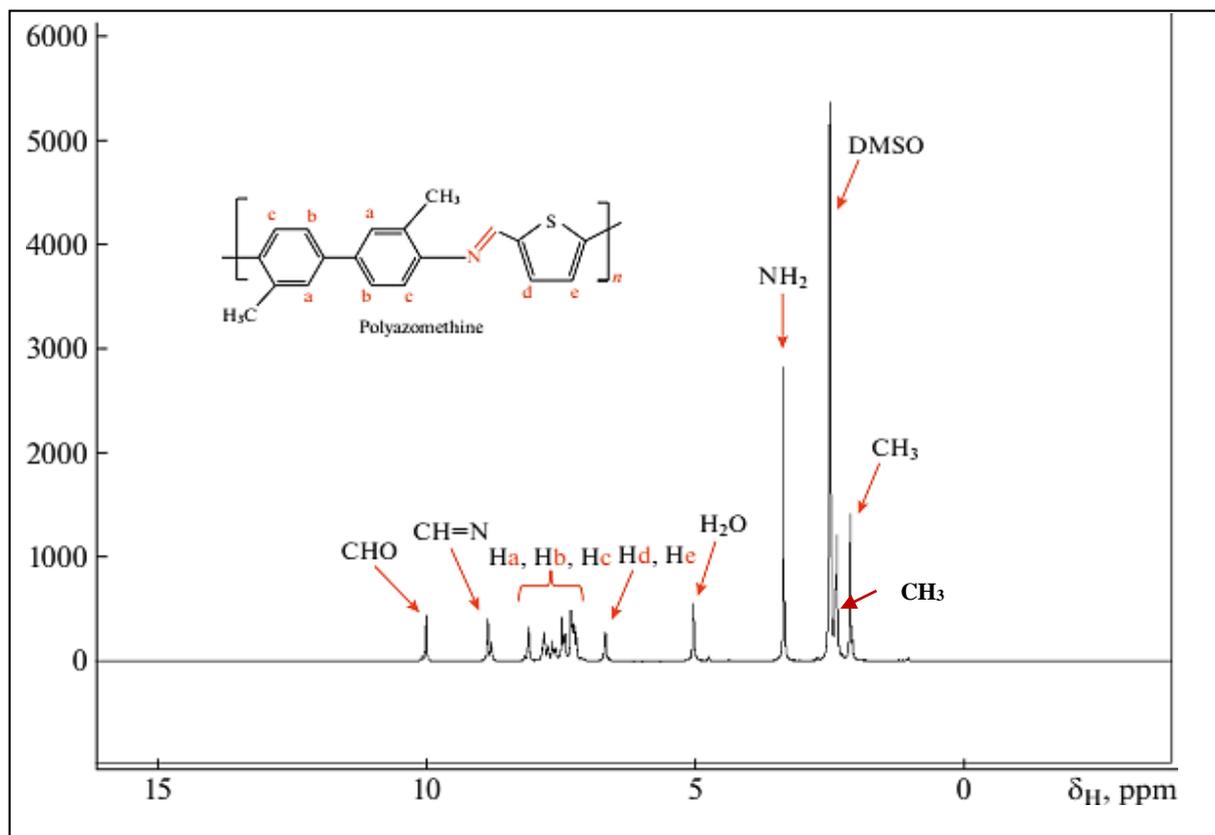


Figure 3.19  $^1\text{H}$ -NMR spectre de PAZ<sub>1</sub>.

Les spectres  $^1\text{H}$ -NMR du copolymère sont présentés dans la figure 3.19. Ils contiennent plusieurs types de signaux attribués comme suit : le singulet à 8,84 ppm est dû à l'imine ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) (S. Destri., 1999), le multiple entre 7,31 et 8,09 ppm comprend des pics sur les positions a, b et c dus à des protons aromatiques.

Les pics entre 6,66 et 6,69 ppm peuvent être attribués à des protons sur les positions d et e des anneaux thiazoliques. Le pic à 2,13 ppm est dû à un proton  $\text{CH}_3$ . Le pic présent à 2,50 ppm représente le déplacement chimique du solvant (DMSO- $d_6$ ) et le pic de l'eau était à 5,00 ppm.

Enfin, nous avons observé la présence de fonctions aldéhyde et amine terminales à 10,00 et 3,36 ppm, respectivement. Les caractéristiques fournies par les spectres UV-Visible, les spectres IR et le spectre  $^1\text{H}$ -NMR confirment la formation du copolymère et appuient la voie de synthèse adoptée.

### 1.3.5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

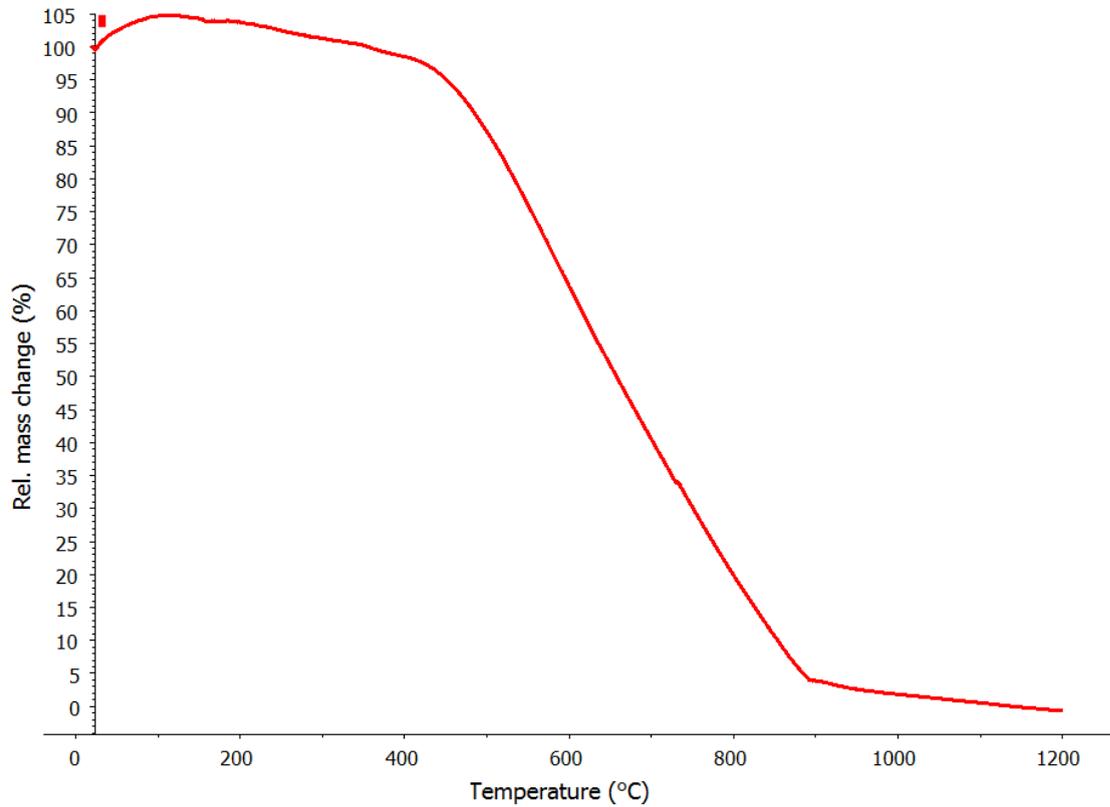


Figure 3.20 Analyse thermogravimétrique (ATG) pour le PAZ<sub>1</sub>.

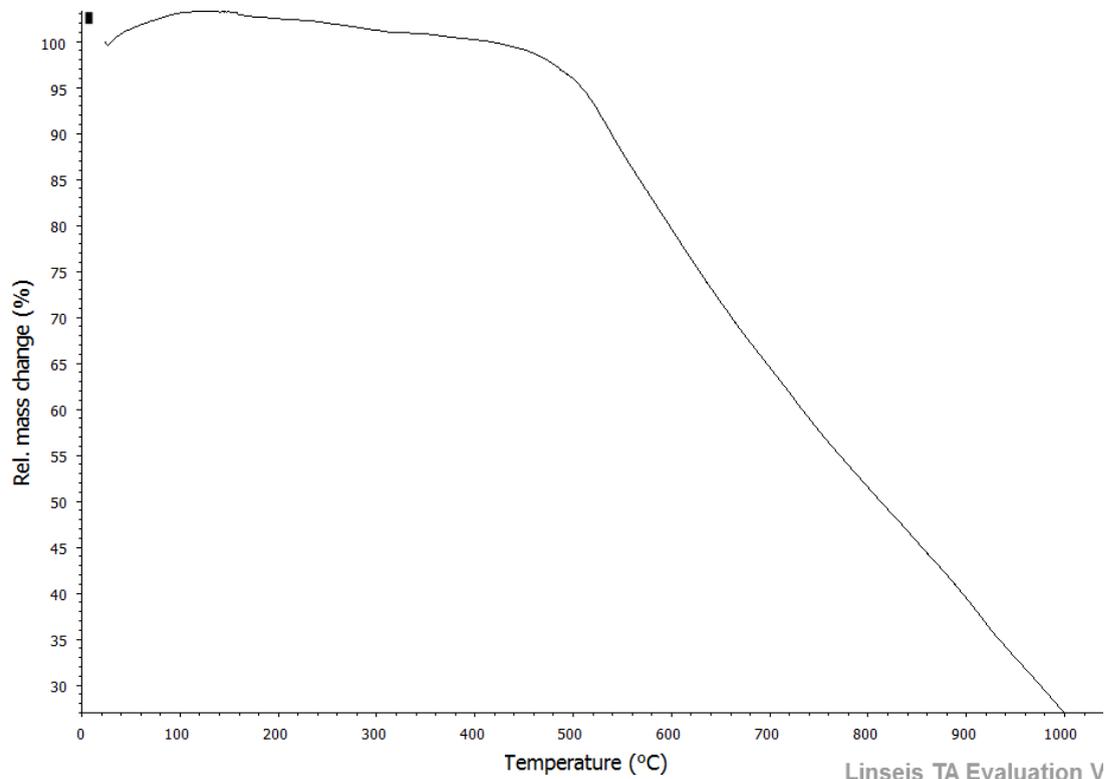


Figure 3.21 Analyse thermogravimétrique (ATG) pour le PAZ<sub>2</sub>.

Linseis TA Evaluation V

La stabilité thermique des polymères conducteurs est essentielle pour leurs applications potentielles. Le thermogramme a été enregistré à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans une atmosphère d'azote.

Le thermogramme (Figure 3.20 et 3.21) montre une perte de poids en deux étapes :

- La première perte de poids de 5% - 10% en dessus de 180°C - 500°C est probablement due à la perte des résidus, de solvant, de monomères et de faible poids moléculaire (M. Bıyıkoglu., 2013 ;S. Dilek., 2019).
- La deuxième dégradation se produit entre 500°C - 900°C avec une perte de poids de 89% et 92% pour PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub>, suite par une perte de poids complète observée à 900°C (A. Khan Asif.,2007).

Les résultats de l'analyse thermique montrent que le PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> présente une stabilité thermique exceptionnelle.

### 1.3.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

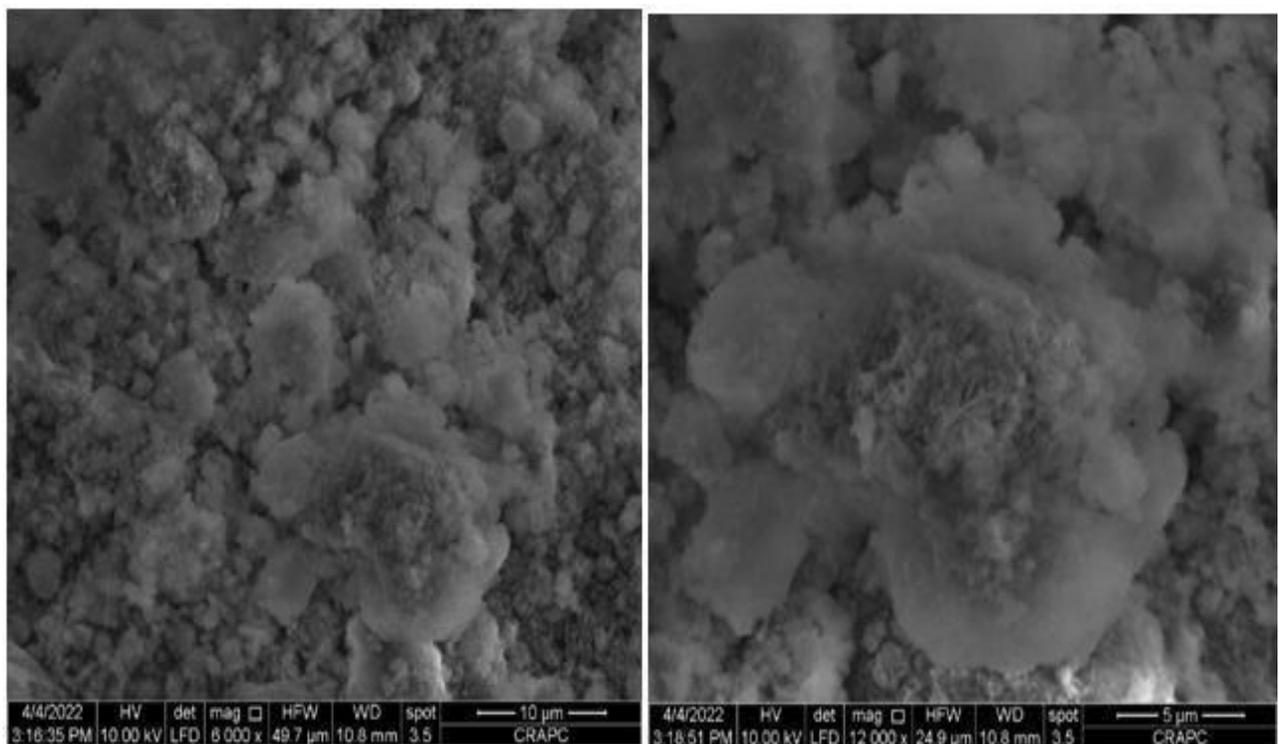


Figure 3.22 Images MEB du PAZ<sub>1</sub>.

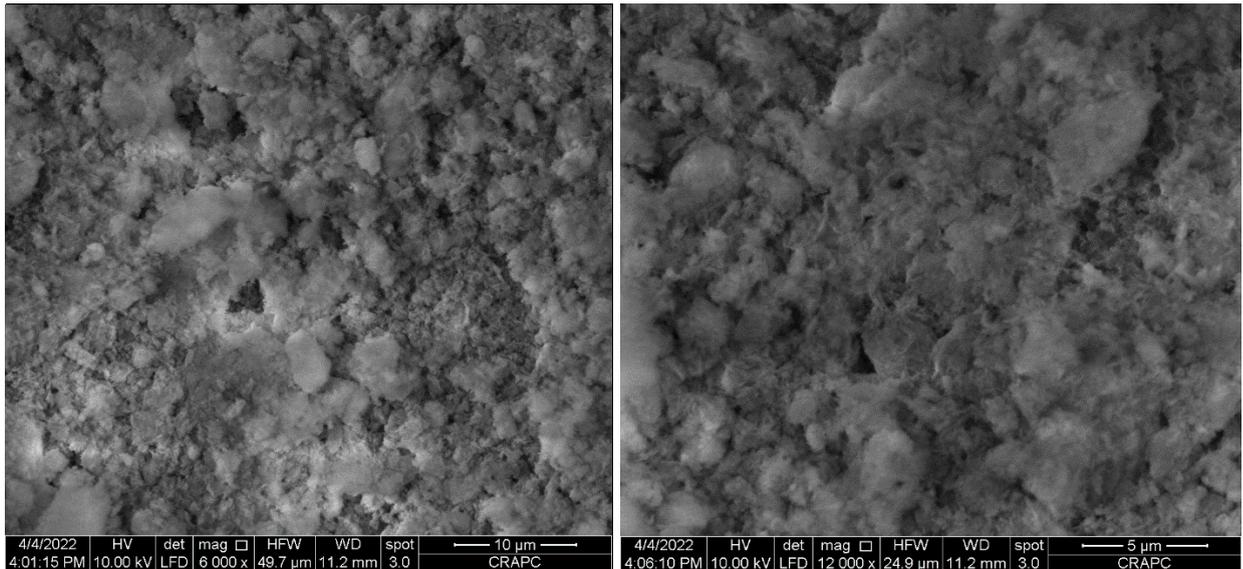


Figure 3.23 Image MEB du PAZ<sub>2</sub>.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour déterminer les propriétés morphologiques du produit synthétisé utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Dans l'ensemble des deux copolymères, nous observons des particules ont une forme différente avec une taille irrégulière et des arêtes vives réparties partout, ce qui indique que leur surface est hétérogène, et elles ont également une petite taille qui se situe dans la gamme microscopique. Ces résultats sont similaires à (S. Dilek , 2017 ; B. Alouche, 2020 ; I. Kaya , 2016 ; A. Khan Asif , 2007 ;H. Zou., 2016), ce qui confirme les résultats obtenus avec la XRD.

### 1.3.7. Caractérisation par diffraction aux rayons X (DRX)

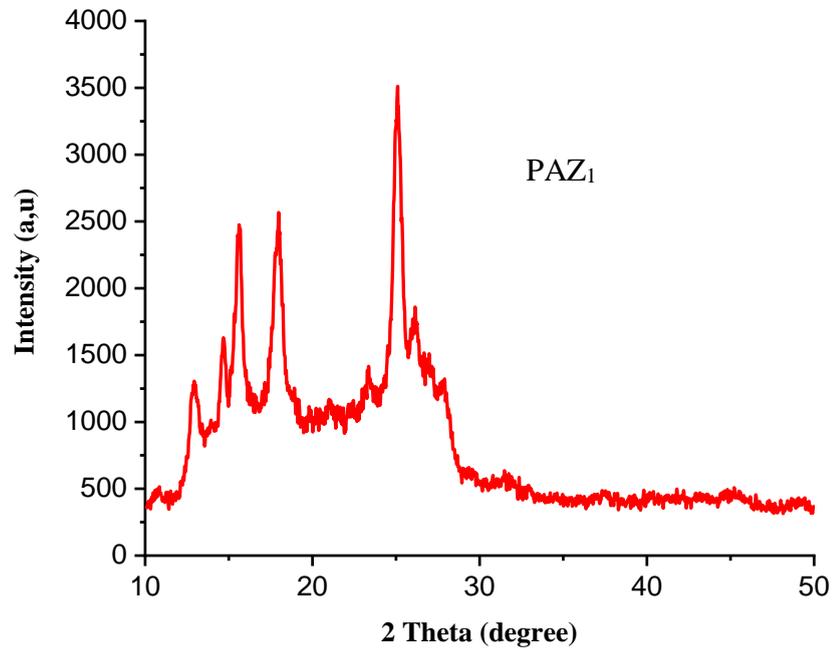


Figure 3.24 Spectre de diffraction des rayons X du PAZ<sub>1</sub>.

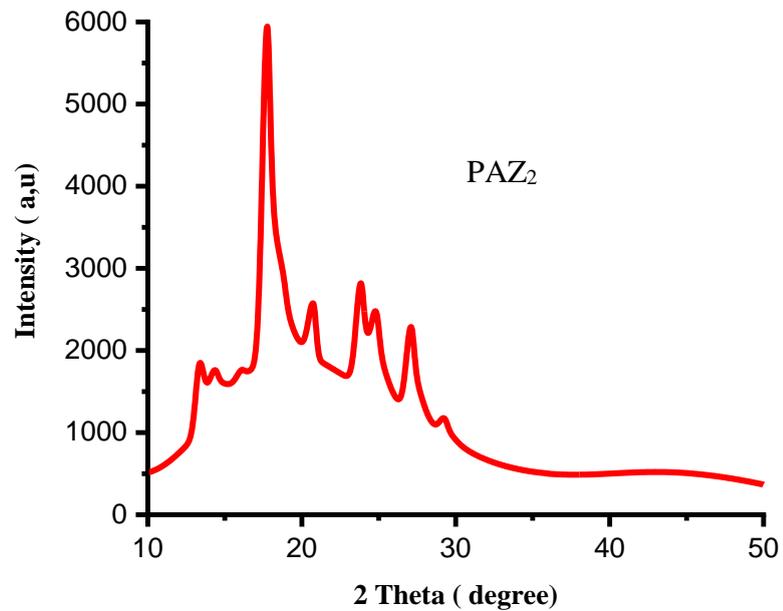


Figure 3.25 Spectre de diffraction des rayons X du PAZ<sub>2</sub>.

Le spectre de diffraction des rayons X de chaque copolymère enregistré dans les échantillons de poudre présente par les figures 3.24 et 3.25 :

- Quelques petits pics cristallins supplémentaires dans le spectre à des valeurs  $2\theta$  égales à  $12,93^\circ$ ,  $14,68^\circ$ ,  $15,64^\circ$ ,  $17,95^\circ$  et  $25,08^\circ$  ( $PAZ_1$ ), et à  $13,6^\circ$ ,  $19,48^\circ$ ,  $22,34^\circ$ ,  $24,03^\circ$ ,  $26,88^\circ$ , et  $27,07^\circ$  ( $PAZ_2$ ). D'après ces résultats, nous pouvons suggère que les copolymères ont une nature semi-cristalline. (A. Khan Asif, 2007).

### 1.3.8. Le teste de solubilité



Figure 3.26 Tests de solubilité des copolymères  $PAZ_1$  et  $PAZ_2$  dans : (a) chloroforme, (b) DMF, (c)acétonitrile, (d) acétone, (e) DMSO, (f) toluène, (g) éthanol.

**Tableau 3.1** Test de solubilité des copolymères synthétisés (0,05 g dans 1 ml).

<i>Solvant</i>	<i>Résultats</i>
<i>Chloroforme</i>	+
<i>Dimethyl Formamide</i>	+
<i>Acétone</i>	+
<i>Toluène</i>	+
<i>Acétonitrile</i>	+
<i>Dimethyl Sulfoxide</i>	+
<i>Ethanol</i>	-

+ Soluble - non soluble

Des tests de solubilité ont été réalisés pour s'assurer que les copolymères produits sont solubles dans la plupart des solvants organiques connue ainsi que les autres polyazométhines citées dans la littérature (A. Vlad. et al, 2008 ; H. Gherras. et al, 2018).

Une petite quantité de poudre de chaque copolymère (couleur orange c'est le PAZ<sub>1</sub>, couleur jaune c'est le PAZ<sub>2</sub>) a été placée dans une quantité de solvant (incolore). Tous les résultats montrent la formation d'une solution orange homogène à l'exception du solvant éthanol comme illustré dans la figure 3.26.

## 2. Optimisation des paramètres réactionnels

### 2.1. L'étude de l'effet du temps sur le rendement

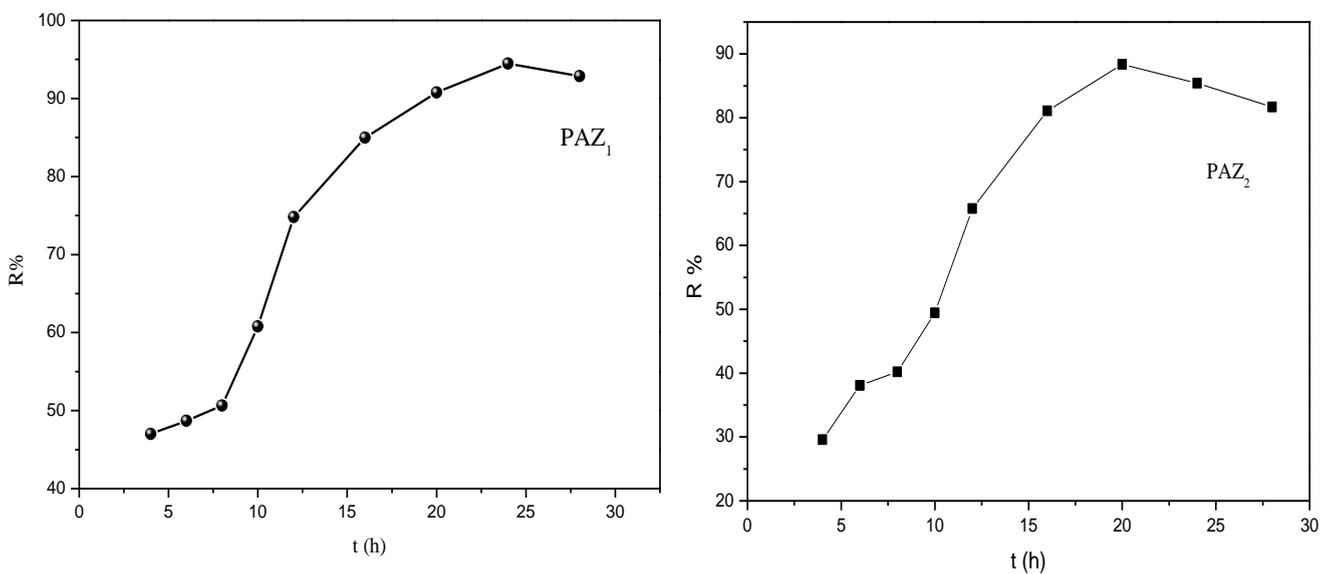


Figure 3.27 Le rendement en % du copolymère PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction de polymérisation.

**Tableau 3.2** Le rendement en % du copolymère PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction de polymérisation.

Temps (h)	4	6	8	10	12	16	20	24	28
PAZ <sub>1</sub> : R %	42.09	46.59	51.82	60.05	74.8	84.87	90.75	<b>94.47</b>	92.34
PAZ <sub>2</sub> : R %	29.56	38.09	40.21	49.45	65.77	81.1	<b>88.38</b>	85.43	81.68

Le rendement en fonction du temps de polymérisation (par condensation) du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en présence de 10 % de Mag-H<sup>+</sup> est présenté dans la figure 3.27. Les deux courbes montrent deux étapes de polymérisation en fonction du temps. Au cours de la première étape (de 2 à 20 h), le rendement en % augmente avec le temps, puis la courbe présente un plateau tout au long de la deuxième étape (de 20 à 28 h) donnant d'excellents taux. Par conséquent, le temps de polymérisation optimal était de 24 h pour le PAZ<sub>1</sub> et de 20h pour le PAZ<sub>2</sub>, ce qui a donné un rendement de 94,4 % et 88.38 % respectivement. Ils ont été fixés pour le reste de cette étude.

## 2.2. L'étude de l'effet de la température sur le rendement

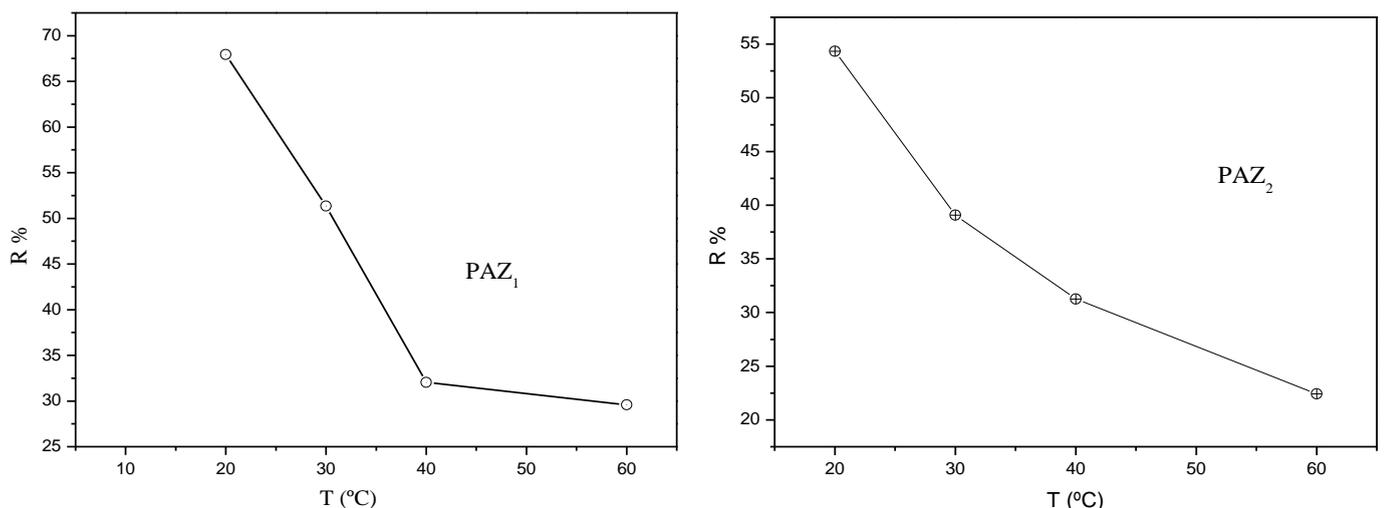


Figure 3.28 Variation du % de rendement du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> en fonction de la température de la réaction de polymérisation.

**Tableau 3.3** Variation du % de PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> par l'effet de la température sur la réaction de polymérisation.

Température (°C)	20	30	40	60
PAZ <sub>1</sub> : R %	67.92	51.33	32.04	29.58
PAZ <sub>2</sub> : R %	54.33	39.07	31.26	22.43

La figure 3.28 illustre un effet significatif de la température de polymérisation sur le rendement en % des deux copolymères. Quatre expériences ont été réalisées à différentes températures. Le rendement en % de la polymérisation est diminué lorsque la température passe de 20°C à 60°C. Ce comportement indique que la température optimale de la réaction de polymérisation se situe autour de 20°C.

### 2.3. L'étude de l'effet du catalyseur sur le rendement

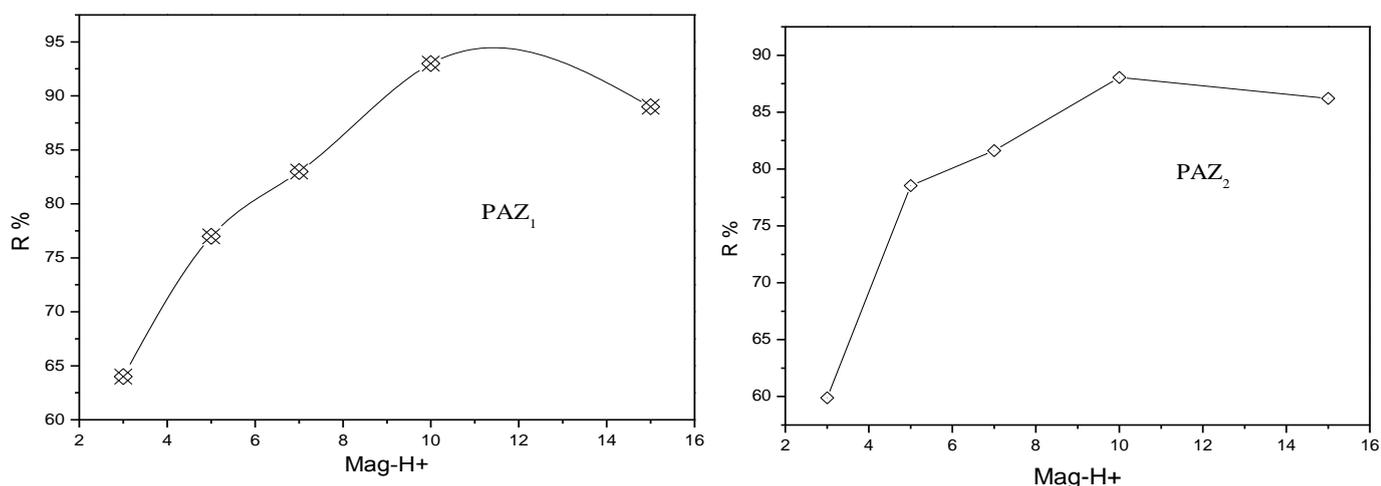


Figure 3.29 Effet de la quantité de Mag-H<sup>+</sup> sur le % de rendement du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub>.

**Tableau 3.4** Effet de la quantité de Mag-H+ sur le R %.

<i>Mag-H+</i> (%)	3	5	7	<b>10</b>	15
<i>R % du PAZ<sub>1</sub></i>	64.03	77.43	83.98	<b>93.23</b>	88.54
<i>R % du PAZ<sub>2</sub></i>	59.89	78.54	81.62	<b>88.04</b>	86.21

La quantité de Mag-H+ est illustrée dans le tableau 3.4, qui utilise différents rapports de poids Mag-H+/monomères. Le rendement maximal de 93,4 % pour le PAZ<sub>1</sub> et 88.04 pour le PAZ<sub>2</sub> est atteint pour 10 % en poids de Mag-H+, et une addition plus importante d'argile entraîne une diminution relative du rendement de la réaction. Cette diminution est probablement le résultat du nombre de "sites actifs initiateurs" responsables de l'induction de la polymérisation, ce nombre étant proportionnel à la quantité de catalyseur utilisée dans la réaction (H. Gherras et al, 2019).

#### 2.4. L'étude de l'effet du pourcentage des monomères sur le rendement

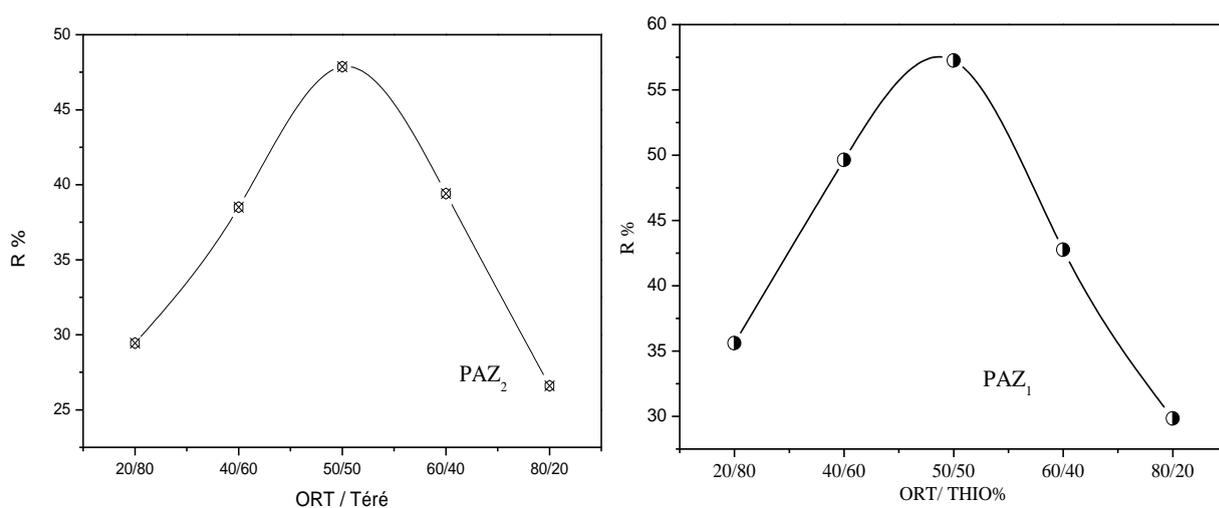


Figure 3.30 Variation du % de rendement des PAZs en fonction du rapport molaire.

**Tableau 3.5** L`effet du rapport molaire des monomères sur du rendement %.

<i>Mol/ratio (ORT / Thio)</i>	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
<i>R % du PAZ<sub>1</sub></i>	35.6	49.65	<b>57.24</b>	42.77	29.32
<i>R % du PAZ<sub>2</sub></i>	29.44	38.5	<b>47.87</b>	39.41	26.6

Les copolymères ont été synthétisés à différents rapports molaires d'ORT avec de Thio et d'ORT avec de Téré comme le montre la figure 3.30. Le résultat indique clairement que les copolymères ont été influencés de manière significative par le rapport de monomère. Ils présentent le rendement le plus élevé à un rapport 50-50 du mélange de monomères, donc si la quantité de l'un de ces deux monomères augmente, la vitesse de polymérisation diminuera.

## 2.5. L'étude de l'effet du solvant sur le rendement

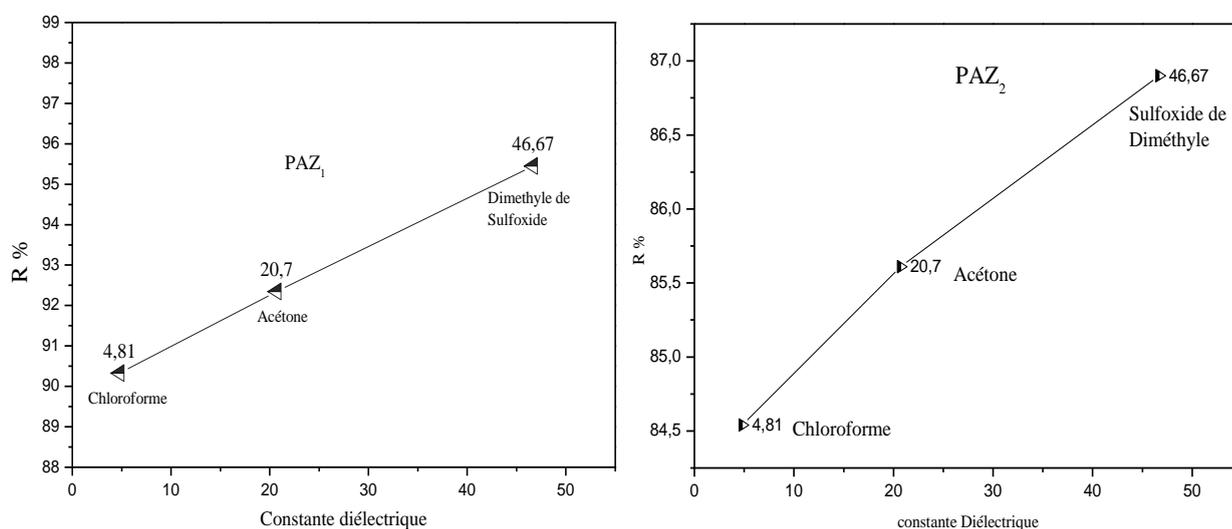


Figure 3.31 Effet du solvant sur la polymérisation.

**Tableau 3.6** Effet de solvant sur la réaction de polymérisation.

<i>constante Diélectrique</i>	<i>Chloroforme (4.81)</i>	<i>Acétone (20.7)</i>	<i>Sulfoxyde de Diméthyle (46.67)</i>
<b><i>R % du PAZ<sub>1</sub></i></b>	90.01%	92.07%	<b>93.2%</b>
<b><i>R % du PAZ<sub>2</sub></i></b>	84.54	85.61	<b>86.90</b>

La polymérisation du PAZs a été réalisée dans l'acétone (constante diélectrique = 20,7), le sulfoxyde de diméthyle (constante diélectrique = 46,67) et le chloroforme (constante diélectrique = 4,81). L'effet du solvant sur la polymérisation du PAZs a été détecté. Le taux de polymérisation dans le sulfoxyde de diméthyle s'est avéré beaucoup plus élevé que dans les autres solvants, comme l'illustre la figure 3.31.

### 3. Conclusion

Synthèse deux nouveaux polyazométhine par la copolymérisations de deux monomères (ortho-tolidine, thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde) et (ortho-tolidine, téréphtaladeheyde) en utilisant Mag-H<sup>+</sup> comme catalyseur.

Bien que morphologiquement et optiquement identiques, ces molécules ont présenté des caractéristiques électriques et thermiques différentes. Les structures des copolymères synthétisés ont été confirmées par des analyses ATG, de diffraction des rayons X, FTIR, 1H- NMR et UV-Vis. Avec une bande interdite d'environ 2,56 eV pour le PAZ<sub>1</sub> et 2,68 eV pour le PAZ<sub>2</sub>, les copolymères d'imine peuvent être utilisés dans des applications électriques, optoélectriques, électrochimiques et photovoltaïques en raison de leurs propriétés semi-conductrices.

Les résultats FT-IR confirment la réaction de polycondensation par l'apparition de la bande C=N. D'après les analyses ATG et DRX, les deux PAZs présentent une structure semi-cristalline et une bonne stabilité thermique qui pourrait être utilisée dans des applications à des températures plus élevées.

Le rendement de la réaction a pu être amélioré avec les paramètres optimisés tels que le temps (24h et 20h), la température (20°C), le catalyseur (10wt% de Mag-H<sup>+</sup>).

## Les Références Bibliographiques

- A. Iwan et al, 'ScienceDirect New environmentally friendly polyazomethines with thiophene rings for polymer solar cells', *Solar Energy*, 117, pp. 246–259. (2015). doi: 10.1016/j.solener.2015.03.051.
- A. Khan Asif, A. Khan Anish, 'Preparation and characterization of a new organic-inorganic nano-composite poly-o-toluidine Th(IV) phosphate: Its analytical applications as cation-exchanger and in making ion-selective electrode', *Talanta*, 72(2), pp. 699–710. (2007). doi: 10.1016/j.talanta.2006.11.044.
- A. Pajak et al, 'Synthesis and Characterization of New Conjugated Azomethines End-Capped with Amino-thiophene-3,4-dicarboxylic Acid Diethyl Ester', *International Journal of Molecular Sciences*, 23(15). (2022). doi: 10.3390/ijms23158160.
- B. Alouche, A. Yahiaoui, A. Dehbi, 'Synthesis and Characterization of Hybrid Material Based on Poly (pyrrole-co-N-methyl pyrrole) and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>', *Polymer Science - Series B*, 62(6), pp. 750–755. (2020). doi: 10.1134/S1560090420330015.
- B. Alouche, A. Yahiaoui, A. Dehbi, A. Hachemaoui, 'Investigation of Structural and Optical Properties of Conductive Polymer Doped with Tin Oxide via in Situ Polymerization', *Polymer Science - Series A*, 63(6), pp. 865–871. (2021). doi: 10.1134/S0965545X21350017.
- F. Song et al, 'Tunable "soft and stiff", self-healing, recyclable, thermadap shape memory biomass polymers based on multiple hydrogen bonds and dynamic imine bonds', *Journal of Materials Chemistry A. Royal Society of Chemistry*, 7(21), pp. 13400–13410. (2019). doi: 10.1039/c9ta03872h.
- G. Zotti, A. Randi, S. Destri, W. Porzio, and G. Schiavon, "Polyconjugated azomethine layers by sequential condensation of  $\alpha,\alpha'$ -dialdehyde-oligothiophenes and 4,4'-diaminodiphenylenes on ITO/glass electrodes," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4550–4557. (2002). doi: 10.1021/cm020619v.
- H. Ciftci, H. Testereci, Z. Oktem, 'Electrochemical polymerization of 2-aminothiazole', *Polymer Bulletin*, 66(6), pp. 747–760. (2011). doi: 10.1007/s00289-010-0307-9.
- H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfedal, A. Dehbi and A. Mourad, 'Synthesis and characterization of poly (2,5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) semiconductor copolymer', *Journal of Semiconductors*, 39(9), pp. 1–7. (2018). doi:http://www.jos.ac.cn/article/id/8e9802d4-3a77-441a-8e3f-37724fc0d944.

- H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfedal, A. Dehbi and A. Zeinert, 'Synthesis and characterization of poly(pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) (PPNC), a new copolymer for solar cells applications', *Polymers and Polymer Composites*, 28(4), pp. 265–272. (2019) doi: 10.1177/0967391119872876.
- H. Yusuke, K. Takaomi, 'Effect of Acidic Catalyst on Properties of Novel Conductive Copolymer Films Made of Pyrrole and Formyl Pyrrole', *Journal Engineering*, 4, 139-145, (2012). DOI: 10.4236/eng.2012.43018.
- H. Zou, L. Wang, X. Wang, L. Pengfei, L. Yaozu, 'Chemical oxidative polymerization of 2-aminothiazole in aqueous solution: Synthesis, characterization and kinetics study', *Polymers*, 8(11). (2016) doi: 10.3390/polym8110407.
- I. Kaya, F. Yener, 'Synthesis, Electrochemical and Fluorescence Properties of Poly ( azomethine-naphthalene ) s', *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(7), pp. 6339–6349. (2019).doi: 10.1007/s13369-019-03777-y.
- I. Kaya, M. Yıldırım, 'Soluble semi-conductive chelate polymers containing Cr (III) in the backbone : Synthesis , characterization , optical , electrochemical , and electrical properties', *Polymer journal*, 50, pp. 5653–5660. (2009). doi: 10.1016/j.polymer.2009.06.053.
- I. Kaya, N. Cıtakoglu, F. Kolcu, 'Synthesis and characterization of semi-conductive, thermally stable imine polymers containing methyl silane group', *Polymer Bulletin*, 74(4), pp. 1343–1369. (2016). doi: 10.1007/s00289-016-1780-6.
- J. Nam et al, 'Ion-conductive self-healing polymer network based on reversible imine bonding for Si electrodes', *Journal of Power Sources*. Elsevier B.V., 499(March), p. 229968. (2021). doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229968.
- K. Sirilak, S. Kawee, L. Sarintorn, 'Effect of surfactant on conductivity of Poly(pyrrole-co-formyl pyrrole) via Emulsion Polymerization', *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 24 no.2 pp.29-34, (2014). DOI : 10.14456/jmmm.2014.1.
- L. Bai, X. Yan, F. Bingwei, Z. Junping, 'Mechanically strong, healable, and reprocessable conductive carbon black/silicone elastomer nanocomposites based on dynamic imine bonds and sacrificial coordination bonds', *Composites Part B: Engineering*. Elsevier Ltd, 223(March), p. 109-123. (2021) doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109123.
- L. Fu-han, J. Bai, Y. Guang, M. Fang-hong, H. Yan-jun, N. Hai-jun, 'A Robust Nonvolatile Resistive Memory Device Based on a Freestanding Ultrathin 2D Imine Polymer Film', *Advanced Materials*, 31(28), pp. 1–7. (2019), doi: 10.1002/adma.201902264.

- L. Mouacher, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Dehbi, A. Benkouider, ‘Synthesis and Characterization of Conducting Poly(2-aminothiazole)/Modified-Clay Nanocomposites’, *Polymer Science - Series B*, 63(3), pp. 314–321. (2021).doi: 10.1134/S156009042103012X.
- L. Ravikumar, I. Pradeep, R. Thangaiyan, M. Balachandran, ‘Synthesis, characterization, and conducting properties of poly(thiourea azomethines)’, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 61(4), pp. 288–299. (2012). doi: 10.1080/00914037.2011.584224.
- M. Abbas, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, A. Mourad, A. Belfedal, N. Cherupurakal, ‘Chemical synthesis of nanocomposites via in-situ polymerization of aniline and Iodoaniline using exchanged montmorillonite’, *Polymers and Polymer Composites*, 29(7), pp. 982–991. (2021). doi: 10.1177/0967391120954069.
- M. Baleb, A. Nazeem, N. Omotayo, M. Stephen, R.H. Nicolette, G. Priscilla, I. Emmanuel, ‘Synthesis and characterization of poly(propylene imine) dendrimer - Polypyrrole conducting star copolymer’, *Journal of Electroanalytical Chemistry. Elsevier B.V.*, 652(1–2), pp. 18–25. (2011). doi: 10.1016/j.jelechem.2010.12.010.
- M. Bıyıkoglu, H. Ciftci, ‘Chemical synthesis and characterization of soluble conducting poly(2-aminothiazole)’, *Polymer Bulletin*, 70(10), pp. 2843–2856. (2013) doi: 10.1007/s00289-013-0992-2.
- M. Grigoras, C. Catanescu, ‘Imine Oligomers and Polymers Imine Oligomers and Polymers’, *Journal of Macromolecular Science*, C44 (2), pp. 37–41. (2004). doi: 10.1081/MC-120034152.
- M. Vlad, G. Cazacu, A. Munteanu, A. Anton, B. Petru, ‘Polyazomethines derived from polynuclear dihydroxyquinones and siloxane diamines’, *European Polymer Journal*, 44(8), pp. 2668–2677. (2008) doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.05.014.
- O. Denizis, F. Koyuncu, K. Sermet, O. Eyup, ‘A new imine coupled pyrrole-carbazole-pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism’, *Polymer journal. Elsevier Ltd*, 51(8), pp. 1663–1669. (2010). doi: 10.1016/j.polymer.2010.02.020.
- P. Prasit, T. Motohiro, K. Takaomi, *Journal homepage` A novel highly sensitive humidity sensor based on poly(pyrrole-co-formyl pyrrole) copolymer film: AC and DC impedance analysis`*, 209, 186–193, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.11.111>.
- S. Benguella, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui and A. Dehbi, ‘Synthesis of Grafted Biodegradable Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Antibacterial and Antifungal Agent’, *Polymer Science - Series B*, 62(6), pp. 697–705. (2020). doi: 10.1134/S1560090420060019.
- S. Destri, M. Pasini, C. Pelizzi, W. Porzio, G. Predieri, and C. Vignali, ‘Synthesis and

- characterization of conjugated polyazines and polyazomethines containing the thienylene moiety and flexible hydrocarbon side chains,” *Macromolecules*, vol. 32, no. 2, pp. 353–360. (1999). doi: 10.1021/ma9811932.
- S. Dilek, I. Kaya, ‘Synthesis and characterization of substituted poly (naphthalene ) s with imine bonding containing thiophene unit’, *Materials Chemistry and Physics*, 237(121876). (2019). doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121876.
  - S. Dilek, I. Kaya, ‘Synthesis and Characterizations of Poly (phenoxy-Imine) s via Catalyzed Oxidative Polymerization by Polymer – Metal Complex’, *Arab J Sci Eng*, 6(42), pp. 2381–2396.(2017). doi: 10.1007/s13369-016-2390-1.
  - S. Koyuncu, I. Kaya, F. Koyuncu, O. Eyup, ‘Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units’, *Synthetic Metals*, 159, pp. 1034–1042. (2009).doi: 10.1016/j.synthmet.2009.01.024.
  - V. Gayathri, R. Balan, ‘Synthesis and Characterisation of Inorganic Acid Doped Conducting Polymer’, *Journal of Environmental Nanotechnology*, 8(2), pp. 20–23. (2019). doi: 10.13074/jent.2019.06.192367.
  - X. Shen, H. Haiming, L. Hang, L. Ruiyang, H. Texiong, W. Dezhi, Z. Peng, Z. Jinbao, ‘Synthesis and molecular dynamic simulation of a novel single ion conducting gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries’, *Polymer*. Elsevier Ltd, 201(March), p. (2020). 122568. doi: 10.1016/j.polymer.2020.122568.

*Chapitre IV*  
*Activité*  
*antibactérienne*

## 1. Introduction

Au cours des dernières décennies, le domaine des polymères antibactériens a fait l'objet d'une attention considérable. Un certain nombre de classes différentes de polymères ont été développées à cette fin, notamment les polyazométhines. Ces polymères ont montré une activité prometteuse contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Les polyazométhines sont des candidats idéaux pour un large éventail d'applications car, outre leurs propriétés antibactériennes, elles présentent une excellente stabilité thermique et mécanique.

L'effet antimicrobien du poly(benzaldéhyde-co-thiophène) dopé avec trois oxydes métalliques ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) sur deux souches d'*Escherichia coli* et une levure est démontré dans la recherche de Baleh Hinan : *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et une levure : *Candida albicans*. *S. aureus* était sensible à l'oxyde de zinc et très sensible au PBT et au  $\text{ZnO}$ . *E. coli* était légèrement sensible au PBT, mais très résistant aux oxydes et à leurs composites. Inversement, le PBT, le  $\text{SnO}_2$  et le  $\text{ZnO}$  et leurs composites ont montré une activité antifongique contre *C. Albicans*. (H. Baleh. 2022)

D'après l'étude de Dellys Hanane, ils ont trouvés que : les ions métalliques d'argent complexés avec la polyaniline ont beaucoup plus un impact sur les souches à Gram positif que celles à Gram négatif, cela est prouvé par les différents tests réalisés que ce soit par la méthode de diffusion par disques, ou par le test en milieu liquide (H. Dellys , 2017)

Ainsi, l'étude de Ge Ma, sur les nanocomposites à base de polythiophène et de cuivre dopés par l'oxyde de zinc a montré que ses composés ont une activité antibactérienne et antifongique. Le mécanisme antimicrobien a été expliqué par l'effet photocatalytique des nanocomposites sur la paroi bactérienne. Ils ont remarqué que les composites avait un meilleur diamètre d'inhibition que le polymère vierge ou le complexe métallique.(H. Baleh, 2022)

## 2. Les souches bactériennes testées

L'évaluation du pouvoir antibactérien des polymères a été faite sur des souches bactériennes : les bactéries à Gram positif (*S.aureus*, *B.cereus*) et la bactérie à Gram négatif (*E.coli*). Ces souches ont été fournies par le laboratoire de recherches : Bioconversion, génie microbiologique et sécurité sanitaire de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara.

Tableau 4.1 : Les Souches bactériennes testées.

Souche	Type	Milieu de culture
<i>Echerichia coli</i> ATCC 25922	Bacille G-	Hektoën
<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 43300	Coques G+	Chapman
<i>Bacillus cereus</i> ATCC6633	Bacille G+	Mossel

A noter que pour la pureté des souches de références a été vérifiée en effectuant plusieurs repiquage et par coloration de Gram. En plus, toutes les souches ont été revivifiées avant chaque étude.

### 2.1 Les antibiotiques utilisés

Deux antibiotiques ont été sélectionnés pour l'étude de l'association entre ces derniers et les polymères testés. Le choix a été basé sur les familles et sur l'efficacité de ces antibiotiques vis-à-vis les souches étudiées. Ces antibiotiques sont l'érythromycine de la famille des macrolides et l'amoxicilline de la famille des pénicillines.

**Tableau 4.2** la liste des antibiotiques utilisés dans le test d'association.

Antibiotique	Code	la concentration
Erythromycine	E <sub>15</sub>	30 µg
Amoxicilline	AML	30 µg

### **3. Etude de l'activité antibactérienne des polymères**

#### **a. Préparation des polymères**

Afin d'évaluer l'activité antibactérienne, les polymères préparés ont été dissouts dans deux solvants différents (Diméthylsulfoxyde (DMSO) et le Chloroforme), pour avoir une concentration initiale de 30 mg/ml. Ces polymères ont été stérilisés à l'aide d'un microfiltre (PTTE) stérile de 0,22  $\mu\text{m}$ . NCCLS .

#### **b. Préparation de l'inoculum bactérien**

A partir d'une culture de 18 h, une suspension bactérienne a été préparée de façon à obtenir une densité équivalente au standard de 0,5 Mac Farland. Cette densité correspond à une concentration d'environ 10<sup>8</sup> UFC/ml. les suspensions bactériennes ont été ramenées à une charge approximative de 10<sup>7</sup> germes/ml (dilution dans de l'eau physiologique) (H. Jacquier et al., 2007).

### **4. Evaluation de l'activité antibactérienne sur gélose**

#### **4.1 Technique de diffusion des disques sur gélose**

Pour tester l'activité antibactérienne des espèces étudiées, nous avons adopté la technique de diffusion sur milieu solide, à partir des disques imprégnés de nos polymères.

Elle permet de déterminer l'activité inhibitrice de croissance bactérienne par la mesure du diamètre d'inhibition autour d'un disque (G. Ponce, 2003)

Des disques de 6 mm de diamètre sont préparés à l'aide de papier filtre (Glass microfibre filtrés) puis stérilisés par autoclavage à 120°C pendant 20 minutes ont été imprégnées respectivement avec 10  $\mu\text{l}$  de différentes solutions préparées des polymères (Figure 4.1), puis déposés délicatement au centre de la gélose Muller Hinton qui a été inoculée à l'aide d'un écouvillon stérile bien imbibé de la suspension microbienne ajustée avec une suspension de la bactérie à étudier. Les boîtes de Pétri ont été incubées à 37° C pendant 24 heures. (M. Kumar et al.,2009).

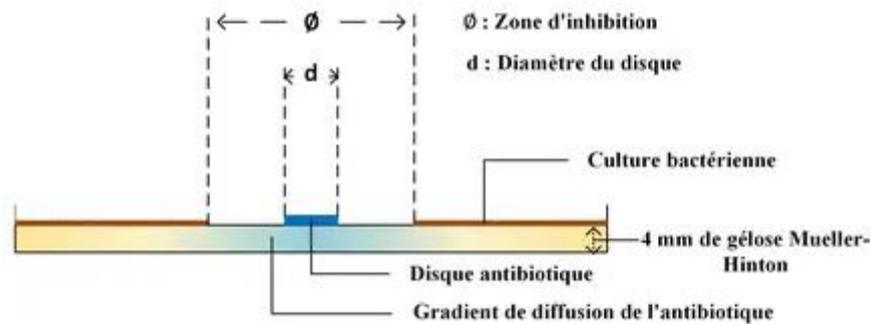


Figure 4.1 la description de la méthode des disques.

## 4.2 Technique de diffusion en puits

Concernant la deuxième méthode, à la place des disques, des puits ont été appliqués sur la gélose, puis remplis de 50  $\mu$ l du polymère testé.

- ❖ Tests témoins : pour l'efficacité des extraits, un antibiogramme a été réalisé en testant la croissance des souches en présence des solvants utilisés, du DMSO et de l'eau distillée. (M. Kumar et al., 2009)

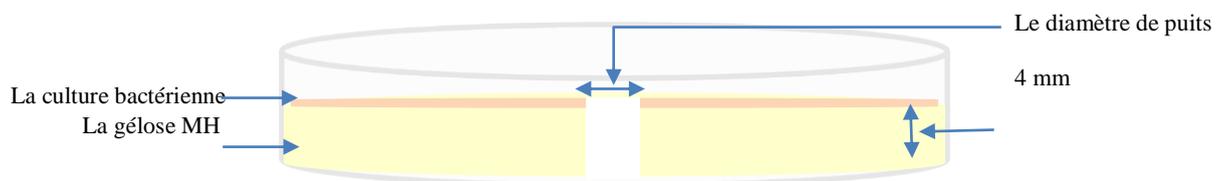


Figure 4.2 la description de la méthode des puits.

### ❖ Lecture des boîtes

Après incubation, l'évaluation de l'activité antibactérienne est faite par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition produite autour des disques/puits à l'aide d'un pied à coulisse. Ce diamètre inclut celui du puits ou du disque. Le degré de sensibilité aux polymères est déterminé selon (G. Ponce, 2003):

- $\emptyset < 8$  mm : bactérie non sensible ;
- $9 < \emptyset < 14$  mm : bactérie sensible ;
- $15 < \emptyset < 19$  mm : bactérie très sensible ;

### 4.3 Détermination de la CMI par micro-dilution en milieu liquide

Ces tests en milieu liquide ont pour objectif de déterminer les valeurs des paramètres antimicrobiens dont la Concentration Minimale Inhibitrice (CMI) et la Concentration Minimale Bactéricide (CMB)( A. Belmimoun, 2015)

1. Toutes les cupules de la microplaque (96) ont été remplies par 50  $\mu$ l de bouillon nutritif. Un volume de 50 $\mu$ l de la solution mère des polymères testés : (30mg/ ml) a été additionné aux cupules de la 1<sup>ème</sup> colonne.
2. Des dilutions binaires ont été ensuite réalisées à partir de la 1<sup>ère</sup> jusqu'à la 9<sup>ème</sup> cupule.
3. Enfin, 50 $\mu$ l d'inoculum bactérien a été ajouté.
4. Les cupules 11 (vide) et 12 (suspension bactérienne en absence du polymère).
5. La microplaque a été ainsi incubée à 37°C pendant 24 heures.
6. Au cours de l'incubation, les densités optiques ont été mesurées à l'aide d'un lecteur de microplaque (TECAN intervalles de temps) (D. Wade et al., 2001). En outre, la turbidité de chaque puits est appréciée à l'œil nu à la lumière du jour.

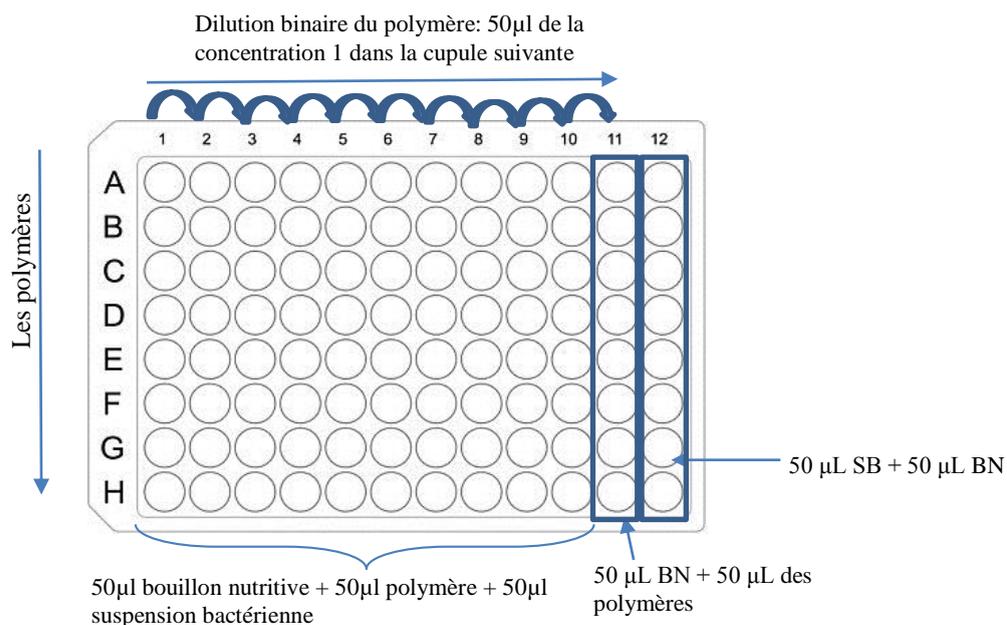


Figure 4.3 Schéma expliquant les étapes de la micro-dilution sur une microplaque.

#### 4.4 Détermination de la concentration minimale bactéricide (CMB)

Le jour suivant la lecture de la CMI (après 24h), un ensemencement de 10 $\mu$ l de culture en stries de 5 cm chacune s'effectue à partir des cupules ne présentant pas de croissance visible à l'œil nu (CMI). Après 18h d'incubation à 37°C, le nombre de colonies est déterminé. La CMB sera la plus faible concentration en extrait où le pourcentage de bactéries survivantes est  $\leq 0,01\%$  de l'inoculum initial (G. Stephen et al, 2012).

##### 4.4.1 Le rapport CMB/CMI

Le rapport CMB/CMI a été calculé pour chaque extrait. Dans la mesure où ce rapport est supérieur à 32, la souche bactérienne présente donc une tolérance à l'agent antibactérien testé (H. Jacquier et al, 2007). Lorsque le rapport CMB/CMI est inférieur ou égal à 4, l'agent antibactérien est considéré comme bactéricide. (N. Canillac, 2001).

#### 4.5 Etude des interactions entre les polymères et les antibiotiques (test de FIC)

Les objectifs de l'association d'antibiotique sont pour élargir le spectre d'action, de prévenir l'émergence de mutants résistants et d'obtenir une synergie qui résulte d'une interaction positive entre deux antibiotiques dont l'action antibactérienne conjointe est supérieure à la somme des actions de chacun des deux antibiotiques pris isolément.

Nous avons essayé dans notre étude d'évaluer l'effet des combinaisons entre les polymères préparés et des antibiotiques classiques.

Pour la réalisation de cette démarche, deux espèces bactériennes ont été *S.aureus*, *B.cereus*. Dans cette démarche, la croissance bactérienne a été observée en présence de chaque polymère avec l'antibiotique (AML et E<sub>15</sub>) et la croissance bactérienne en présence de chaque polymère seul.

## 5. Résultats et discussion

### 5.1 Résultats

#### 5.1.1 L'activité antibactérienne

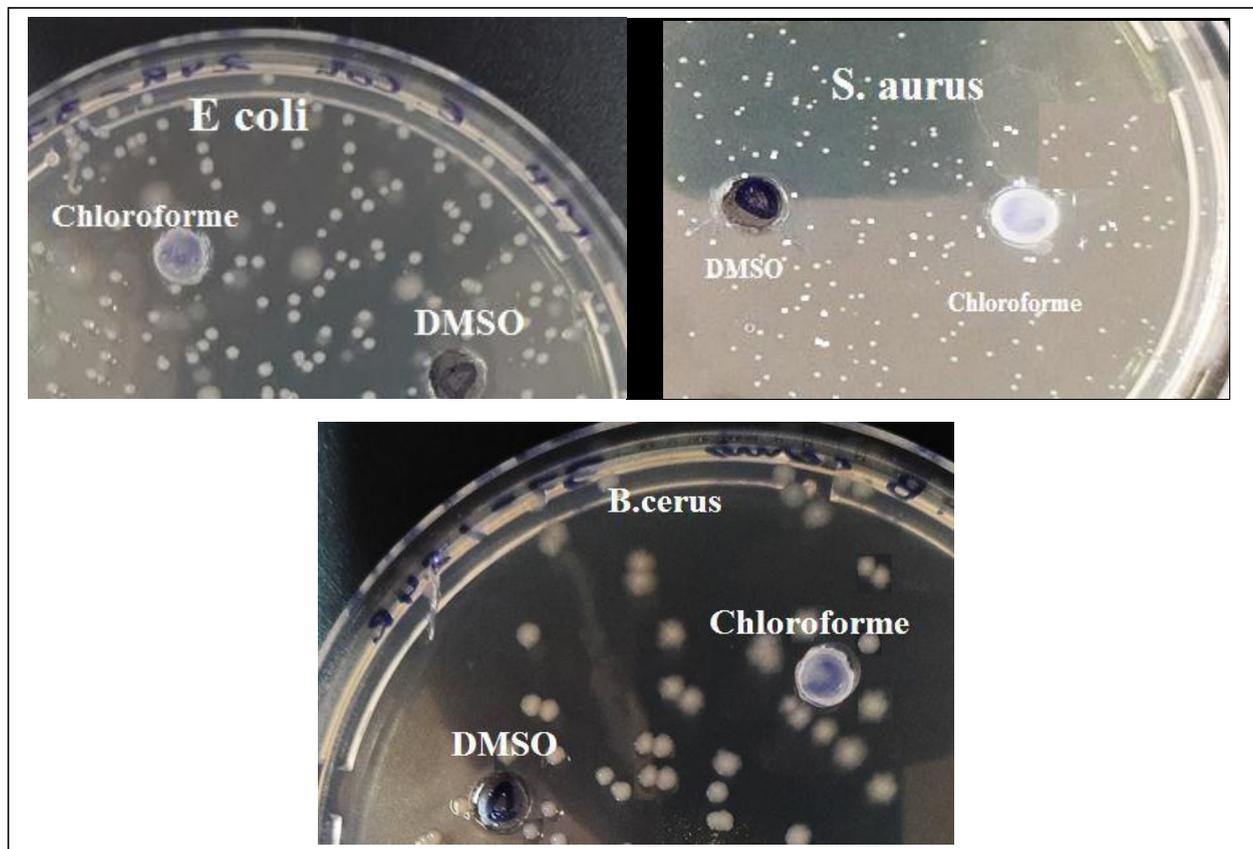


Figure 4.4 Les tests témoins des deux solvants sur les trois souches.

L'activité antibactérienne des polymères a été caractérisée par deux méthodes : la diffusion sur gélose et la micro-dilution. A noter que les témoins testés (solvants utilisés pour la dilution des polymères) n'ont présenté aucun effet néfaste sur les bactéries étudiées. Les diamètres des zones d'inhibition sont mesurés pour les deux solvants, ils ont trouvés égale 0 mm (Figure 4.4)

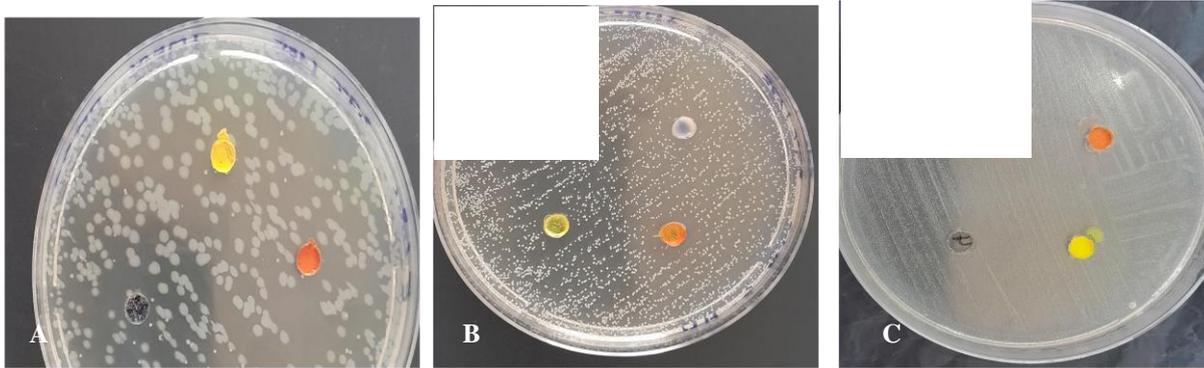


Figure 4.5 L`activité antibactérienne des polymères solubilisé dans le DMSO par la méthode des puits (A : *E.coli*, B : *S.aureus*, C : *B.cereus*).

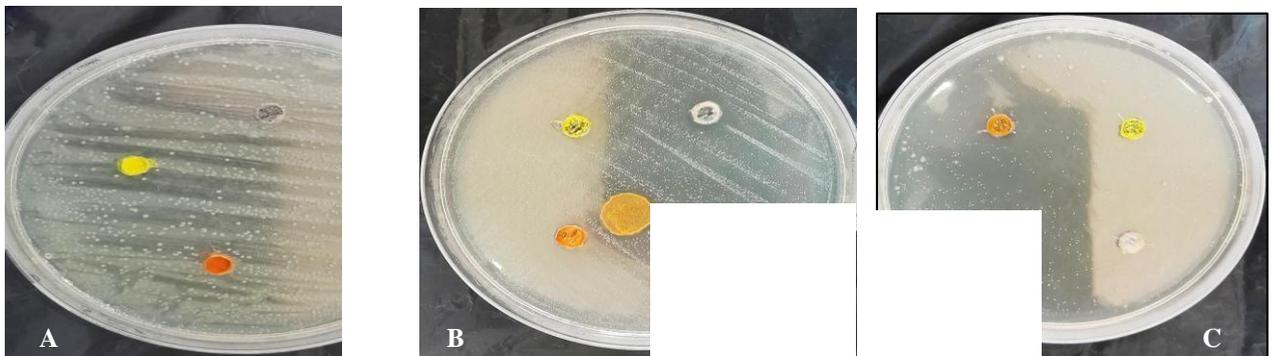


Figure 4.6 Antibiogramme des polymères solubilisé dans le Chloroforme par la méthode des puits (A : *E.coli*, B : *S.aureus*, C : *B.cereus*).



Figure 4.7 Antibiogramme des polymères solubilisé dans le DMSO par la méthode des disques(A : *E.coli*, B : *S.aureus*, C : *B.cereus*).

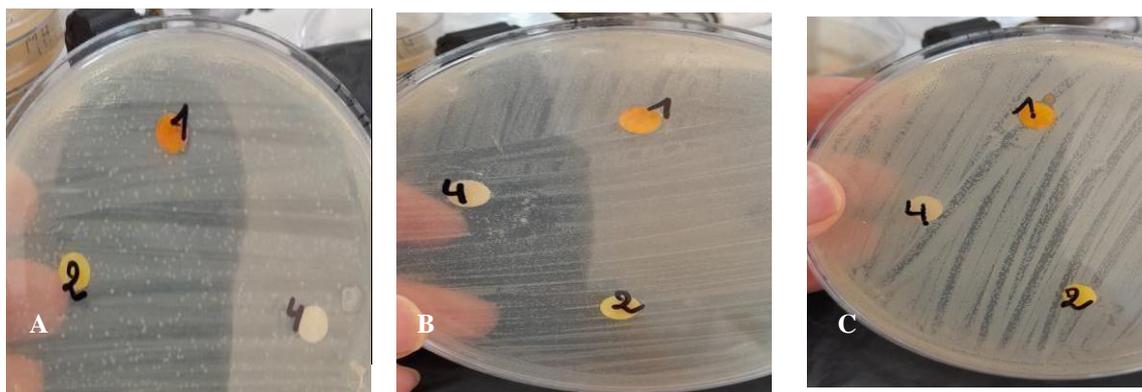


Figure 4.8 : antibiogramme des polymères solubilisé dans le Chloroforme par la méthode des disques (A : *E.coli*, B : *S.aureus*, C : *B.cereus*).

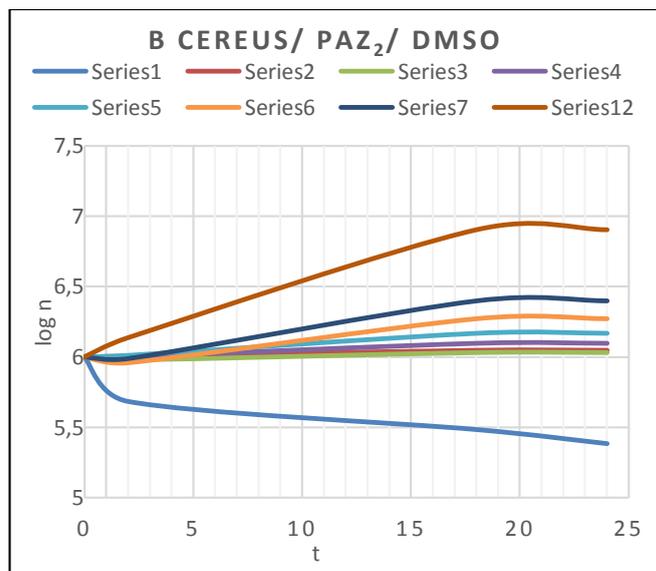
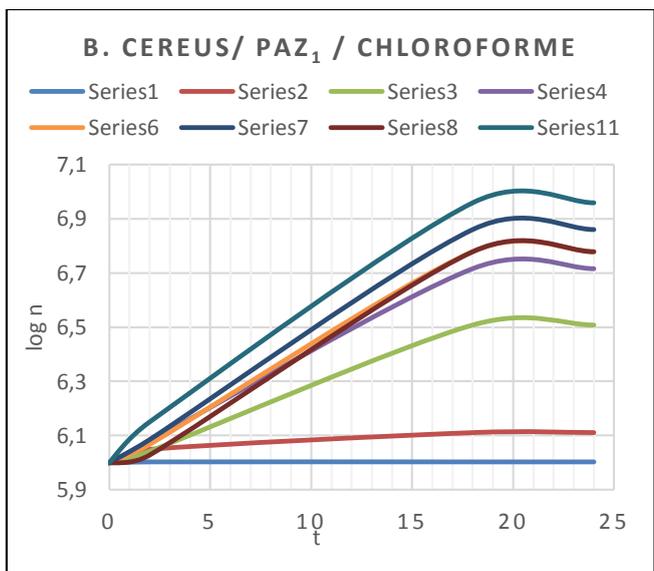
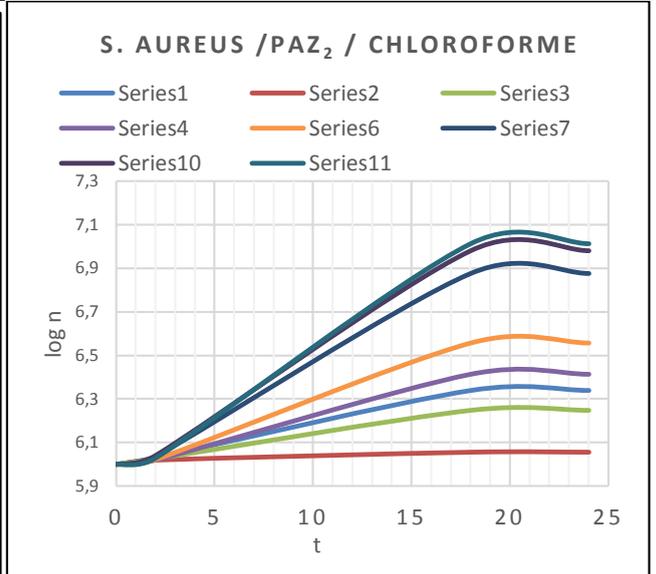
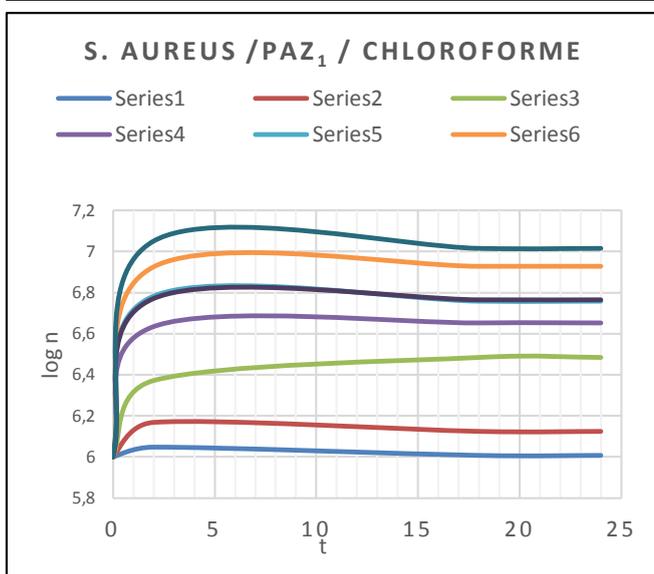
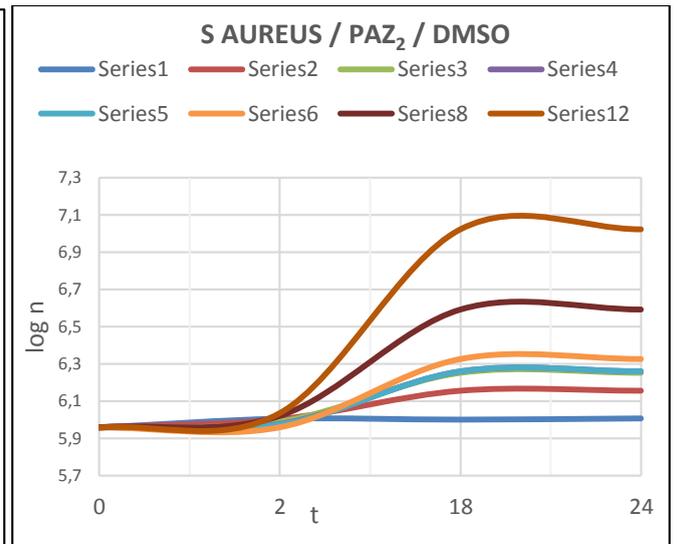
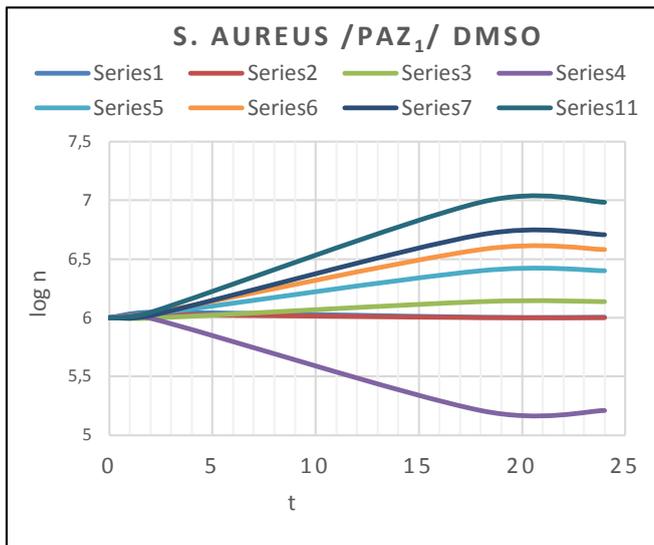
**Tableau 4.3** Les diamètres des zones d'inhibition des polymères solubilisés en DMSO.

<i>Solvant</i>	<i>DMSO</i>					
	<i>Les puits</i>			<i>Les disques</i>		
<i>La souche</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>B.cereus</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>B.cereus</i>
<b>Test négative</b>	/	/	/	/	/	/
<b>PAZ<sub>1</sub> (1)</b>	/	09,02	10,21	/	/	/
<b>PAZ<sub>2</sub> (2)</b>	/	11,34	09,8	/	/	/
<b>ORT (4)</b>	/	/	/	/	/	/

**Tableau 4.4** les diamètres des zones d'inhibition des polymères solubilisés en Chloroforme.

<i>Solvant</i>	<i>Chloroforme</i>					
	<i>Les puits</i>			<i>Les disques</i>		
<i>La souche</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>B.cereus</i>	<i>E.coli</i>	<i>S.aureus</i>	<i>B.cereus</i>
<b>Test négative</b>	/	/	/	/	/	/
<b>PAZ<sub>1</sub> (1)</b>	/	14,03	13,22	/	/	/
<b>PAZ<sub>2</sub> (2)</b>	/	13,5	15,65	/	/	/
<b>ORT (4)</b>	/	/	/	/	/	/

### 5.1.2 Les graphes de la CMI



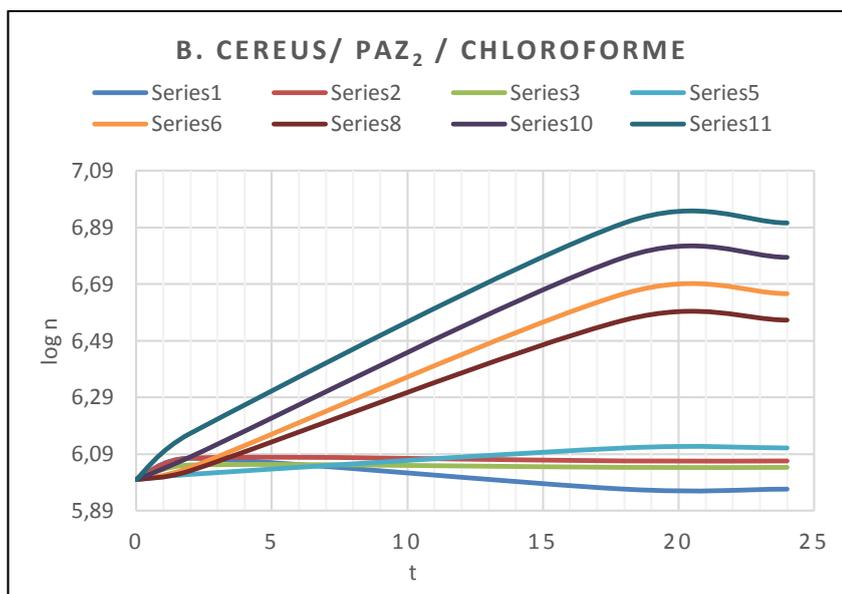


Figure. 4.9 Les courbes de la CMI de chaque polymère.

Tableau 4.5 Les résultats de la CMI des polymères testés sur la *S.aureus* et *B.cereus*.

Solvant	DMSO		Chloroforme	
	<i>S. aureus</i>	<i>B. cereus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. cereus</i>
PAZ <sub>1</sub>	3,75 mg/ml	/	15 mg/ ml	15 mg/ml
PAZ <sub>2</sub>	30 mg/ml	3,75 mg/ml	15mg /ml	3,75 mg/ml

### 5.1.3 La détermination de la CMB

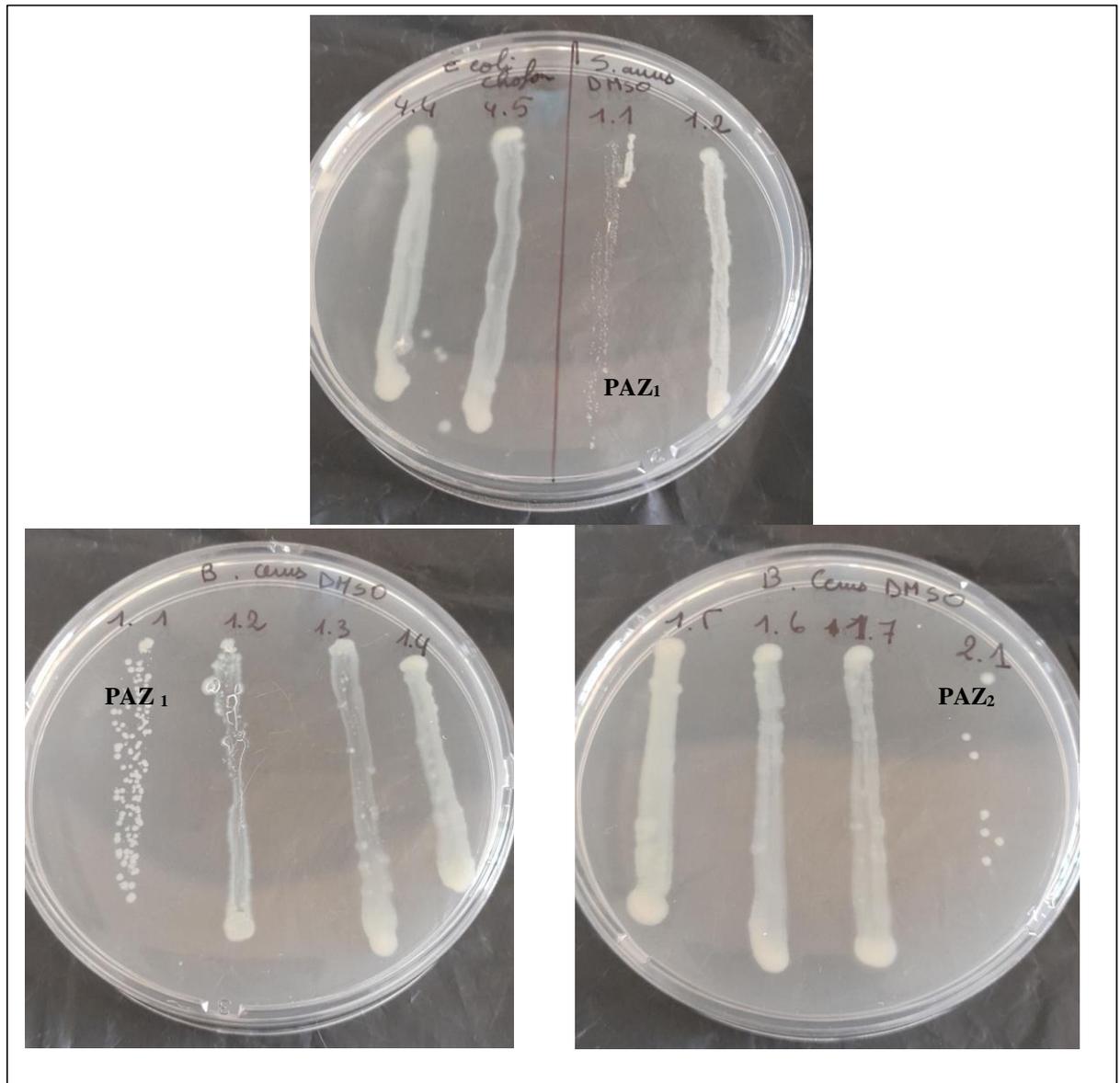


Figure 4.10 Les boîtes de la CMB pour *S.aureus* et *B. cereus*.

### 5.1.4 Les tests d'association synergique

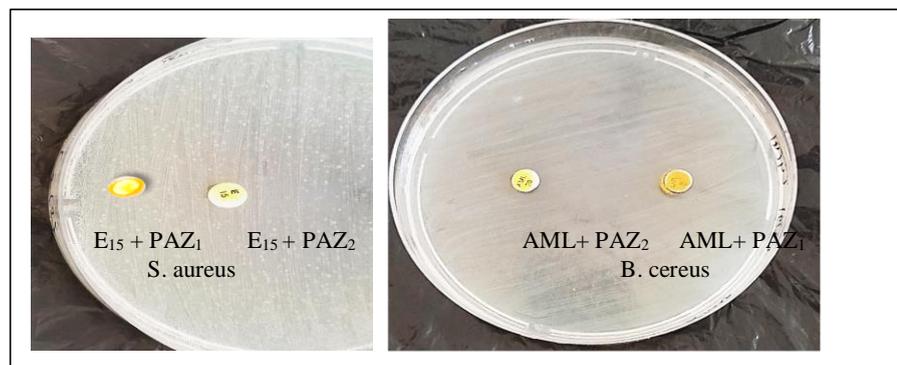


Figure 4.11 Le test d'association des disques antibiotiques avec les polymères.

**Tableau 4.6** les résultats du test d'association.

<i>La souche</i>	<i>S. aureus</i>	<i>B. cereus</i>
L'antibiotique seul	E.15 (0 mm)	AML 30 (0 mm)
L'antibiotique + PAZ <sub>1</sub>	/	11,2 mm
L'antibiotique + PAZ <sub>2</sub>	/	13,00 mm

## 5.2 Discussion

### 5.2.1 L'activité antibactérienne

Les résultats de l'activité antibactérienne des polymères sont présentés par le tableau 4.3 pour le solvant DMSO et le tableau 4.4 du solvant chloroforme montrent :

Toute zone d'inhibition apparente autour des disques et des puits a été mesurée au moyen d'un pied à coulisse. Les observations (figure 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 et 4.8) effectuées sur les effets des polymères sur la croissance des souches bactériennes testées, nous permis de calculer la moyenne de deux essais. Les résultats ainsi exprimés en mm sont présentés dans le tableau 4.3 et 4.4.

Les diamètres des zones d'inhibition se diffèrent d'une bactérie à une autre et d'un polymère à autre. Absence totale des zones d'inhibition chez la souche *E. coli* (G-) avec tous les polymères et dans les deux solvants. Donc, elle se révèle la plus résistante pour tous les polymères. Cette résultat est similaire à se trouve dans littérature (H. Keypour, 2019, M. Lakourj, 2020, H. Baleh, 2022).

Aussi, les résultats d'antibiogramme nous ont permis de déterminer que la plupart des souches testées possédaient un caractère résistant vis à vis le monomère (O-tolidine) (4) utilisé.

La méthode des disques n'apparait aucune zone d'inhibition autour des polymères et chez tous les souches. Par contre les polymères (PAZ<sub>1</sub>, PAZ<sub>2</sub>) ont présenté une efficacité devant les deux bactéries de Gram +, au moins une zone d'inhibition pour chaque bactérie.

D'après le Tableau 4.3, les polymères sont dilués au DMSO présentent des diamètres de 09,02 mm, 11,34 mm respectivement sur *S.aureus* et 10,21 mm, 09,8 mm respectivement sur *B.cereus*. Selon la standardisation des zones d'inhibition dans la littérature, nous pouvons dire que les deux souches présentent une sensibilité intermédiaire contre nos polymères. Le même résultat a été trouvé par l'étude l'effet d'un polythiophène dilué dans le DMSO (H. Baleh, 2022).

Ces diamètres sont augmentés lorsque les polymères diluent dans le chloroforme sur les deux souches. les valeurs du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> sont de 14,03 mm, 13,5 mm respectivement avec *S.aureus* et de 13,22 mm, 15,65 mm respectivement sur *B. cereus* . Dans ce cas, les souches sont sensibles contre nos polymères. Les plus grands diamètres sont observés contre *B.cereus*. Cette remarque a été observé par l'étude de Lakourj, son polyazomethine a des diamètres plus élevés contre *B.cereus* par rapport aux autres souches (M. Lakourj, 2020).

Nous concluons que notre polymères ont un effet sur les bactéries de G+, peut être due à la différence de structure de paroi cellulaire entre les bactéries G + et G - (H. Baleh, 2022). En effet, les bactéries G – sont résistantes, dont elles possèdent une membrane externe qui se compose des phospholipides, des protéines et des lipopolysaccharides. Par contre les bactéries G + sont les plus sensible. Ainsi que le diamètre augmente avec le degré de solubilité dans le solvant, nous pouvons constater que les polymères sont plus dilués dans le chloroforme que le DMSO, donc le solvant a un effet indirect sur les souches étudiées. La méthode utilisée pour l'évaluation de l'activité antibactérienne influe aussi sur les résultats, dont la méthode de diffusion à partir des puits est plus adaptée pour étudier l'activité antimicrobienne.

## 5.2.2 La micro-dilution

### 5.2.2.1 Concentration Minimale Inhibitrice(CMI)

Les résultats obtenus précédemment montrent que les polymères possèdent une activité antibactérienne intéressante. Pour cela, nous nous sommes intéressés à déterminer leur CMI sur microplaques en milieu liquide. Les valeurs de la CMI des polymères sont présentées dans le tableau 4.5, La figure 4.9 montre les graphes tracés du (Log germes/ml = f (t) en h) pour le

but de déterminer la concentration minimale d'inhibitrice CMI et pour confirmer les résultats trouver par l'étude de la diffusion sur gélose. L'activité inhibitrice des deux polymères a été identifiée dans une gamme de concentrations allant de 3.75 jusqu'à 30 mg/ml. En générale, Il ressort que les polymères sont plus actifs donnant des CMI plus faibles au chloroforme par rapport à celles du DMSO. Ce qui confirme notre remarque précédente par la diffusion en gélose.

### **5.2.2.2 Concentration Minimale Bactéricide (CMB)**

Nous suivis cette étude par la détermination de la concentration minimale bactéricide CMB. La figure 4.10 illustrent que une concentration moins de 30mg/ml de chaque polymère n'est pas capable de tuer plus de 99% des populations bactériennes testées pour les trois polymères sur les deux souches, possible si en augmente la concentration, nous pouvons voir des CMB, retournant au les premières traits de chaque polymère qui correspondant à la concentration égale 30 mg/ml, nous pouvons voir que la population bactériennes est diminuée par rapport aux autres traits. Plus la concentration des polymères est diminuée plus la population bactérienne augmente. Donc en conclure que la CMB supposer être supérieure à 30 mg/mL. Pour tous les polymères, nous n'avons pas déterminé la CMB (Concentration Minimale Inhibitrice) donc l'effet des polymères testés est supposé également bactériostatique.

### **5.2.2.3 Etude des interactions entre les polymères et les antibiotiques**

Pour créer une nouvelle approche sur l'utilisation des polymères en synergie avec les antibiotiques constitue une nouvelle stratégie dans le but de limiter le problème de la résistance bactérienne aux antibiotiques et améliorer ainsi l'efficacité des deux agents. Cependant, l'association entre les substances peut être bénéfique, mais également antagonique. L'étude l'association entre eux a été évaluée avec la méthode des disques sur gélose. Les diamètres des zones d'inhibition mesurés dans ce test ont été comparés par rapport aux diamètres des zones d'inhibition générés par les antibiotiques seuls. Les résultats sont montrés par le tableau 4.6 et illustrées par la figure 4.11.

**✚ Pour *S. aureus* ATCC 43300**

E<sub>15</sub> en contact avec cette souche, ne forme aucune zone d'inhibition, ainsi la même remarque a observée pour l'association PAZ<sub>1</sub>/E<sub>15</sub> et PAZ<sub>2</sub>/E<sub>15</sub>, on suggère donc, que l'association entre E<sub>15</sub> et les deux polymères ne peut pas être synergique.

**✚ Pour *B. cereus* ATCC 14579**

L'association réalisée pour ces bactéries entre l'amoxicilline et les deux polymères ont produit des zones d'inhibition de diamètre de 11mm pour AML/PAZ<sub>1</sub> et de 13 mm pour AML/PAZ<sub>2</sub>. Cependant, l'antibiotique était inactif vis-à-vis cette souche, ce résultat montre que l'association entre l'amoxicilline et les deux polymères peuvent être synergique.

## 6. Conclusion

D'après les résultats obtenus dans cette partie du manuscrit on peut conclure que :

- ✓ L'activité antibactérienne des polymères ont bien été étudiées sur trois souches de microorganismes *E.coli*, *S.aureus*, et *B.cereus* par deux méthodes de diffusion (liquide et solide).

Les résultats n'ont montrés aucun effet inhibiteur :

- ✓ des polymères sur *E .Coli*, cette bactérie de gram négatif a manifesté une grande résistance.
- ✓ Le monomère et les solvants (DMSO et le chloroforme) sur les trois souches.
- ✓ Pour les deux souches *S.aureus* et *B.cereus* possèdent une résistance envers le monomère, par contre, les polymères qu'ils ont dilués en DMSO montrent une sensibilité intermédiaire. Tandis que les polymères qu'ils ont dilués en chloroforme montrent de bonne activité antibactérienne avec des diamètres d'inhibition plus que 13 mm, ceci provoque une sensibilité des deux souches contre les polymères.
- ✓ Les diamètres d'inhibition des polymères dilués en chloroforme sont plus élevés que du DMSO, donc nous suggérons que le solvant a un effet indirect sur activité des polymères sur les souches bactériennes.
- ✓ La méthode de diffusion liquide sur la microplaque nos permis de déterminer la CMI pour les polymères, les résultats ont confirmés ce qu'on a trouvé par la méthode de diffusion sur gélose.
- ✓ Aucune CMI n'a été remarquée des polymères contre *E.coli*, par contre les autres souches ont des CMI entre 15 et 3,75 mg/ml, les PAZs donnent des faibles concentrations d'inhibitrice contre *S.aureus* et *B.cereus*.
- ✓ Les deux polymères PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> associé avec AML possèdent un effet synergique sur la souche *B.cereus*.

## Références bibliographiques

- A. Bansemir, M. Blum, Schröder S et Lindequist U. Screening of cultivated seaweeds for antibacterial activity against fish pathogenic bacteria. *Aquaculture*. 252, 79- 84. (2006).
- D. Wade., A. Silveira., Rollins-Smith.L, Bergman.T, Silberring.J, Lankinen.H ,. Hematological and antifungal properties of temporin A and a cecropin A-temporin A hybrid. (2001)
- G. Ponce et al. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 36 ,679–684 (2003)
- G. Stephen., P. Jenkins., N. Audrey., M. Schuetz., M.P.H., *Current Concepts in Laboratory Testing to Guide Antimicrobial Therapy*. (2012)
- H. Baleh . ; Etude des propriétés optiques et électroniques des copolymères thiophènes benzaldéhydes dopés par des oxydants ; THESE de DOCTORAT en SCIENCES; Spécialité physique ; Université Mustapha Stambouli ; Mascara ; 148p. (2022)
- H. Dellys, T. Akkal ; Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag<sup>+</sup> par la polyaniline chimique. Etude de l'activité antibactérienne ; mémoire de master ; Chimie durable et environnement ; université Akli Mohend Oulhadj ; Bouira 88p. ; (2017) .
- H. Jacquiera., P. Cruaud., I. Poilane., Lachassinne.E, Gaudelus.J, Collignon.A., *Activité in vitro de la moxifloxacin (8-méthoxyquinolone) seule ou en association avec le céfotaxime sur les streptocoques du groupe B*. (2007)
- H. Keypour ., Maryam Aidi , Masoumeh Mahmoudabadi , Roya Karamian , Mostafa Asadbegy , Robert William Gable; *Synthesis, X-ray crystal structural, antioxidant and antibacterial studies of new Cu(II) macrocyclic Schiff base complex with a ligandcontaining homopiperazine moiety* ; *Journal of Molecular Structure* 1198 126666 ; (2019) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.024>
- M. Kumar. ,R. Agarwala.R, Deyb.K, Raib.V, Johnsonc.B., *Antimicrobial Activity of Aqueous Extract of Terminalia chebula Retzon Gram positive and Gram negative Microorganisms*. (2009)
- M. Lakourja ., Rafieh-Sadat Norouziana, Mohsen Esfandyara, Shahram Ghasemi mir ; *Conducting nanocomposites of polypyrrole-co-polyindole doped with carboxylated CNT: Synthesis approach and anticorrosion/antibacterial/antioxidation property* ; *Materials Science & Engineering B* 261 ,114673; (2020) <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114673>
- N . CANILLAC, and A. MOUREY, *Antibacterial activity of the essential oil of Picea excelsa on Listeria, Staphylococcus aureus and coliform bacteria*. *Food Microbiol.* 18 : pp. 261-268

(2001).

- PC. Soussy. Comité de l'antibiogramme de la société Française de microbiologie – Communiqué p. 49. Disponible: [https://www.sfm-microbiologie.org/wpcontent/uploads/2020/07/casfm\\_2004](https://www.sfm-microbiologie.org/wpcontent/uploads/2020/07/casfm_2004). (2004)

---

# C *onclusion générale*

---

Le travail réalisé au cours de cette thèse consiste à élaborer des nouveaux matériaux polymères semi-conducteurs. Le choix de la synthèse s'est porté sur une synthèse chimique des copolymères dérivés d'un dialdéhyde et d'une diamine catalysée par la Mag-H<sup>+</sup>. L'intérêt de cette étude réside dans le fait que de ses monomères nécessite un protocole opératoire assez simple, et que le catalyseur utilisé donne des produits recyclable et non toxique.

Le poly(Ortho-Tolidine , Thiophène-2,5- dicarboxaldéhyde) PAZ<sub>1</sub> et le poly(Ortho-Tolidine, Téréphtalaldehyde) PAZ<sub>2</sub> synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie infra-rouge afin d'identifier les fonctions principales des copolymères synthétisés.

Le catalyseur a bien démontré son activité. Il accélère énormément les réactions et permis ainsi à celle-ci de se produire dans des conditions très douce.

Les résultats sont montrés que les PAZs ont été préparés avec succès selon la présence de la bande qui est attribuée à la liaison C=N des azométhine et l'élimination d'eau. Ces résultats ont été confirmés par la DRX.

Le diffractogramme des PAZs a montré que nos polymères possèdent une structure semi cristalline. Et une bonne stabilité thermique selon l'analyse du l'ATG. Ce qui permet de l'utiliser dans plusieurs applications à haute température.

L'analyse par spectroscopie UV/Visible a été utilisée afin de déterminer les propriétés optiques de nos matériaux.

Le spectre UV/visible du PAZs représente deux maximum d'absorption vers 240-300 nm et 450-480 nm qui correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  du cycle aromatique et  $\pi$ - $\pi^*$  du gap optique respectivement. Ces résultats sont accordés avec ceux obtenus dans la littérature.

Les spectres UV/Visibles obtenus ont été utilisés pour déterminer le gap optique et l'indice de réfraction de notre échantillon.

La valeur de gap optique des copolymères ont été déterminées en utilisant la loi de Tauc. La valeur du gap optique du PAZ<sub>1</sub> est de 2,56 eV et du PAZ<sub>2</sub> est de 2,68 eV. Ce qui confirme le caractère semi-conducteur du copolymère.

L'indice de réfraction, le gap moyen ainsi que l'énergie de dispersion ont été déterminé en exploitant les données de la spectroscopie UV/Visible.

L'indice de réfraction du copolymère à 640 nm est de 1.45 et la valeur du gap moyen est de 2.62 eV. On remarque que lorsque le gap augmente, l'indice de réfraction diminue, ces résultats s'accorde bien avec les prédictions de Wemple et Didominico.

L'étude cinétique de la polycondensation des PAZs a montré que les conditions opératoires influent sur le rendement et la solubilité des produits.

Suite à quelques travaux trouvés dans la littérature sur l'étude de l'activité antibactérienne des polymères semi-conducteurs. On s'est intéressé à l'étude de l'activité antimicrobienne de nos matériaux sur trois souches : *E.Coli*, *S.Aureus* et *B.cereus*.

La méthode d'étude utilisée est la méthode de diffusion sur milieu gélosée par les puits et sur le milieu liquide par la microplaque. Ensuite, cette méthode est suivie par l'étude de la CMI et la CMB pour avoir la meilleure concentration inhibitrice des PAZs sur les souches, et terminant l'étude par l'association des antibiotiques avec les PAZs et voir leurs effets sur les souches et l'antibiotique.

Les résultats ont été interprétés selon les diamètres d'inhibition exercée sur les souches. On a remarqué un léger effet antibactérien du PAZ<sub>1</sub> et PAZ<sub>2</sub> sur *E. Coli* et une résistance de cette bactérie de gram négatif.

Les polymères possèdent une moyenne activité envers le *S .Aureus* et *B.cereus* de gram positif, Avec des diamètres d'inhibition de 9.02 mm et 10.21 mm pour le PAZ<sub>1</sub> et de 11,34 mm et 09,8 mm pour le PAZ<sub>2</sub> diluent dans le DMSO. Tandis, les PAZs diluée en chloroforme possèdent une bonne activité envers les deux souches de gram positif avec un diamètre d'inhibition de 14.77 mm et 13.02 mm pour PAZ<sub>1</sub> et 13,5 mm et 15,65 mm pour PAZ<sub>2</sub> respectivement.

---

# *L`annexe*

---

## 1) Contamination bactérienne des surfaces

En 1676, Antonie Van Leeuwenhoek a été le premier à observer des micro-organismes à la surface de ses propres dents, qu'il a appelées « animalcules » à l'aide du microscope de son invention. Le début de la recherche microbiologique est souvent lié à cette découverte. Près de deux siècles plus tard, en 1838, le microbiologiste Christian Gottfried Ehrenberg a nommé ces micro-organismes "bactéries", un dérivé du mot grec βακτηριον [bakterion] qui signifie "bâtonnet".

L'activité antibactérienne est la capacité de la matière à lutter et à tuer les bactéries, ces composés peuvent être naturels (huiles essentielles, polyphénols ...) ou bien synthétiques (antibiotique, médicaments...).

## 2) Les bactéries

Les bactéries sont des organismes vivants unicellulaires procaryotes. Leur taille varie de 1 à 10 microns ( $\mu\text{m}$ ) elles ne sont donc visibles qu'à l'échelle microscopique. En effet, elles possèdent une enveloppe cellulaire avec un cytoplasme et des organites mais le matériel génétique n'est pas contenu dans un noyau, contrairement aux eucaryotes. Les bactéries représentent d'ailleurs la majorité des cellules procaryotes existantes et constituent la première forme de vie apparue sur Terre il y a 4 milliards d'années. Elles possèdent des formes diverses : sphères (coques), bâtonnets (bacilles) ou encore spiralés (Figure 1). Sur l'enveloppe extérieure des bactéries, certaines possèdent des pili ou des flagelles qui facilitent leurs déplacements et peuvent intervenir lors de l'adhésion à une surface.

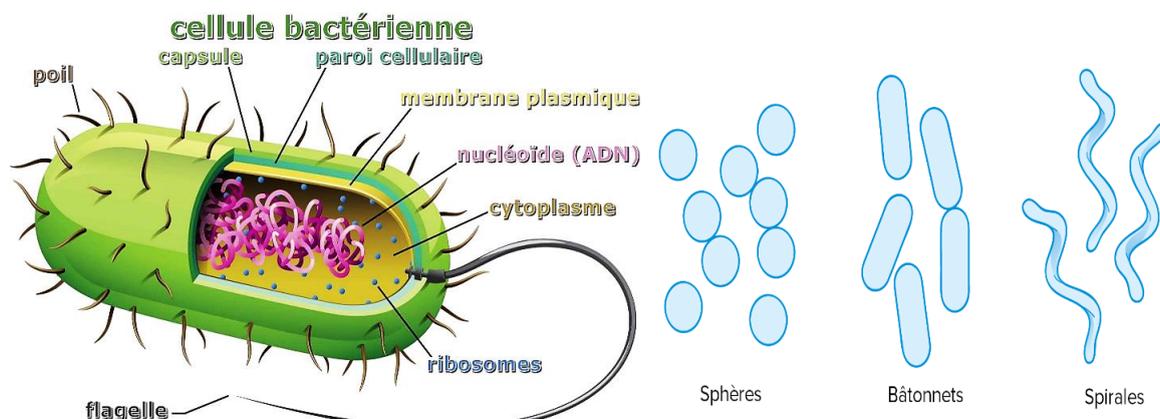


Figure .1 : la composition d'une cellule bactérienne et leur différentes formes.

Les bactéries sont séparées en deux grandes classes suivant la structure de leur paroi cellulaire (figure .2) grâce au procédé de la coloration de Gram : Gram+ positif et Gram-négatif. Ces deux types de paroi vont avoir une influence sur le comportement de la bactérie face à son environnement. Les bactéries à Gram négatif possèdent quatre couches dans leur paroi cellulaire (membrane externe, un à deux peptidoglycanes, espace périplasmique et membrane plasmique). Ces couches sont plus fines que celles des bactéries à Gram positif qui en possèdent trois (plusieurs peptidoglycanes, espace périplasmique et membrane plasmique).

## paroi cellulaire

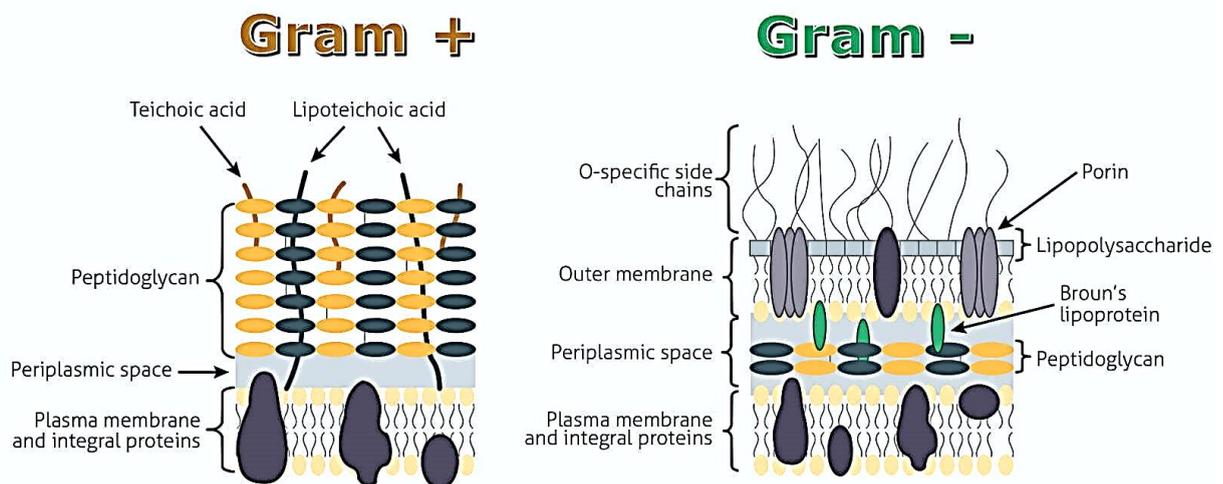


Figure .2 : le Paroi bactérienne gram positif et gram négatif.

### 3) Détection de la résistance

C'est la réalisation d'un antibiogramme qui permet d'évaluer la résistance bactérienne. Selon que la probabilité de succès thérapeutique d'un antibiotique est élevée, moyenne ou faible, on distingue trois types de souches bactériennes :

#### ➤ Souches sensibles :

Les souches classées " S " sont celles pour lesquelles un traitement systémique selon les posologies indiquées dans le Résumé des Caractéristiques du Produit (RCP) a de fortes chances d'aboutir à un succès thérapeutique.

✓ **Souches résistantes :**

Les souches classées résistantes "R" sont celles pour lesquelles un traitement, quelle que soit la dose et quelle que soit la voie d'administration, conduira à une forte probabilité d'échec thérapeutique.

✓ **Souches intermédiaires :**

Les souches classées dans la catégorie intermédiaire "I" sont celles pour lesquelles il n'est pas possible de prédire si le traitement réussira ou échouera. Ces souches intermédiaires peuvent présenter une faible résistance in vitro, ce qui les fait classer dans la catégorie "S", mais se révéler résistantes au traitement in vivo. De même, l'expression de la résistance chez une souche "I" peut ne pas être suffisante pour qu'elle soit considérée comme résistante, mais elle peut être suffisante pour espérer un succès thérapeutique avec une posologie adaptée (application locale de l'antibiotique à des concentrations élevées). Les souches classées "I" sont donc des bactéries dont il est impossible de prédire la réponse à un traitement antibiotique.

#### **4) Définition de bactéries étudiées**

✓ **Escherichia coli ATCC 25922 :**

Escherichia coli, en abrégée E. coli, est une bactérie intestinale des organismes à sang chaud, Gram négatif (figure 3), du genre Escherichia, en forme de bâtonnet appelée parfois colibacille. E. coli est une bactérie aéro-anaérobie. Elle est de la famille des Enterobacteriaceae. Sa taille varie en fonction des conditions de croissance (de 0,5 à 3 µm), pesant de 0,5 à 5 picogrammes les bactéries en croissance rapide étant plus allongées et donc plus grandes que les bactéries quiescentes. Le diamètre d' E. coli est de 0,5 µm en moyenne. Certaines souches spécialisées d'E. coli sont associées à des pathologies très diverses tant chez l'être humain que chez l'animal ; diarrhées, gastro-entérites, infections urinaires, méningites, septicémies, etc.



Figure 3 le test de coloration de E.coli de G-.

### ✓ **Staphylococcus aureus ATCC 43300**

Le staphylocoque (*Staphylococcus aureus*) est l'espèce la plus pathogène du genre *Staphylococcus*. Elle est responsable d'intoxications alimentaires, d'infections localisées suppurées et, dans certains cas extrêmes, d'infections potentiellement mortelles (patient immunodéprimé, prothèses cardiaques). *S. aureus* se présente comme une coque en amas (grappes de raisin), Gram positif et catalase positif (figure 4).

Les infections cutanées de *S. aureus* s'accompagnent donc d'une production abondante et localisée de pus résultant de la destruction des cellules phagocytaires et des cellules environnantes. Tout ceci peut se traduire par :

- ✓ des infections cutanées suppuratives c'est-à-dire avec production de pus (formes les plus fréquentes) : furoncles, anthrax (voir dermatologie, rien à voir avec la maladie du charbon due à *Bacillus anthracis*.), panaris, folliculite, sycosis (en association avec un trichophyton), cellulite, érysipèle, suppurations de plaies, pemphigus néonatal, impétigo (en association avec des streptocoques), mammites (chez la vache) ;
- ✓ des myosites aiguës (surtout en région tropicale) ;
- ✓ des otites et sinusites (remarque : *S. aureus* n'est pas le principal germe responsable de ces pathologies.) ;
- ✓ des infections de différents viscères : infections de l'appareil respiratoire : pneumonies (surtout comme complications de grippe), endocardite infectieuse (en particulier chez les patients porteurs de prothèses cardiaques), infections urinaires, phlébites, et même parfois vaginal (si la flore est perturbée) certains types d'entérite, méningites (même remarque que pour otites et sinusites) ;
- ✓ infection des os : ostéomyélites (*S.aureus* est reconnu responsable dans 90 % des cas).

- ✓ infections articulaires (arthrites).

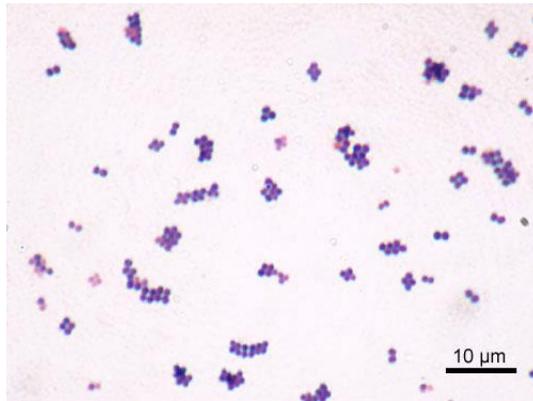


Figure 4 le test de coloration S.aureus de G+.

- ✓ **Bacillus cereus ATCC6633 :**

Bacillus cereus est une bactérie appartenant au genre Bacillus. La morphologie du germe correspond à un grand bacille en forme de bâtonnet de 1  $\mu\text{m}$  de large pour 3 à 4  $\mu\text{m}$  de long, sporulé, mobile grâce à une ciliature péritriche, d'une longueur supérieure à 3  $\mu\text{m}$  et d'un diamètre moyen de 1,4  $\mu\text{m}$  et de type respiratoire aéro-anaérobie<sup>1</sup>, présentant une positivité à la coloration de Gram (figure 5). L'intoxication alimentaire à Bacillus cereus revêt deux formes :

- ✓ la forme émétique, accompagnée de nausées et de vomissements (durée d'incubation : 1 à 5 heures), plus fréquente avec le riz<sup>4</sup> ;
- ✓ la forme diarrhéique, accompagnée de douleurs abdominales et d'une diarrhée (durée d'incubation : 6 à 24 heures).

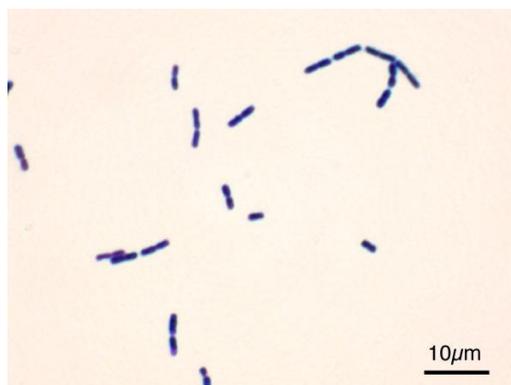
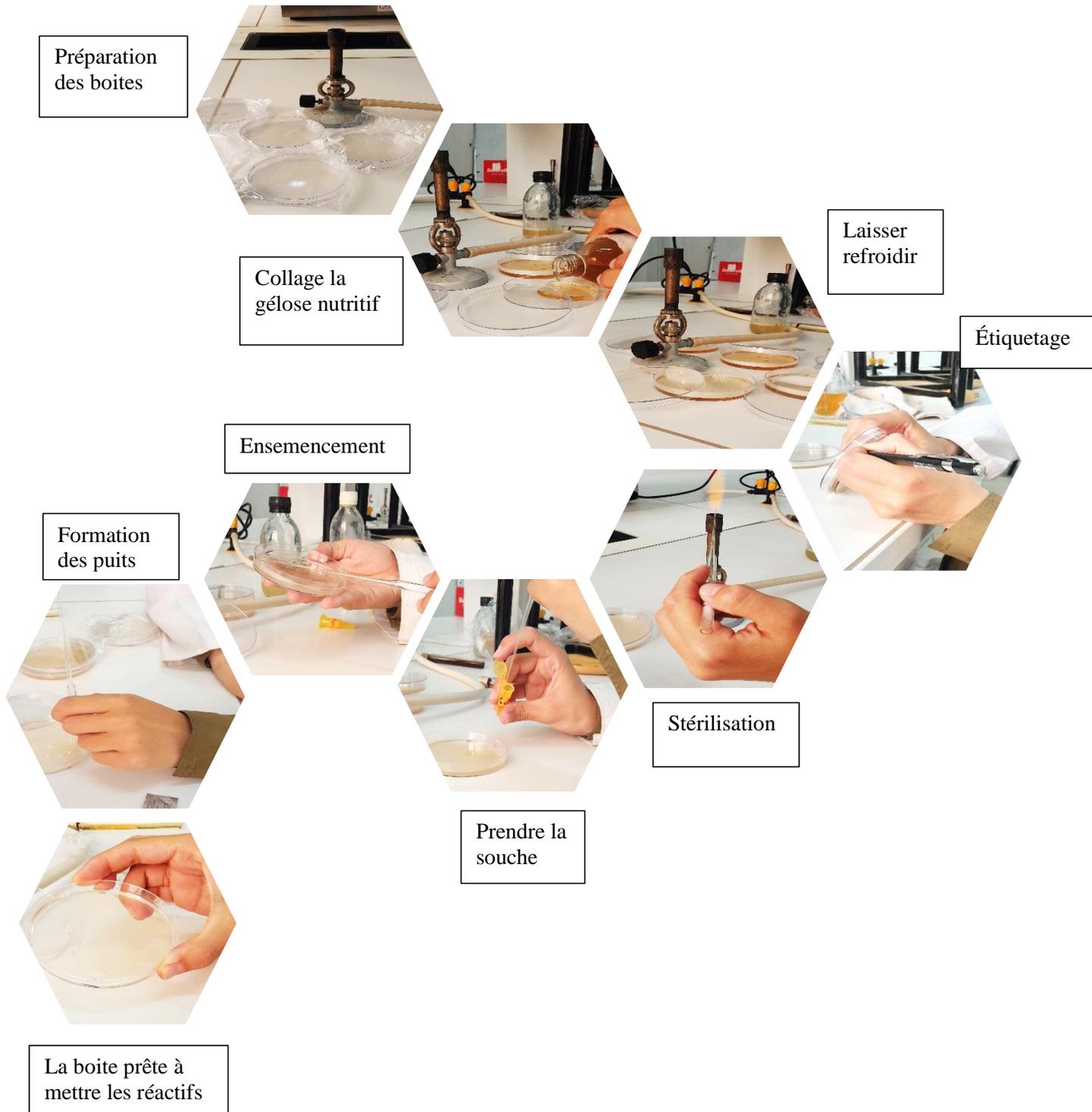


Figure 5 le test de coloration B.cereus de G+.

## 5) préparation des boîtes et les milieux

### 5.1) le collage par le milieu de culture



## 5.2) le materiels utiliser



Figure 6 le four d'incubation à 37 °C.



Figure 7 l'appareil d'UV- visible.



Figure 8 l'appareil Ilisa du CMI.



Figure 9 la lecture de la plaque et la détermination de la CMI .

## Résumé:

Ces dernières années, il y a eu un intérêt considérable pour les matériaux polymères conducteurs contenant des liaisons conjuguées dans les communautés scientifiques et d'ingénierie. Ces matériaux ont des propriétés optiques, électriques et chimiques uniques. Ils peuvent être utilisés dans les affichages électroniques, les télécommunications, les biocapteurs et les revêtements anti-corrosion. Du fait que le groupe  $-\text{CH}=\text{N}-$  est isoélectronique avec le groupe  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , les polymères d'imine, dans lesquels des atomes d'azote sont incorporés dans le système conjugué, offrent une approche différente pour la formation de classes de matériaux avec des propriétés électriques et électroniques tout aussi intéressantes propriétés optiques. Nos copolymères polyazométhine ( $\text{PAZ}_1$  et  $\text{PAZ}_2$ ) ont été préparés par une réaction de polycondensation utilisant des monomères ortho-tolidine (ORT), thiophène-2,5-dicarboxaldéhyde (Thio) et Téréphtalaldéhyde (Téré), catalysée par Maghnite  $\text{H}^+$  (Mag- $\text{H}^+$ ). L'effet des plusieurs paramètres tels que le temps, la température, la quantité de Maghnite- $\text{H}^+$  et le solvant sur le matériau copolymère produit (rendement %) a été étudié. Les propriétés optiques, structurales et morphologiques, ainsi que la taille des particules ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ( $^1\text{H-NMR}$ ), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage (SEM), la diffraction des rayons X (X-RD) et l'absorption UV-Vis ont été utilisées pour sonder la valeur de la bande interdite optique ( $E_g$ ) qui s'est avérée être d'environ 2,54 eV de  $\text{PAZ}_1$  et 2,68 eV de  $\text{PAZ}_2$ . Nos résultats montrent clairement que nos copolymères présentent un comportement semi-conducteur. Suite à quelques travaux trouvés dans la littérature sur l'étude de l'activité antibactérienne des polymères semi-conducteurs. On s'est intéressé à l'étude de l'activité antimicrobienne de nos matériaux sur trois souches: *E.Coli*, *S.Aureus* et *B.cereus*. Les résultats trouvés montre une résistivité de la souche de gram négative, par contre, les PAZs possèdent une moyenne activité contre les souches de gram positive quand il est dilué dans le DMSO, tandis leurs dilution en chloroforme montrent une bonne activité antibactérienne avec des diamètres d'inhibition égale 14.7 mm et 13.22 mm pour le  $\text{PAZ}_1$ , 13,5 mm et 15,65 mm pour  $\text{PAZ}_2$  respectivement, avec les souches : *S.aureus* et *B.cerus* respectivement

**Mots-clés :** O- tolidine, polycondensation, Polyazométhine, activité antibactérienne des polymères semi-conducteurs.

## Abstract:

Recent years, there has been considerable interest in conducting polymeric materials containing conjugated bonds in the scientific and engineering communities. These materials have unique optical, electrical and chemical properties. They can be used in electronic displays, telecommunications, biosensors and anti-corrosion coatings. Due to the -CH=N- group being isoelectronic with the -CH=CH- group, imine polymers, in which nitrogen atoms are incorporated into the conjugated system, offer a different approach to the formation of classes of materials with equally interesting electronic and optical properties. Our polyazomethine copolymers (PAZ<sub>1</sub> and PAZ<sub>2</sub>) were prepared by a polycondensation reaction using the monomers ortho-tolidine (ORT) , thiophene-2,5-dicarboxaldehyde (Thio) and Terephthalaldehyde (Tere) , catalysed by Maghnite H<sup>+</sup> (Mag-H<sup>+</sup>). The effect of several parameters such as time, temperature, the amount of Maghnite-H<sup>+</sup> and the solvent on the copolymer material produced (% yield) was studied. Optical properties, structural, and morphological properties, as well as the size of the particles have been investigated using nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H-NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (X-RD) and UV-Vis absorption were used to probe the optical band gap (E<sub>g</sub>), which was found to be around 2.54 eV for PAZ<sub>1</sub> and 2.68 eV for PAZ<sub>2</sub>. Our results clearly show that our copolymers exhibit semiconducting behaviour. Following some work found in the literature on the study of the antibacterial activity of semiconducting polymers. We studied the antimicrobial activity of our materials on three strains: *E.Coli*, *S.Auresus* and *B.cereus*. The results found show a resistivity of the gram-negative strain, on the other hand, the PAZs possess average activity against gram-positive strains when diluted in DMSO, while their dilution in chloroform shows good antibacterial activity with inhibition diameters equal to 14.7 mm and 13.22 mm for PAZ<sub>1</sub>, 13.5 mm and 15.65 mm for PAZ<sub>2</sub> respectively, with the strains: *S.auresus* and *B.cerus* respectively.

**Key-words:** O-tolidine, polycondensation, polyazomethine, antibacterial activity of semiconductor polymers.

## الملخص :

في السنوات الأخيرة، كان هناك اهتمام كبير بإجراء المواد البوليمرية التي تحتوي على روابط مترافقة في المجتمعات العلمية والهندسية. هذه المواد لها خصائص بصرية وكهربائية وكيميائية فريدة من نوعها. ويمكن استخدامها في شاشات العرض الإلكترونية والاتصالات وأجهزة الاستشعار الحيوية والطلاءات المضادة للتآكل. نظراً لكون مجموعة -CH=N- متساوية إلكترونياً مع مجموعة -CH=CH-، فإن البوليمرات الإيمينية، التي يتم فيها دمج ذرات النيتروجين في النظام المترافق، تقدم طريقة مختلفة لتكوين فئات من المواد ذات نفس القدر من الأهمية الكهربائية والإلكترونية. الخواص البصرية. تم تحضير البوليمرات المشتركة بوليازوميثين (PAZ<sub>1</sub> و PAZ<sub>2</sub>) من خلال تفاعل التكثيف المتعدد باستخدام المونومرات أورثو-توليدين (ORT)، ثيوفين-2،5-ديكاربوكسالديهايد (ثيو) وتيريفثالديهايد (Tere)، المحفز بواسطة Magnite H+ (+Mag-H). تمت دراسة تأثير عدة عوامل مثل الوقت ودرجة الحرارة وكمية +Magnite-H والمذيب على مادة البوليمر المشترك المنتجة (نسبة المحصول). تم دراسة الخصائص البصرية والتركيبية والمورفولوجية وكذلك حجم الجسيمات باستخدام التحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي (H-NMR1)، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FT-IR)، التحليل الوزني الحراري (TGA)، المجهر الإلكتروني الماسح. (SEM)، تم استخدام حيود الأشعة السينية (X-RD) وامتصاص الأشعة فوق البنفسجية لفحص فجوة النطاق البصري (على سبيل المثال)، والتي وجد أنها تبلغ حوالي 2.54 فولتاً لـ PAZ<sub>1</sub> و 2.68 فولتاً لـ PAZ<sub>2</sub>. تظهر نتائجنا بوضوح أن البوليمرات المشتركة لدينا تظهر سلوكاً شبه موصل. بعد بعض الأعمال الموجودة في الأدبيات حول دراسة النشاط المضاد للبكتيريا للبوليمرات شبه الموصلية. قمنا بدراسة النشاط المضاد للميكروبات لموادنا على ثلاث سلالات: E.Coli، S.Auresus و B.cerus. تظهر النتائج مقاومة السلالة سالبة الجرام، من ناحية أخرى، تمتلك PAZs نشاطاً متوسطاً ضد السلالات موجبة الجرام عند تخفيفها في DMSO، بينما يظهر تخفيفها في الكلوروفورم نشاطاً جيداً مضاداً للبكتيريا بأقطار تثبيط تساوي 14.7 ملم و 13.22 ملم لـ PAZ<sub>1</sub>، 13.5 ملم و 15.65 ملم لـ PAZ<sub>2</sub> على التوالي، مع السلالات: B.cerus و S.auresus على التوالي.

الكلمات المفتاحية : polycondensation ، polyazomethine ، O-tolidine ، النشاط المضاد للبكتيريا بوليمرات أشباه الموصلات