

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara

Faculté des Sciences Exactes

Département de chimie



جامعة مصطفى اسطنبولي

معسكر

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité chimie

Intitulée

***Elaboration et caractérisation d'un composite Hybride
organique/Inorganique semi-conducteur
pour l'optoélectronique***

Présenté par : M^r LAOUFI MOHAMMED

Le : 23/11/2022

Devant le jury :

Président	M ^r M. A. BEKHTI	MCA	Université de Mascara
Examineur	M ^r A. S. BENOSMAN	Pr	Université de Tlemcen
Examineur	M ^r I. BOUSSALEM	Pr	Université d'Ain Témouchent
Examineur	M ^r B. MOUFFOK	Pr	Université de Sidi Bel Abbès
Encadreur	M ^r A. YAHIAOUI	Pr	Université de Mascara
Co-Encadreur	M ^r A. BELFEDAL	Pr	Université de Mascara

Année Universitaire : 2022-2023

Remerciements

L'ensemble de ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux(LCOMM), à l'Université de Mascara.

Je tiens dans un premier temps à exprimer ma profonde gratitude à Pr Hachemaoui Aicha, directrice du laboratoire LCOMM, pour m'avoir accueilli au laboratoire et pour tout ce qu'il a fait pour moi depuis mes premiers jours au laboratoire. Qu'elle soit assurée de toute ma reconnaissance.

Je voudrais remercier plus particulièrement Pr Ahmed Yahiaoui Professeur à l'Université de Mascara pour le dévouement et la disponibilité avec lesquels il m'a suivi tout au long de cette thèse en tant qu'encadrant. Cette disponibilité, malgré ses charges professionnelles, m'a permis de bénéficier pleinement de ses connaissances, de sa rigueur et de sa gentillesse. Qu'il soit assuré de toute ma reconnaissance.

Je remercie vivement les membres du Jury de thèse, en premier lieu son président, Dr M. A. Bekhti Maitre de Conférence à l'Université de Mascara, ainsi que Pr A. S. Benosman Professeur à l'Université de Tlemcen , Pr I. Bousalem Professeur à l'Université d'Ain Témouchent et Pr B. Mouffok Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès , qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de critiquer et de bonifier ce travail.

Nos remerciements s'adressent également à Pr A. Belfedal Professeur à l'Université de Mascara et Dr H. Gherras Maitre de Conférence à l'Université de Mascara de m'avoir aidé à réaliser ce travail, ainsi pour leur générosité et la grande patience dont ils sont su faire preuve malgré leur charges professionnelles.

Je n'oublie pas de remercier mes amis, pour leur amitié, leur encouragement et les bons moments passés ensemble.

Et

À tous la famille

Merci à tous et à tous

Remerciements	
Dédicaces	
Table de matière	
Tableau d'abréviation	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
I. Introduction générale.....	1
II.Références bibliographiques :	4

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs organiques dans les cellules photovoltaïques.

I.1 Introduction.....	6
I.2 Notions générales sur les propriétés des semi-conducteurs organiques.....	6
orbitales p_z se superposent une liaison π est créée.....	6
I.2.1 Atome de carbone et liaison π	6
I. 3 Matériaux semi-conducteurs organiques	9
I.3.1 Niveaux d'énergie HOMO et LUMO et délocalisation	9
I.3.2. Les types de matériaux semi-conducteurs organiques.	11
I.4. cellules photovoltaïques organiques.....	13
I.4.1 Historique sur l'effet photovoltaïque	13
I .4.2 L'effet photovoltaïque	14
I.4.2.1 Absorption des photons – création d'excitons.....	14
I.4.2.2 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	15

I.4.3 Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques.....	16
I.4.4 Structure des cellules photovoltaïques organiques	16
I.4.4.1 Structure monocouche (Structure Schottky)	16
I.4.4.2 Structure Bicouche	17
I.4.4.4 Structure laminée.....	19
I.5. Conclusion :	23

Chapitre II

Généralités sur les polymères conducteurs

I.1 Introduction :	29
I.2 Définitions	29
I.2.1 Résistivité	29
I.2.2 Conductivité	30
I.3 Les systèmes conjugués linéaires :	30
I.4 Les polymères conjugués et conducteurs:	31
I.5 Polymères conjugués :	32
I.6 Types des polymères conducteurs.....	33
I.6.1 Polymères conducteurs électroniques	33
Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	33
Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	34
I.6.2 Polymères conducteurs ioniques	34
I.7 Chimie des polymères conducteurs.....	34
I.7.1 Rôle de la synthèse	34

I.7.2Choix des monomères	35
I.8Polypyrrole	36
II.Copolymérisation.....	37
II.2Définition	37
II.2Modes des copolymères.....	38
II.2.1Copolymères statistiques	38
II.2.2Copolymères aléatoires.....	38
II.2.3Copolymères alternés.....	38
II.2.4Copolymères à blocs.....	38
II.2.5Copolymères greffés.....	39
III.Application despolymère conducteurs.....	39
III.1Batteries rechargeables organiques	39
III.2Protection des métaux contre la corrosion.....	40
III.3Diodes électroluminescentes organiques (OLED)	41
IV.1Introduction.....	42
IV.2Les argiles	43
IV.2.1Structure des Minéraux Argileux	43
IV.2.2Structure des argiles :.....	44
IV.2.3Les types de minéraux argileux :	44
IV.3Montmorillonite	45
IV.3.1Structure de la montmorillonite.....	46
IV.4La Maghnite :	47

Sommaire

IV.4.1 Modification des argiles :	47
IV.4.2 Activation de Maghnite :	48
IV.4.3 But de l'activation:	48
V.Exemple de synthèse de copolymère à base de pyrrolecatalysé par la Mag-H+.....	49
VI.Conclusion	52
VII. Références bibliographiques :	53

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-2-MéthoxyBenzaldéhyde) PPMB

III.1 Introduction	59
III.2 Traitement de la Maghnite , H ⁺	60
III.3 Préparation du copolymère	60
III.3.1 Description des expériences.....	60
III.3.2 Mode opératoire.....	61
III.3.3 Mécanisme réactionnel :	62
III.4 Caractérisation des produits	62
III.4.1 Analyse par spectroscopie UV-visible :	62
III.4.1.1 Interprétation du spectre UV du pyrrole :	62
III.4.1.2 Interprétation du spectre UV du 2-méthoxybenzaldéhyde :.....	63
III.4.1.3 Interprétation du spectre UV du PPMB	64
III.4.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR)	64
III.4.2.1 Interprétation du spectre IR du pyrrole	64
III 4.2.2 Interprétation du spectre IR du 2-Méthoxybenzaldéhyde	65

III 4.2.3 □ Interprétation du spectre IR du PPMB	66
III4.3 Analyse par RMN ¹ H	67
III.4.5 La diffraction des rayons X(DRX) :	71
III.4.6 Le gap optique:.....	71
III.5L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement	72
III.5.1 Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement :	72
III.5.2Etude du rendement en fonction du temps :	73
III.5.3 Influence de la température sur le rendement de la polymérisation :.....	74
III.5.4 L'effet du solvant :	75
III.5.5L'effet du rapport entre les deux monomères (([PY] / [2-MB])) :.....	77
III.5.6 Test de solubilité :	77
III.6 Conclusion :.....	78

Chapitre IV

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-3.5-diMéthoxyBenzaldéhyde) PPDMB

IV.1 Introduction.....	83
IV.2 Traitement de la Maghnite ,H ⁺	83
IV.3 Préparation du copolymère	84
IV.3.1 Description des expériences	84
IV.3.3 Mode opératoire	85
IV.3.2 Mécanisme réactionnel :	86
IV.4Caractérisation des produits.....	86
IV.4.1Analyse par spectroscopie UV-visible	86

IV.4.1.1	Interprétation du spectre UV du pyrrole :	86
IV.4.1.2	Interprétation du spectre UV du 3.5-méthoxybenzaldéhyde :	87
IV.4.1.3	Interprétation du spectre UV du PPDMB	88
IV.4.2	Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR).....	88
IV.4.2.1	Interprétation du spectre IR du pyrrole.....	88
IV.4.2.2	Interprétation du spectre IR du 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde	89
IV.4.2.3	Interprétation du spectre IR du PPDMB.....	90
IV.4.3	Analyse par RMN ¹ H	90
IV.4.4	La diffraction des rayons X(DRX) :.....	93
IV.4.5	Analyse par Voltamètre cyclique.....	94
IV.5	L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement	95
IV.5.1	Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement	95
IV.5.2	Effet du temps sur le rendement	97
IV.5.3	Influence de la température sur le rendement de la polymérisation :	98
IV.5.4	L'effet du solvant :.....	99
IV.5.5	L'effet du rapport entre les deux monomères ([PY] / [3,5-DMB]) :	100
IV.5.6	Test de solubilité	101
IV.6	Conclusion :	102
IV.7	Référence Bibliographiques :.....	103

Chapitre V

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-2,4-diMéthylBenzaldéhyde) PPDMEB

V.1	Introduction :	107
-----	----------------------	-----

V.2 Préparation du copolymère.....	107
V.2.1 Description des expériences.....	107
V.2.2 Mode opératoire	108
V.3.2 Mécanisme réactionnel :.....	110
V.3Caractérisation des produits	110
V.3.1Analyse par spectroscopie UV-visible	111
V.3.1.1Interprétation du spectre UV du pyrrole :	111
V.3.1.2 Interprétation du spectre UV du 2,4-méthylbenzaldéhyde :	111
V.3.1.3 Interprétation du spectre UV du PPDMEB	112
V.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR).....	113
V.3.2.1 Interprétation du spectre IR du pyrrole	113
V 3.2.2 Interprétation du spectre IR du 2,4-Diméthylbenzaldéhyde	113
V.3.2.3 Interprétation du spectre IR du PPDMEB	114
V.3.3 Analyse par RMN ¹ H.....	115
V.3.4 La diffraction des rayons X(DRX) :	117
V3.5 Analyse par Voltamètre cyclique.....	118
V 3.6 Calcul d'énergie du gap:.....	119
V.4L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement	119
V.4.1 Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement.....	119
V.4.2 Effet du temps sur le rendement.....	121
V.4.3 Influence de la température sur le rendement de la polymérisation :.....	122
V.4.4 L'effet du solvant :	123

Sommaire

V.4.5L'effet du rapport entre les deux monomères ([PY] / [2,4-DMEB]) :	124
V.4.6Test de solubilité	125
V.5Conclusion :	125
V.6. Référence Bibliographiques :	127

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale :	131
Perspectives :	132
Partie expérimentale	133
Résumé:	143
Abstract:.....	144

Liste des abréviations

Liste des Abréviations

- BV:.....Bande de valence.
- BC:.....Bande de conduction.
- PC :.....Polymère conjugués.
- PEC :.....Polymère extrinsèquement conducteur.
- PIC :.....Polymère intrinsèquement conducteur.
- Py:Pyrrole.
- 2-MB:.....2-MéthoxyBenzaldéhyde.
- PPY :.....Polypyrrole.
- DMEB.....2,4-Diméthylbenzaldehyde.
- DMB:.....3,5-DiméthoxyBenzaldéhyde.
- PPMB:.....Poly (pyrrole-co-2-MéthoxyBenzaldéhyde).
- PPDMB..... Poly (pyrrole-co-3,5-diMéthoxyBenzaldéhyde).
- PPDMEB: poly (pyrrole-co-2,4-diMéthylBenzaldéhyde).
- Mag-H⁺ :..... Maghnite-H⁺.
- CHCl₃ :..... Chloroforme.
- THF:..... Tétrahydrofurane.
- KBr:.....Bromure de Potassium.
- δ (ppm):..... Unité de déplacement chimique.
- RMN ¹H :.....Résonance magnétique nucléaire du proton.
- UV:.....Ultra violet.
- IR:.....Infrarouge.
- DRX:.....Diffraction des Rayons X.

La liste des figures

Figure 1 : Applications des SCO dans le domaine des cellules Solaires Organiques (OPV).....	3
Figure I.1 — Représentation en cases quantiques de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamentale à l'état excité.	7
Figure I.2 — Représentation dans l'espace des orbitales $2 p_x$, $2 p_y$ et $2 p_z$ de l'atome de carbone.	7
Figure I. 3— Représentation des orbitales (π) et sigma (σ) et du type d'hybridation de la molécule d'éthylène et l'acétylène.	7
Figure I.4 — Structure d'une molécule de thiophène : représentation des orbitales π et σ	9
Figure I.5 Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO)	11
Figure I.7 — Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs de faible masse moléculaire	12
Figure I.8 — Effet photovoltaïque.	15
Figure I.9 — Principe de fonctionnement d'une photopile organique à jonction donneur/accepteur sans champs externe appliqué.	15
Figure I. 10 : Caractéristique $I = f(V)$ d'une cellule photovoltaïque.....	16
Figure I.11 : (a)- Structure d'une cellule de type Schottky, (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/matériau organique/Al.	17
Figure I.12 : (a)- Structure d'une cellule hétérojonction. (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al.....	18
Figure I.13 : Structure d'une cellule à hétérojonction en volume	19
Figure I.14 : Structure laminée.....	20
Figure II .1: Exemple de polymère conducteur le PPV : poly (para phénylène -vinylène).....	32
Figure II .2 : Structure du poly (thiophène).	32
Figure II .3 : Structure du poly (2,5-diyl pyrrole benzylidène).....	33
Figure II .4: Quelques défauts structuraux : cas du pyrrole.	35
Figure II .5 : Structures du polypyrrole:(a) aromatique (b) quinoidique.....	37
Figure II .6: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone.....	40
Figure II .7: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier.	40
Figure II .8 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED.....	41
Figure II .9 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible.	42
IV.Synthèse de copolymère a base pyrrole catalysé par la Mag-H+.....	42
Figure II .10: Représentation schématique d'un Feuillet de phyllosilicates 2:1	43
Figure II .11 : structure des minéraux argileux	45
Figure II .12 : Organisation multi échelle de la montmorillonite.	46
Figure II .13 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.	47
Figure II .14 : Représentation schématique de la Maghnite-H ⁺	48

Liste des Figures

Figure III.2: Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire.....	61
Figure III.4 :UV spectre d'adsorption de pyrrole.....	63
Figure III.5 :spectre d'adsorption en UV du 2-méthoxybenzaldéhyde.	63
Figure III.6 : spectre d'adsorption en UV du poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldéhyde).	64
Figure III.7 : spectre IR du pyrrole dans le KBr.	64
Figure III.8 :spectre IR du 2-méthoxybenzaldéhyde.....	65
Figure III.9: spectre IR du PPMB.	66
Figure III.10 : Spectre RMN ^{-1}H du pyrrole dans CDCl_3	67
Figure III.11 : Spectre RMN ^{-1}H du 2-methoxybenzaldehydedans CDCl_3	68
Figure III.12 :Spectre RMN ^1H PPMBdans le CDCl_3	68
Figure III.13 :spectre de La voltamétrie cyclique du PPMB	69
Figure III.14: Oxydation (a) et réduction (b) d'une molécule organique.	70
Figure III.15:Diffractogramme RX de la PPMB à température ambiante.....	71
Figure III.16 : Spectre d'adsorption en UV du PPMB.	71
Figure III.17 : Rendement massique de synthèse de poly (pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde) 73	
Figure III.18 : Effet de temps sur le rendement massique de la synthèse	74
Figure III.19:Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPMB.....	75
Figure III.20 : Effets des solvants sur le rendement de la synthèse du PPMB.	76
Figure III.21 : Rendement en fonction du rapport molaire.....	77
Figure IV.1 : Réaction de polycondensation de pyrrole avec le 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde catalysée par la Maghnite- H^+	84 84
Figure IV.2 :Le polymère PPDMB obtenu est sous forme d'une poudre noire.....	85
Figure IV.3 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du PPDMB.....	86
Figure IV.4 :UV spectre d'adsorption de pyrrole.	86
Figure IV.5 :spectre d'adsorption en UV du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde.	87
Figure IV.6: Spectre d'adsorption en UV-visible du PPDMB.....	88
Figure IV.7:spectre IR du pyrrole dans le Kbr.....	88
Figure IV.8 : spectre IR du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde.....	89
Figure IV.9 : spectre IR du PPDMB.	90
Figure IV.10 : Spectre RMN ^{-1}H du pyrrole dans CDCl_3	91
Figure IV.11 :Spectre RMN ^{-1}H du 3,5-dimethoxybenzaldehyde dans CDCl_3	92
Figure IV.12 : Spectre RMN ^1H PPDMBdans le CDCl_3	92
Figure IV.13: Diffractogramme RX de la PPDMB à température ambiante.....	93
Figure IV.14:Spectre de La voltamétrie cyclique du PPDMB.....	94

Liste des Figures

Figure IV.15 :Spectre d'adsorption en UV du PPDMB.	95
Figure IV.16:Rendement massique de synthèse de poly (pyrrole-co-3,5-méthoxybenzaldéhyde).	96
Figure IV.17:Effet de temps sur le rendement massique de la synthèse	98
Figure IV.18:Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPDMB.....	99
Figure IV.19:Effets des solvants sur le rendement de la synthèse du PPDMB.	100
Figure IV.20:Rendement en fonction du rapport molaire.....	101
Figure V.2 :Le polymère PPDMEB obtenu est sous forme d'une poudre noire.	109
Figure V.3 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du PPDMEB.....	110
Figure V.4 :UV spectre d'adsorption de pyrrole.....	111
Figure V.5 :spectre d'adsorption en UV du 2,4-diméthylbenzaldéhyde.	111
Figure V.6: Spectre d'adsorption en UV-visible du PPDMEB.	112
Figure V.7:spectre IR du pyrrole dans le Kbr.	113
Figure V.8 : spectre IR du 2,4-diméthylbenzaldéhyde.....	114
Figure V.9 : spectre IR du PPDMEB.	114
Figure V.10 : Spectre RMN ^1H du pyrrole dans CDCl_3	115
Figure V.11 :Spectre RMN ^1H du 2,4-diméthylbenzaldehyde dans CDCl_3	116
Figure V.12 : Spectre RMN ^1H PPDMEB dans le CDCl_3	116
Figure V.13: Diffractogramme RX de la PPDMEB à température ambiante.....	117
Figure V.14:Spectre de La voltamétrie cyclique du PPDMEB	118
Figure V.15 : Spectre d'adsorption en UV du PPDMEB.	119
Figure V.16 :Rendement massique de synthèse de poly (pyrrole-co-2,4-méthylbenzaldéhyde).	120
Figure V.17 :Effet de temps sur le rendement massique de la synthèse	121
Figure V.18 :Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPDMEB.....	122
Figure V.19 : Effets des solvants sur le rendement de la synthèse du PPDMEB.	123
Figure V.20:Rendement en fonction du rapport molaire.....	124

La liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 — Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure. 21

Chapitre III

Tableau 1: Conditions expérimentales de la polymérisation du 2-Méthoxybenzaldéhyde avec le pyrrole catalysé par la Maghnite-H⁺ en solution..... 60

Tableau 2 :Les déplacements chimiques des monomères. 67

Tableau 3 : Rendement en fonction de la quantité de Maghnite-H⁺ sur la réaction de synthèse de poly (pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde). 72

Tableau 4 : Effet du temps sur le rendement massique de polymérisation de PPMB..... 74

Tableau 5: Influence de la température sur le rendement massique de polymérisation de PPMB. 75

Tableau 6 : Variation du rendement de la polymérisation PPMB en fonction du solvant. 76

Tableau 7 : Effet du rapport PY/ 2-MB sur le rendement de la polymérisation. 77

Tableau 8: Test de solubilité dans différents solvant. (+) : soluble ; (-) : insoluble..... 78

Chapitre IV

Tableau 1: Conditions expérimentales de la polymérisation du 3,5diméthoxybenzaldéhyde avec le pyrrole catalysé par la Maghnite-H⁺ en solution. 84

Tableau 2 :Les déplacements chimiques des monomères. 90

Tableau 3: Rendement en fonction de la quantité de Maghnite-H⁺ sur la réaction de synthèse de poly(pyrrole-co-3,5-diméthoxybenzaldéhyde)..... 96

Tableau 4 : Effet du temps sur le rendement massique de polymérisation de PPDMB. 97

Tableau 5: Effet de la température sur le rendement massique de polymérisation de PPDMB. ... 98

Tableau 6 : Variation du rendement de la polymérisation de PPDMB en fonction du solvant. ... 99

Tableau 7: Effet du rapport PY/ 3,5-DMB sur le rendement de la polymérisation. 100

Tableau 8: Test de solubilité dans différents solvant.(+) : soluble ; (-) : insoluble..... 101

Chapitre V

Tableau 1: Conditions expérimentales de la polymérisation du 2,4diméthylbenzaldéhyde avec le pyrrole catalysé par la Maghnite-H⁺ en solution..... 108

Tableau 2 :Les déplacements chimiques des monomères. 115

Tableau 4: Rendement en fonction de la quantité de Maghnite-H⁺ sur la réaction de synthèse de poly(pyrrole-co-2,4-diméthylbenzaldéhyde). 120

Tableau 5 : Effet du temps sur le rendement massique de polymérisation de PPDMEB..... 121

Tableau 6: Effet de la température sur le rendement massique de polymérisation de PPDMEB. 122

Tableau 7 : Variation du rendement de la polymérisation de PPDMB en fonction du solvant. . 123

Liste des Tableaux

Tableau 8: Effet du rapport PY/ 2,4-DMEB sur le rendement de la copolymérisation.	124
Tableau 9: Test de solubilité dans différents solvant.(+) : soluble ; (-) : insoluble.....	125

Introduction
générale

I. Introduction générale

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures des chercheurs. Cela implique de prendre en compte à la fois les impératifs présents mais aussi ceux du futur, comme la préservation de l'environnement et des ressources naturelles. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche de nouveaux polymères plus performants et mieux adaptés aux exigences du temps.

Les polymères sont utilisés dans divers domaines tel que les secteurs de l'automobile, l'emballage, peinture, le bâtiment, la cosmétique et aussi dans des secteurs plus pointus telle que le biomédical, le pharmaceutique, l'alimentation, ils s'infiltrèrent également dans le domaine des cellules photovoltaïques.

En effet, la découverte dans les années 1977 par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa[1] de la propriété de conduction électronique dans les films de polyacétylène a ouvert un nouveau domaine de recherche. Leur recherche a été couronnée par le prix Nobel de Chimie en 2000. Les films de polyacétylène devenaient 10⁹ fois plus conducteurs après une exposition à des vapeurs d'iode, de chlore ou de brome qu'ils ne l'étaient à l'origine[2].

Cette découverte a attiré l'attention de nombreux autres scientifiques sur le polyacétylène, puis progressivement sur la polyaniline, le polypyrrole et le polythiophène, qui constituent aujourd'hui les polymères conducteurs les plus étudiés [3]. Ces polymères présentent l'avantage d'être flexibles et faciles à manipuler, ils ne sont pas toxiques.

Les polymères conducteurs peuvent être obtenus par différentes méthodes de polymérisation : polymérisation électrochimique [4], polymérisation par couplage chimique (type polycondensation) [5-7], ou polymérisation par voie chimique [8-10]. Les polymérisations par voie chimique ont été développées dès 1986 par Sugimoto [10] en présence de FeCl₃, MoCl₅ ou RuCl₃. Cette méthode est la plus simple et très utilisée pour la synthèse de polymères conducteurs.

Ces polymères sont fabriqués industriellement par la polymérisation cationique homogène, dans laquelle un catalyseur acide tel que les acides de Bronsted (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) est employé. L'élimination totale du contre ion de l'acide employé est pratiquement impossible ce qui pose par conséquent des problèmes de contamination du produit de plus ce sont des amorces et aussi,

l'emploi de ces catalyseurs présente de nombreux inconvénients, notamment du point de vue environnemental.

Afin de surmonter ces problèmes nous proposons dans le cadre de ce travail un catalyseur naturel la maghnite échangée comme catalyseur [11] ; naturel, plus efficace, moins couteux, d'une manutention et d'une conservation plus facile et moins polluant pour l'atmosphère. Ces polymères seront utilisés dans l'élaboration des cellules photovoltaïques.

L'électronique organique introduit des matériaux organiques à la place des semi-conducteurs minéraux classiques. Ces matériaux présentent la possibilité d'être déposées en couches minces par des procédés de fabrication de la microélectronique, dans des conditions de bas prix, afin de réaliser des transistors [12], des diodes [13], des cellules solaires [14], des capteurs [15], on peut alors tout imaginer. Les matériaux organiques sont probablement dans la situation d'accomplir la prochaine révolution de l'industrie de l'électronique grâce à de nombreux avantages, et notamment : leur potentiel bas prix de fabrication, et le fait que le support de fabrication peut être à priori flexible comme le papier ou le plastique. Le futur est encore plus prometteur pour cette technologie, avec la perspective d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques bas-prix, légers et flexibles, qui rempliront des fonctions traditionnellement accomplies par des composants plus chers basés sur des matériaux semi-conducteurs conventionnels tels que le silicium. L'électronique deviendra alors souple, légère et potentiellement peu coûteuse.

Aujourd'hui, de nombreuses applications commerciales comme la cellule photovoltaïque organique (OPV), des écrans à base de diodes organiques électroluminescentes (OLED) intégrées dans des appareils photos numériques et téléphone mobile, autoradio ou encore dans des rasoirs électriques ont fait leur apparition sur le marché, et si la progression continue à ce rythme, cette électronique basée sur ces matériaux organiques devrait, à plus ou moins long terme, tenir une place importante dans les technologies de la vie quotidienne.

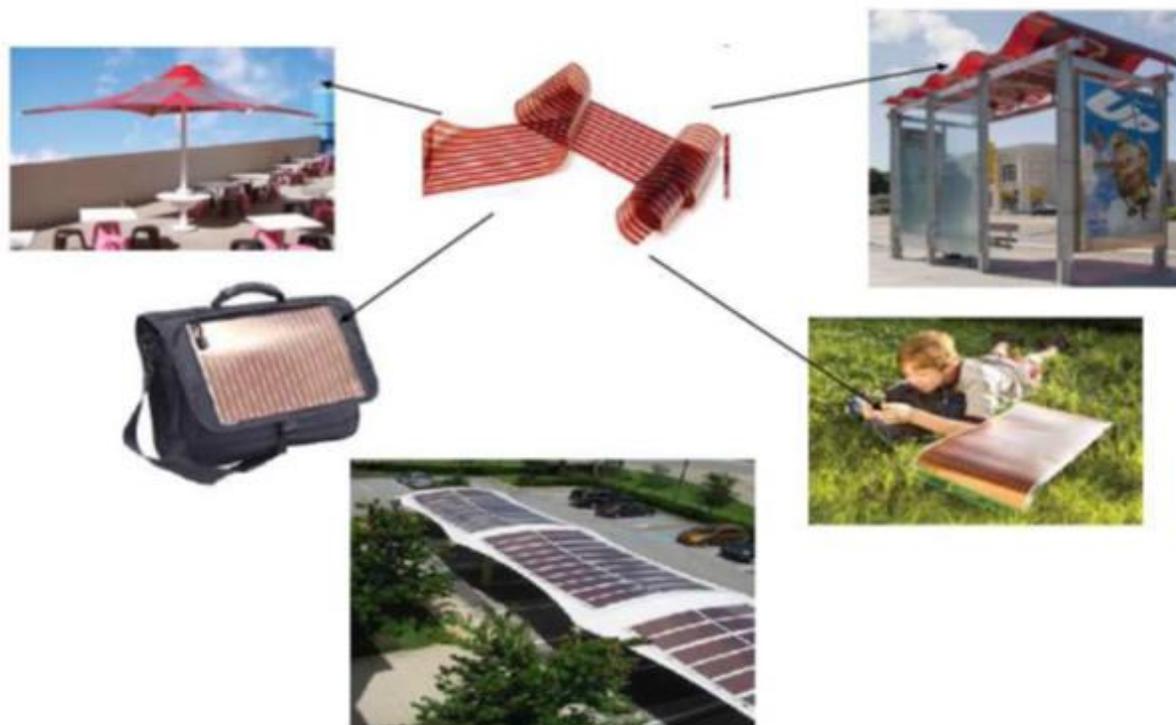


Figure 1 :Applications des SCO dans le domaine des cellules Solaires Organiques (OPV).

La présente thèse fait, au cours des premiers et deuxièmes chapitres, une étude bibliographique sur les matériaux semi-conducteurs organiques et propriétés fondamentales des cellules photovoltaïques organiques permettant mieux comprendre les concepts théorique de base sur lesquels repose ce travail.

Le troisième ,quatrième et cinquième chapitres traite la synthèse du poly (pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde) (PPMB) obtenu par la copolymérisation de pyrrole avec le 2-méthoxybenzaldéhyde, du poly (pyrrole-co-3,5-diméthoxybenzaldéhyde) (PPDMB) obtenu par la copolymérisation de pyrrole avec le 3,5-diméthoxybenzaldéhyde et du poly (pyrrole-co-2,4-diméthylbenzaldéhyde) (PPDMEB) obtenu par la copolymérisation de pyrrole avec le 2,4-méthylbenzaldéhyde tous catalysée par la Maghnite- H^+ , 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 synthétisé sont caractériser par : UV-visible IR, RMN-H, DRX, et la voltammétrie cyclique (VC). Et une partie expérimentale dans laquelle nous avons définir les monomères et les solvants utilisés dans la synthèse. Nous clôturons le mémoire par conclusion générale.

II. Références bibliographiques :

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Issue 16, pp. 578–580, (1977).
- [2] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2574, (2001).
- [3] A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2591, (2001).
- [4] Roncali, *J. Chem. Rev.* 92, 711-738, (1992).
- [5] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* 58, 904-912, (1993).
- [6] T. A. Hen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10087-10088, (1992).
- [7] S. Guillerez, G. Bidan, *Synth. Met.* 93, 123-126, (1998).
- [8] V. M. Niemi, P. Knuutila, J. E. Osterholm, Korvola, *J. Polymer* 33, (7), 1559-1562, (1992).
- [9] T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, (7), 2091-2097, (1978).
- [10] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express.* 1, 635, (1986).
- [11] M. Belbachir, A. Bensaoula, US Patent 7094823 22 Août, (2006).
- [12] H. S. Byun, Y. Xu, C. K. Song, "Fabrication of high performance pentacene thin film transistors using poly(4-vinylphenol) as the gate insulator on polyethyleneterephthalate substrates" *Thin Solid Films* Vol. 493, Issues 1-2, pp. 278-281, (2005).
- [13] M. Kitamura, T. Imada, Y. Arakawa, "Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors" *App. Phys. Lett.*, Vol. 83, pp. 3410-3412, (2003).
- [14] C. W. Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell" *Applied Physics Letters*, Vol. 48, pp. 183-185, (1986).
- [15] B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, "Electronicsensing of vapors with organic transistors" *Applied Physics Letters*, Vol. 78, no 15, pp. 2229-2231, (2001).

Chapitre I

Généralités sur les semi-conducteurs organiques dans les cellules photovoltaïques.

1.1 Introduction

1.2 Notions générales sur les propriétés des semi-conducteurs organiques

1.3 Matériaux semi-conducteurs organiques

1.4. cellules photovoltaïques organiques.

1.5. Conclusion

1.6. Référence Bibliographiques

I.1 Introduction

Les matériaux semi-conducteurs organiques sont porteurs d'un potentiel de développement important dans le domaine de l'optoélectronique, par exemple les modules photovoltaïques à coût relativement faible pour la production d'électricité domestique. Contrairement aux cellules à base de silicium, ils peuvent être élaborés avec des méthodes simples, ce qui permettra de les intégrer facilement dans les objets courants. Les bases de la chimie de ces matériaux organiques sont présentées dans cette partie, à savoir, la configuration spatiale des molécules organiques, la nomenclature, la notion de bandes ainsi que leurs propriétés électriques.

I.2 Notions générales sur les propriétés des semi-conducteurs organiques

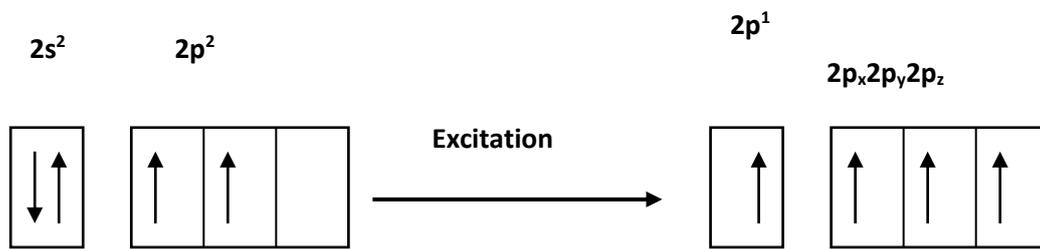
La capacité d'un matériau organique à être semi-conducteur vient d'une propriété particulière de l'atome de carbone. En effet, un atome de carbone peut former une hybridation sp^2 suite à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone : les orbitales sp^2 forment un triangle dans le plan et les orbitales p_z sont situées perpendiculairement à ce plan. Lorsque deux orbitales sp^2 se superposent une liaison σ est créée et lorsque deux orbitales sp^z se superposent une liaison π est créée [1].

I.2.1 Atome de carbone et liaison π

L'atome de carbone est l'élément de base des semi-conducteurs organiques. Il est donc important d'explicitier sa structure électronique, qui est à l'origine de la formation des systèmes conjugués. Cet élément, situé dans la colonne IVA du tableau périodique, possède une configuration électronique $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ à l'état fondamental. Pour réaliser des liaisons interatomiques, les orbitales s et p vont se mélanger pour former de nouvelles orbitales hybrides sp , sp^2 et sp^3 . Dans le cas de l'éthylène, le carbone triplement lié adopte une configuration sp^2 , dans laquelle les orbitales p_x et p_y se combinent à l'orbitale 2s. (**Figure I.1, I.2, I.3**).

Carbone le numéro atomique $Z = 6$

La configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$



Carbone à l'état fondamental

Carbone à l'état excité

Figure I.1 — Représentation en cases quantiques de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamentale à l'état excité.

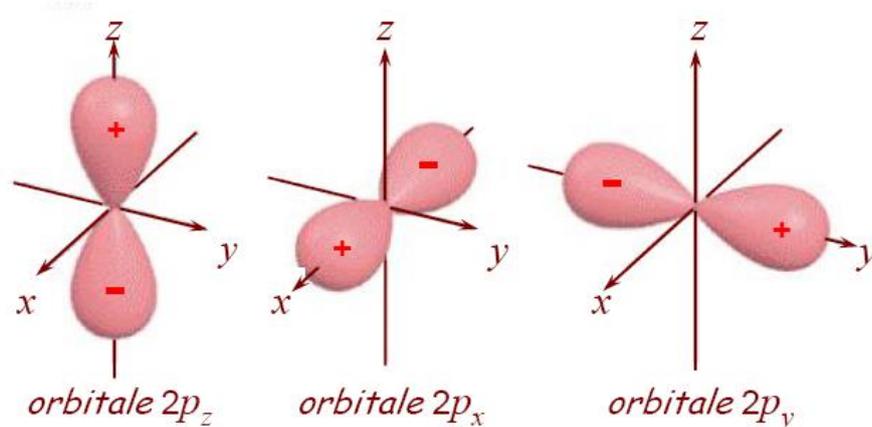


Figure I.2 — Représentation dans l'espace des orbitales $2 p_x$, $2 p_y$ et $2 p_z$ de l'atome de carbone.

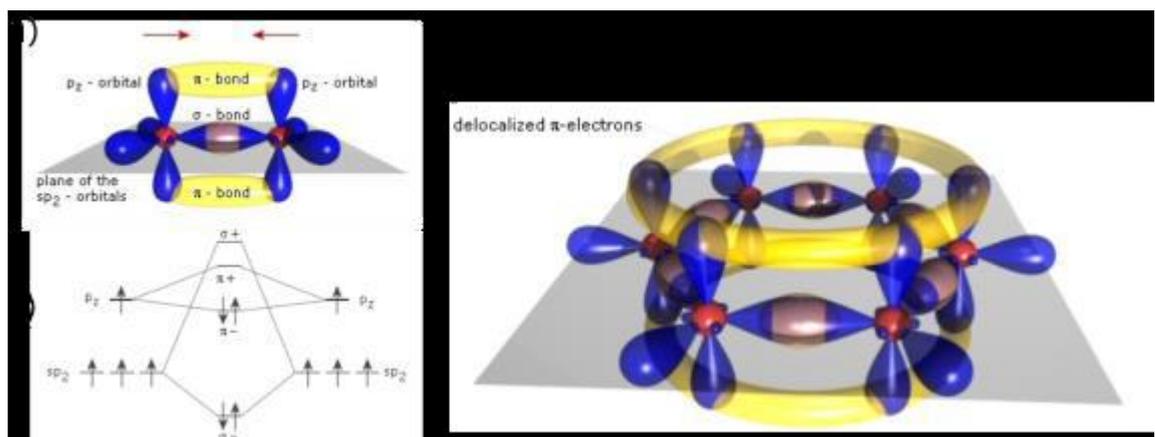


Figure I. 3— Représentation des orbitales (π) et sigma (σ) et du type d'hybridation de la molécule d'éthylène et l'acétylène [3].

L'hybridation correspond à une opération mathématique qui consiste à combiner linéairement les orbitales atomiques de valence d'un atome et ainsi d'obtenir des orbitales pointant dans la direction des orbitales des liaisons observées expérimentalement [2].

Ainsi, après la formation de la double liaison, l'atome de carbone est entouré de trois orbitales hybrides sp^2 et d'une orbitale $2p_z$ non hybridée orientée perpendiculairement au plan des orbitales sp^2 .

En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales:

- Les orbitales hybrides sp^2 , qui sont au nombre de trois et qui contiennent chacune un électron. Elles forment par recouvrement axial les liaisons σ entre atomes de carbone.
- L'orbitale $2p_z$, perpendiculaire au plan des orbitales sp^2 qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales, forme la liaison π .

Les électrons σ sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent guère se déplacer et participer à la conduction.

Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z , comme dans le cas du benzène, de l'anthracène ou du thiophène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne (**Figure I.4**).

Ce système continu d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les matériaux offrant un système d'orbitales π délocalisées sont constitués d'un ensemble alterné de liaisons simples et doubles, ce sont les matériaux conjugués.

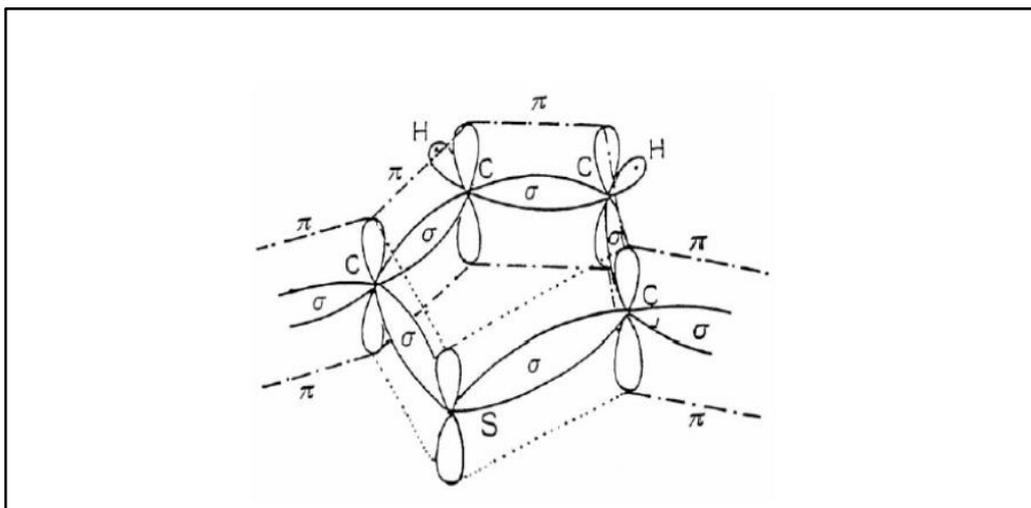


Figure I.4 – Structure d'une molécule de thiophène : représentation des orbitales π et σ [7].

I. 3 Matériaux semi-conducteurs organiques

Le caractère conducteur ou semi-conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire à l'alternance de liaisons simples et doubles entre atomes de carbone le long de la chaîne.

Le caractère semi-conducteur d'un matériau a pour base la présence d'une bande interdite dans la structure électronique. Sa présence n'est pas évidente dans les semi-conducteurs organiques, c'est pourquoi nous expliquons la structure des bandes par la théorie des orbitales moléculaires.

I.3.1 Niveaux d'énergie HOMO et LUMO et délocalisation

Deux orbitales moléculaires, appelées orbitales frontières, jouent un rôle particulier : $\hat{\text{HOMO}}$ (Highest Occupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électro-donneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons. LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons. Dans le cas de l'éthylène, l'orbitale π joue le rôle de HOMO et l'orbitale π^* le rôle de LUMO. (Figure I.5).

Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée à la basse orbitale moléculaire inoccupée. Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique. La figure I-7 illustre la structure de bande du polyacétylène comparée à des composés modèles appropriés. Complètement à gauche, le schéma montre qualitativement la bande HOMO et la bande LUMO de l'éthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$). En comparaison, le butadiène ($\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$) et l'octatétraène composés de motifs (-CH=CH-) amènent plus d'orbitales moléculaires et conduisent à des niveaux d'énergie discrets. Enfin le polyacétylène constitué d'un nombre infini de motifs (-CH=CH-), fait apparaître un nombre infini de niveaux discrets qui se confondent et engendrent deux bandes d'énergie séparées. (**Figure I.5**).[8].

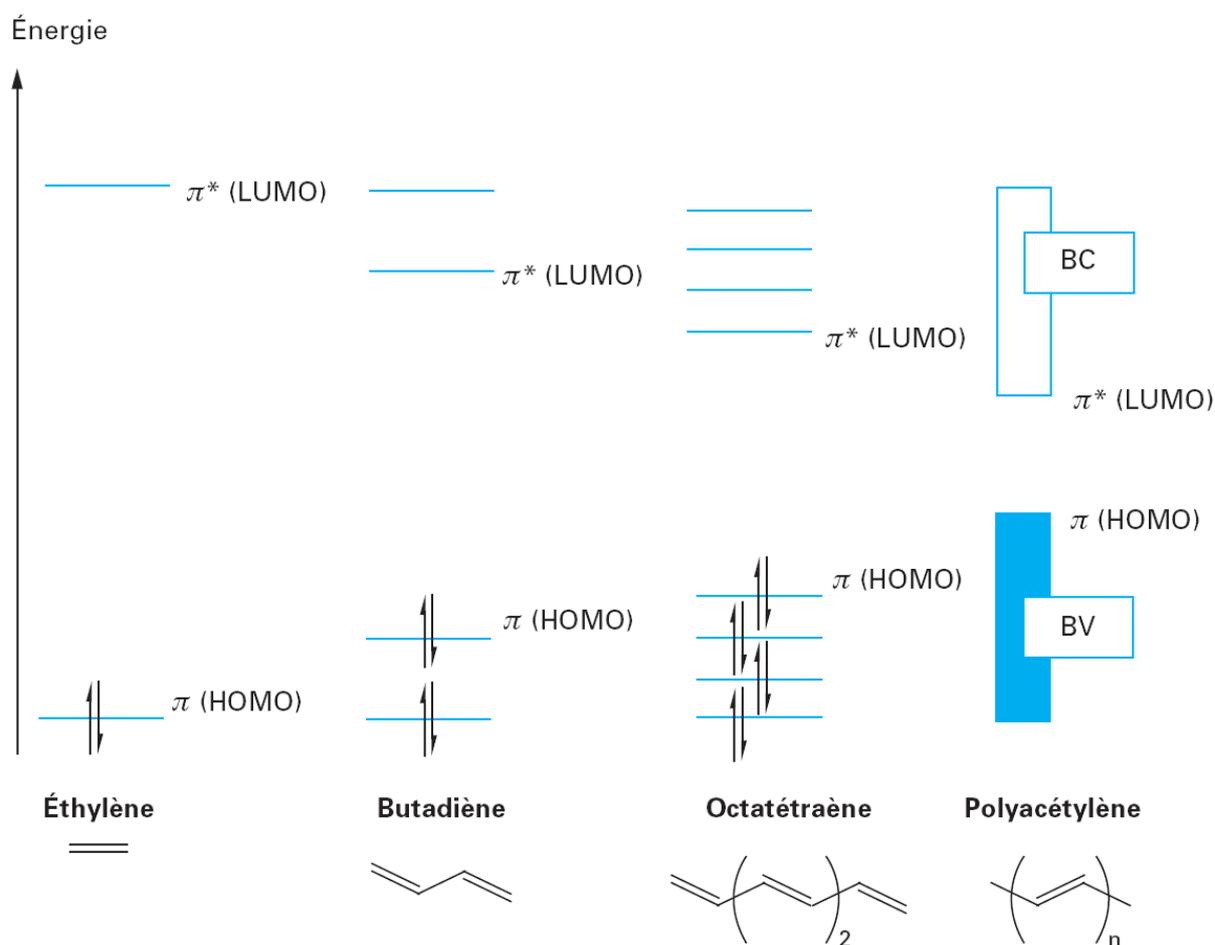
Diagramme des orbitales moléculaires (OM) (niveaux π).

Figure I.5 Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) [8].

I.3.2. Les types de matériaux semi-conducteurs organiques.

Tous les matériaux organiques sont des solides moléculaires dans le sens qu'ils sont formés par l'assemblage de molécules. Les liaisons entre molécules généralement assez faibles et surtout les faibles intégrales de transfert électronique entre unités moléculaires permettent aux molécules de garder leurs propriétés individuelles qu'elles ont dans la phase gazeuse. On distingue généralement plusieurs types de matériaux moléculaires qui peuvent avoir des propriétés de transport très différentes. Des molécules comme les acènes (formés de 2, 3, 4, ou 5 cycles de benzène) forment plus facilement des cristaux par sublimation sous vide ou par transfert en phase gazeuse. D'autres molécules forment plus facilement des solides moléculaires

amorphes comme celles représentés dans les **Figures I.6 et I.7**. Les polymères avec leurs longues chaînes de carbone peuvent être déposés en films minces à partir de solutions et sont le plus souvent amorphes.

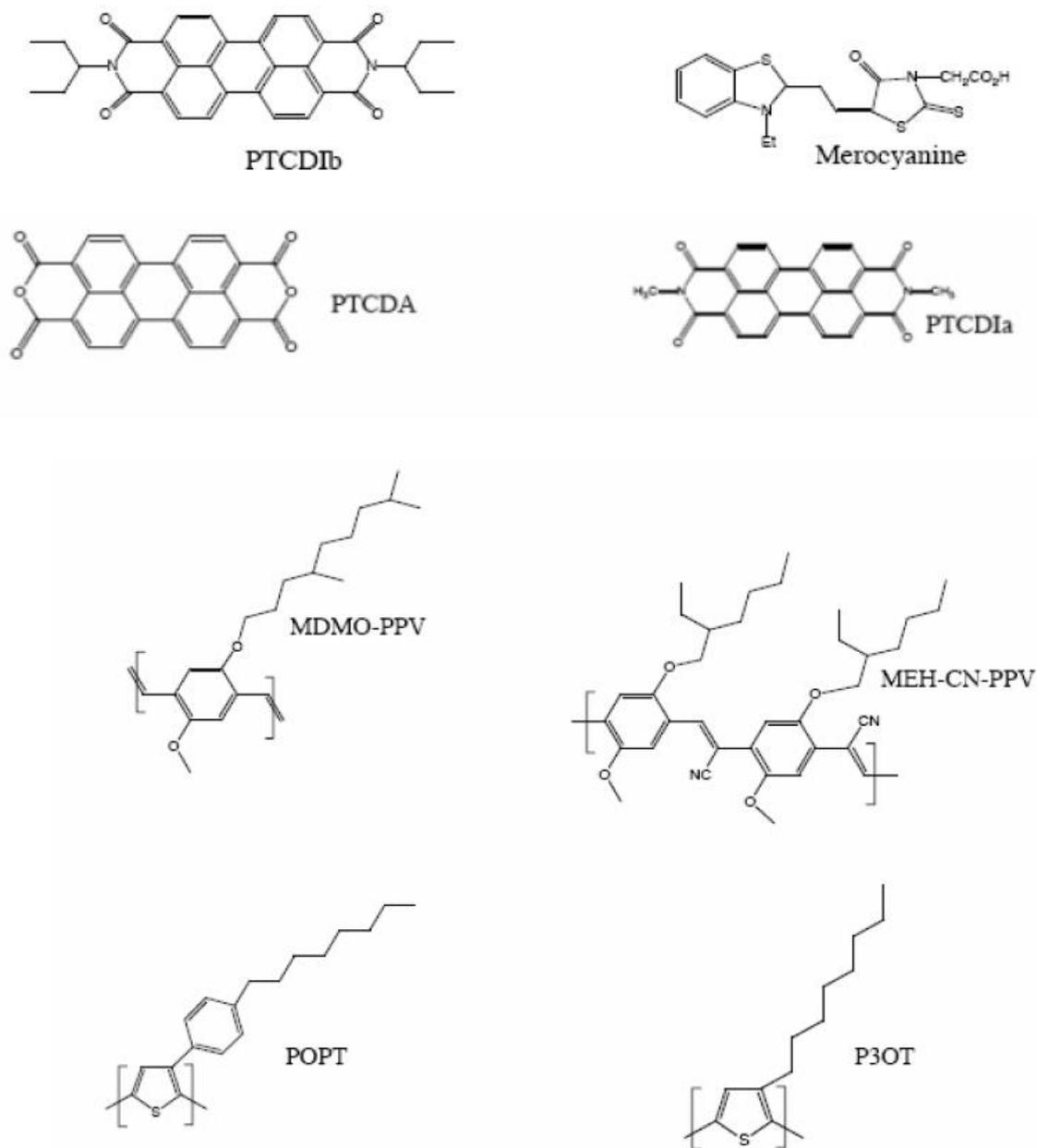


Figure I.7 – Exemples de matériaux organiques semi-conducteurs de faible masse moléculaire

I.4. cellules photovoltaïques organiques.

I.4.1 Historique sur l'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque La transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique a été pour la première fois découvert en 1839 par Antoine Becquerel, [10]. Par la mise en œuvre de matériaux semi-conducteurs, il utilise les photons pour créer des paires électron-trou dans le volume des matériaux. Ainsi apparaît une différence de potentiel entre les bornes de la cellule. En circuit fermé, celle-ci génère un courant électrique continu.

La première cellule solaire au silicium, avec un rendement énergétique de 6 %, a été fabriquée qu'en 1954 aux Laboratoires Bell aux États-Unis [11], au moment où l'industrie spatiale cherchait des solutions pour alimenter en énergie les satellites artificiels. Le premier à utiliser cette technologie fut Vanguard-1 en avril 1958.

Les applications terrestres ont commencé dès les années 1970 avec tout d'abord la construction de « Solar One », une maison alimentée par un système solaire hybride thermique-photovoltaïque (Université de Delaware – 1973). Le vol sur 262 km du premier avion solaire, le « Solar Challenger », de Paris jusqu'en Angleterre a ensuite été suivi par la démonstration, en 1983, d'une voiture pilotée par Hans Tholstrup, la « Quiet Achiever », qui parcourut en 20 jours les 4 000 km séparant Perth et Sydney en Australie.

Si l'effet photovoltaïque a été observé dans les matériaux organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules présentaient des rendements de conversion en énergie très faibles, de l'ordre de 10^{-5} %.

Dès 1978, les études de recherche prévoyaient que les valeurs de rendement η pourraient dépasser les 1 % [12], mais ce n'est qu'en 1986 que ce rendement a été atteint 0,95 % [13]. Pendant les années qui suivirent, cette valeur a parfois été reproduite avec des matériaux différents [14], mais elle n'a jamais été améliorée. Ce n'est que depuis le début du XXI^e siècle que le rendement a recommencé à croître, atteignant 2,5 % [15 - 17].

Actuellement, les chercheurs de Siemens [18] en Allemagne ont réalisé des cellules photovoltaïques avec des rendements dépassant les 5 %. Cette valeur reste encore faible si elles sont comparées à celles qui ont été obtenues en laboratoire avec des cellules en silicium monocristallin (24,7 %) [19], multi cristallin (19,8 %) et amorphe (12,7 %).

I.4.2 L'effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque est basé sur la conversion lumineuse en énergie électrique. Cette conversion implique un ensemble de processus physiques (Figure I. 8):

I.4.2.1 Absorption des photons – création d'excitons

Absorption des photons incidents et génération d'excitons : l'absorption des photons par le matériau organique, contrairement à l'inorganique, engendre des excitons fortement liés [20,21].

Un exciton est formé d'une paire électron-trou liée par attraction électrostatique. On peut distinguer deux types d'excitons : exciton petit et fortement lié (approximation de Frenkel) et exciton faiblement lié avec une distance électron-trou importante (approximation de Mott et Wannier).

Diffusion et dissociation des excitons : le mouvement de l'exciton dans le matériau s'effectue par saut d'une molécule à une autre (transferts de Dexter ou Forster), jusqu'à ce qu'il atteigne un site de dissociation qui permet de séparer les porteurs de charges.

Cette séparation peut être obtenue suivant divers processus : une excitation thermique, présence d'impuretés, champ électrique généré, et selon les structures, par la jonction de deux semi-conducteurs de nature et de type différents (hétérojonction), ou par la barrière de potentiel entre un métal et un semi-conducteur (diode Schottky)...

Transport et collection de charges : le transport de charges vers les électrodes est contrôlé par la mobilité des porteurs dans les couches organiques. Celle-ci est affectée par la recombinaison des charges et les interactions avec les atomes et les charges du milieu.

La différence entre les travaux de sortie des électrodes est à l'origine du champ électrique permettant la collection des porteurs de charges sur leurs électrodes respectives (électrons sur la cathode et les trous sur l'anode).

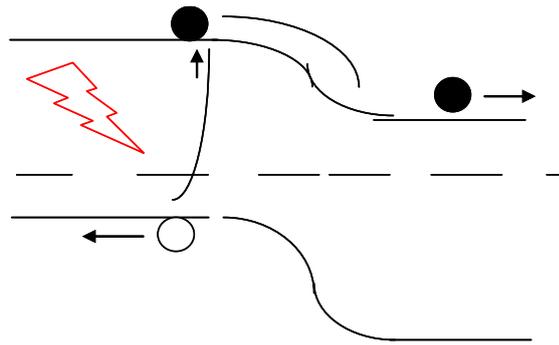


Figure I.8 — Effet photovoltaïque.

I.4.2.2 Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Lorsqu'un photon pénètre dans la couche de donneur d'électrons via de l'oxyde transparent conducteur (anode), il y a formation d'un exciton [27]. Cet exciton est une paire électron-trou liée par une énergie dite excitonique. Le champ électrique dû à la jonction « donneur/accepteur » permet de dissocier cette paire électron-trou. L'électron est alors conduit vers la cathode et le trou vers l'anode sous l'effet de ce champ électrique (Figure I.8).

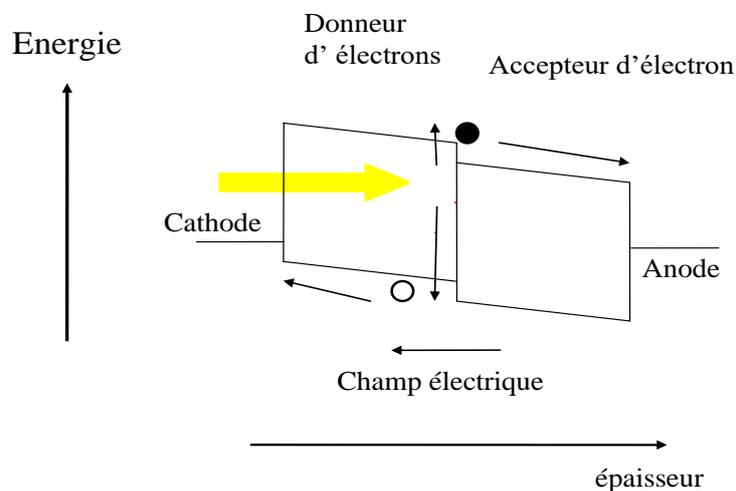


Figure I.9 — Principe de fonctionnement d'une photopile organique à jonction donneur/accepteur sans champs externe appliqué.

I.4.3 Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

Les premiers paramètres apparaissant sur la caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit, I_{CC} , la tension à circuit ouvert, V_{oc} , et le facteur de forme, FF, du composant (**Figure II. 9**). Chacune de ces grandeurs permet de comparer des cellules différentes, éclairées dans des conditions identiques. Les caractéristiques courant-tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres [28].

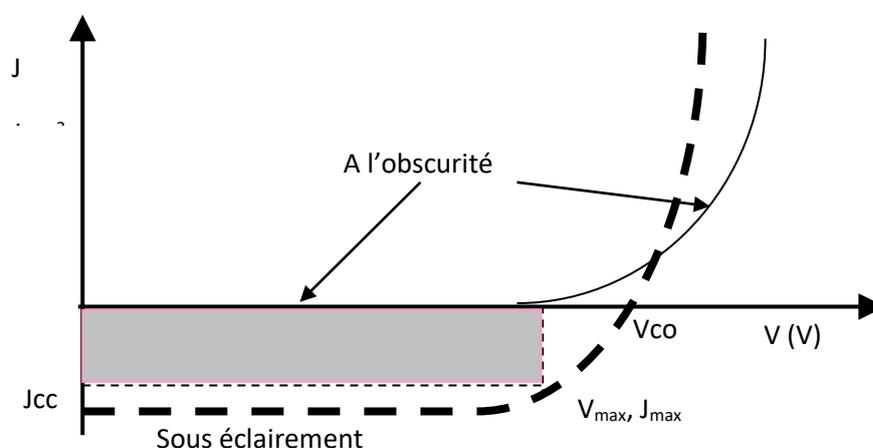


Figure I. 10 : Caractéristique $I = f(V)$ d'une cellule photovoltaïque.

I.4.4 Structure des cellules photovoltaïques organiques

Pour améliorer la conversion photon-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet, la génération des porteurs de charges ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

I.4.4.1 Structure monocouche (Structure Schottky)[31,32]

Les premières cellules OPV ont été réalisées à partir de petites molécules conjuguées incorporées dans des diodes de type Schottky. Dans ce dispositif, une couche de SCO est prise en sandwich entre deux électrodes métalliques différentes (**Figure I.11**).

La tension de circuit ouvert V_{oc} est liée à la différence des travaux de sortie des électrodes métalliques ou au potentiel de barrière Schottky entre métal et composé organique. Sous illumination, un photo-courant est généré dû à l'absorption des photons par les molécules constituant le matériau organique. Les molécules passent à l'état excité et génèrent un exciton (paire électron-trou) qui peut diffuser au sein du matériau organique et se dissocier à l'interface SCO/métal pour fournir un courant. En 1976, H. J. Hovel et al. obtiennent un rendement de 0,2% avec un dérivé squaraine sous illumination monochromatique de 745 nm et de puissance 1 mW/cm². En 1978, T. Feng et al. mesurent 0,7% de rendement avec une mérocyanine dans les conditions AM 1 sous 78 mW/cm². Pour la première fois, décrit en 1984 une cellule de type Schottky, réalisée à partir d'un polymère conjugué, le poly(3-méthylthiophène), fournissant un rendement de 0,007%. Ces architectures simples conduisent à des performances limitées en raison de l'extinction des excitons à l'interface SCO/métal et la recombinaison possible des charges transportées au sein d'un même matériau.

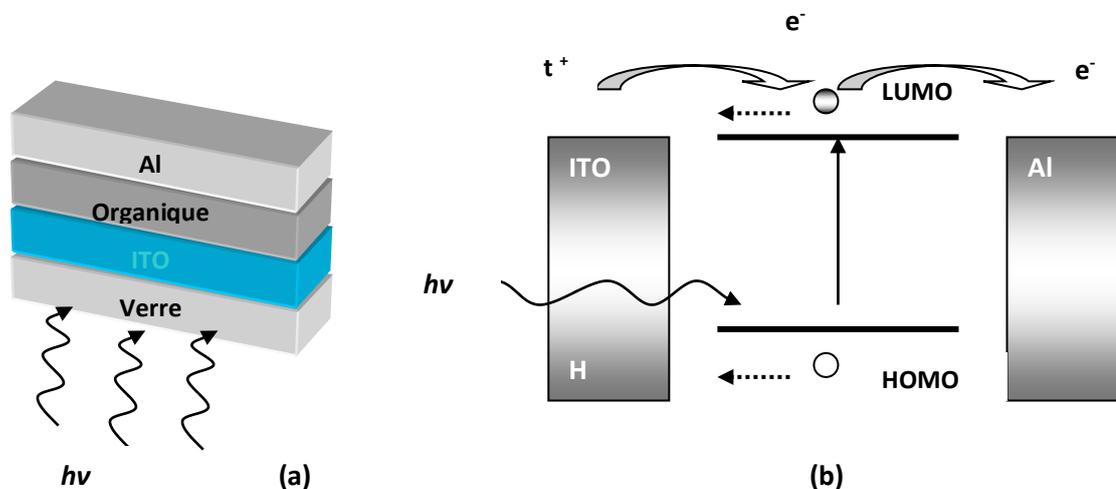


Figure I.11 : (a)- Structure d'une cellule de type Schottky, (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/matériau organique/Al.

I.4.4.2 Structure Bicouche

Pour éviter l'extinction des excitons à l'interface métal/SCO, les chercheurs ont proposé en 1986 de réaliser des cellules solaires de type bicouche préparées à partir de deux films minces de matériaux organiques, l'un donneur (D) et l'autre accepteur (A) d'électron (**figure I.12**). La

dissociation de l'exciton en charges séparées se produit alors à l'interface (ou à l'hétérojonction) D/A. Cette nouvelle structure constitue une étape clé du développement de l'OPV. Cependant, cette approche bicouche présente aussi quelques limites. En effet, la longueur de diffusion des excitons étant de l'ordre de 10 à 20 nm [13, 33], l'épaisseur efficace de la couche de donneur qui participe réellement au photo-courant est réduite à ces dimensions. Idéalement une longueur de diffusion des excitons supérieure permettrait d'augmenter l'épaisseur de la couche photoactive du matériau D, donc le nombre de photons absorbés et le rendement de la cellule. D'autre part, la dissociation des excitons est aussi limitée par la surface de l'interface plane D/A. Le meilleur rendement enregistré pour cette structure est d'environ 7%. [34, 35].

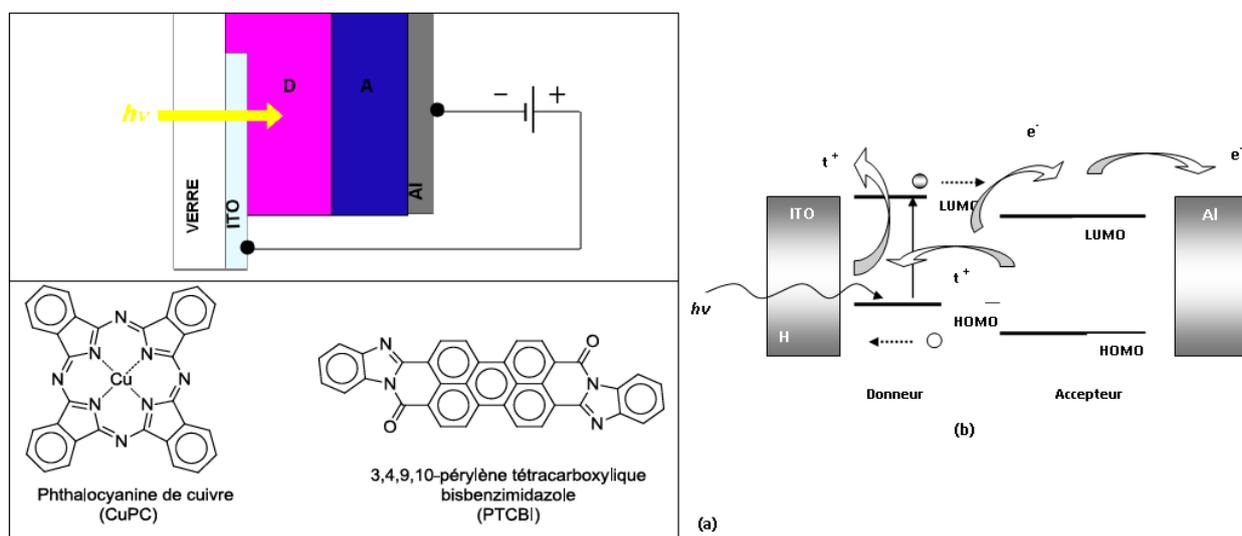


Figure I.12 : (a)- Structure d'une cellule hétérojonction. (b)- Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al.

I.4.4.3 Structure réseaux interpénétrés

A la fin des années 90 est apparu le concept d'hétérojonction volumique (BHJ) dans laquelle l'interface entre les matériaux D/A est distribuée dans tout le volume d'un matériau composite issu du mélange de D et A [36-41]. Dans le cas idéal, la taille des domaines de D doit être de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons afin que tous les excitons

formés aient une forte probabilité de diffuser à une interface D/A et de se dissocier. Par ailleurs, chacun des domaines D et A doit présenter une bonne continuité ainsi qu'un bon contact avec son électrode respective afin d'assurer le transfert des charges vers le circuit extérieur. Le concept de BHJ proposé par Heeger [38] et Friend [39] a l'avantage d'une mise en oeuvre simple et économique par voie humide. Les meilleurs résultats publiés à ce jour sont de l'ordre de 7.00-8.00 % 11,40 et en avril 2011, *Mitsubishi Chemical* a annoncé un rendement certifié de 9.2%. En dépit d'une simplicité apparente, le contrôle de la morphologie et donc de la ségrégation de phase et de la percolation des matériaux D et A s'avère très délicat et représente le problème majeur dans la fabrication des BHJ (**Figure I.13**).

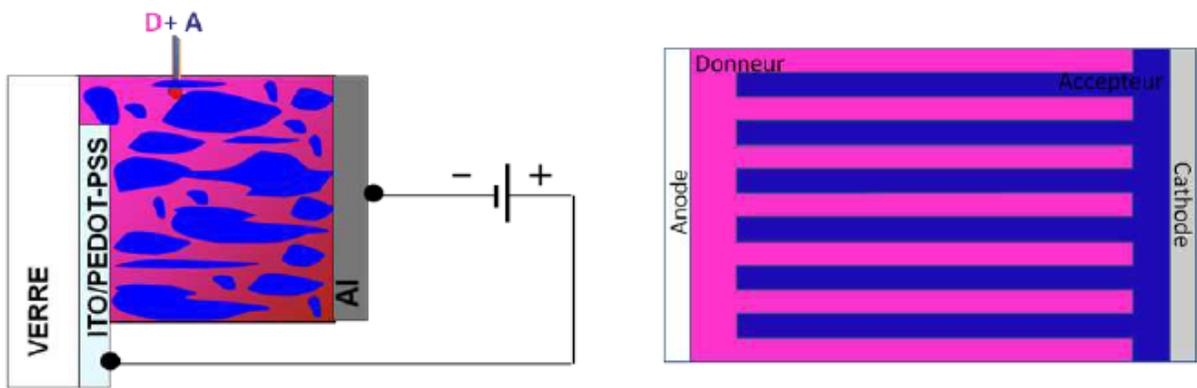


Figure I.13 : Structure d'une cellule à hétérojonction en volume

I.4.4.4 Structure laminée

Dans cette structure, le donneur et l'accepteur sont déposés sur l'anode (ITO) et la cathode (Al) respectivement. Ensuite, les deux plaquettes obtenues sont mises en contact, en appliquant une légère pression et en chauffant l'une d'elle (**Figure I.14**). Ainsi, les molécules peuvent diffuser d'une couche à l'autre pendant le processus de laminage pour former une couche de mélange D+A, ou les excitons peuvent se dissocier. La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques [42].

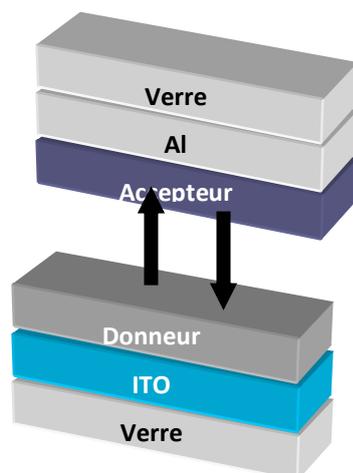


Figure I.14 : Structure laminée

I.4.5 Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure.

L'apparition de nouvelles structures de dispositifs associés à la synthèse de molécules organiques mieux adaptées aux cellules solaires ont entraîné une accélération du développement des cellules solaires organiques.

Le tableau I.1 résume les performances des différents types de structures, depuis les premières cellules photovoltaïques organiques jusqu'aux développements les plus récents.

Au cours de ces dernières années, les principaux changements observés pour les cellules organiques solides sont dus à l'insertion de films supplémentaires aux interfaces entre le donneur et l'ITO d'une part, et l'accepteur et la cathode d'autre part.

L'utilisation du poly(3,4-éthylène dioxythiophène) (PEDOT) dopé avec du poly(styrène sulfonate) (PSS) sur ITO entre dans la technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Il entraîne dans certains cas une augmentation du rendement de conversion d'énergie [43]. Des films de fluorure de lithium (LiF) ou de bathocuproïne (BCP), évaporés avant le dépôt de l'électrode supérieure, ont permis d'atteindre des rendements de 3,6 %.

L'utilisation d'une couche supplémentaire permet de protéger les couches actives lors de la métallisation souvent trop agressive pour les matériaux organiques. Le rôle du bathocuproïne (BCP) consiste également à confiner les excitons pour éviter qu'ils ne se dissocient à l'interface accepteur- métal [16].

Les hétérojonctions en volume ont également atteint un rendement de l'ordre de 2,5 % en remplaçant le toluène utilisé lors du dépôt à la tournette par du chlorobenzène. Ces améliorations sont attribuées à une meilleure séparation de phases due au changement de solvant [15]. Shaheen et col, ont publié un rendement de 2.5% [15,16] pour des cellules constituées d'un "mélange" MDMO-PPV; PCBM. Après optimisation des rendements de 5% ont même été annoncés. Par ailleurs, après optimisation des interfaces, des couches superposées CuPc/C₆₀ ont permis d'obtenir un rendement de 3.6% [16, 44]. Ceci montre que, sous certaines conditions, les structures en couches superposées permettent d'atteindre des rendements tout à fait respectables. Un rendement de 6% a été trouvé en 2007 avec les cellules hétérojonction en volume [41].

Tableau I. 1 – Principales caractéristiques des cellules solaires organiques selon leur structure.

Structure du dispositif	J _{cc} (mA.cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	P _{int} (Mw/c m ²)	Surface (cm ²)	Réf.
Cellule monocouche							
Ag/mérocyanine/Al	0.18	1.2	0.25	0.62	78	1	[45]
							[46]
ITO/MEH-PPV/Ca	6.1.10 ⁻³	1.6	0.2	<0.03	<20	1	[47]

Hétérojonction (matériaux moléculaires)							
ITO/CuPc/PTCBI/Ag	2.6	0.45	0.65	0.95	75	0.1	[13]
ITO/DM-PTCBI/H ₂ PC/Au	2.7	0.40	0.56	0.76	78	0.1	[48]
ITO/PPV/C ₆₀ /Al	3.6.10 ⁻³	0.8	0.48	0.55	0.55	0.03	[49]
ITO/PEDOT : PSS/CuPc/ C ₆₀ /BCP/Ag	18.8	0.58	0.52	3.6	150	7.85.10 ⁻³	[50]
ITO/PEDOT : PSS/CuPc/ C ₆₀ /CuPc/C ₆₀ /BCP/Ag	18.8	0.58	0.52	3.6	150	7.85.10 ⁻³	[16]
Hétérojonction en volume							
ITO/PEDOT:PSS/MDMO -PPV : PCBM/LiF/Al	5.25	0.82	0.61	2.5	80	0.1	[15]
ITO/MDMO- PV :PCBM/Al	7.2	0.94	0.46	3.1	100	0.02	[51]
MDMO-PV : Poly (2 –méthoxy-5 (39,79-diméthyl-octyl) -p-phénylènevinylène)							
MEH-PPV : Poly (2 –méthoxy-5 – (2'-éthylhexyloxy) -1, 4-phénylènevinylène)							

En effet, les paramètres d'élaboration du film organique comme la température du substrat, le solvant, l'atmosphère, influencent la morphologie du film déposé et donc les performances de la cellule [52]. L'une des voies explorées pour éviter la ségrégation de phase lors du dépôt simultané du donneur et de l'accepteur est de synthétiser des molécules où le donneur et l'accepteur sont chimiquement liés [53].

Des rendements de 4,5 % ont été publiés par les chercheurs de Bell Labs sur des cellules fabriquées à partir de monocristaux de pentacène dopés avec un halogène [54].

Le développement de cellules constituées de couches dopées par du F₄-TCNQ (tétrafluorotétracyano-p-quinodiméthane) pour le donneur et de la rhodamine pour l'accepteur et dont la structure se rapproche d'une cellule pin inorganique présentent actuellement des rendements comparables à ceux reportés dans le **tableau I.1** [54].

I.5. Conclusion :

La différence entre un semi-conducteur organique et inorganique réside principalement dans la très faible mobilité des porteurs de charge attribuée au premier. En effet, cette mobilité peut atteindre au maximum 1 à 10 cm².V⁻¹s⁻¹, si on se place dans des conditions optimales de fabrication, alors que dans les semi-conducteurs inorganiques, elle est de l'ordre de 10³ cm².V⁻¹s⁻¹.

Ces différences sont liées aux faits suivants :

- Les atomes des semi-conducteurs inorganiques sont liés les uns aux autres par de très fortes liaisons covalentes, contrairement à celles des semi-conducteurs organiques qui ont des faibles interactions intermoléculaires de type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes.
- Le processus de transport de charges est approprié aux deux types de matériaux.

I.6. Références Bibliographiques :

- [1] O. Guillermet, Étude de films ultra-minces de PTCDI et Pd(Pc) déposés sur les surfaces Pt(001), Pt(111) et Au(001) : application à l'hétérostructure métal/PTCDI/Pd(Pc)/métal, Thèse à l'université Aix-Marseille II (2006).
- [2] P. Grécias, J. P. Migeon, Chimie 1 Science physiques Bio-Veg , quatrième édition, Paris, Technique et Documentation (Lavoisier), p579. (1995).
- [3] P. Destuel, I. Seguy, P. Jolinet, G. Ablart, Energie de demain : les nouvelles avancées des cellules photovoltaïques, Université de Toulouse, France, (2006).
- [4] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi*, 15, 627-637, (1966).
- [5] J. Ballet Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly(3-Octylthiophène), Thèse à l'université de Toulouse, France. (2006).
- [6] A.E. Becquerel, Mémoires sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons. *C. R. Acad. Sci.*, 9, 561-567 (1839).
- [7] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, new silicon on junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.*, 25, 676-677, (1954).
- [8] S. Martins, Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2007).
- [9] C.W Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48, 2, 183-185, (1986).
- [10] D. Wörle, D. Meissner. Organic Solar Cells. *Adv. Mater.* 3, 3, 129-138, (1991).
- [11] S.E. Shaheen. C.J Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, 2.5 % efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 78, 6, 841-843, (2001).
-

- [12]P. Peumans, S.R. Forrest, Very-high-efficiency double heterostructure copper phthalocyanine /C₆₀ photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.*, 79, 1, 126-128, (2001).
- [13]J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand et S.R. Forrest. 4.2 % efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 16, 3013- 3015, (2004).
- [14]<http://www.solarbuzz.com/News/NewsEUTE11.htm>.
- [15]P. Campbell et M.A. Green, High performance light trapping textures for monocrystalline silicon solar cells,*Solar Energy Materials & Solar Cells*, 65, 1-4, 369-375, (2001).
- [16]V.V.N. Ravi kisho, A. Aziz, K.L. Narashimanet N. Periazamy, On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq₃ .*Synth. Met.*,126, 2-3, 199-205, (2002).
- [17]Y. Nagamune, H. Watabe, F. Sogawa et Y. Arakawa– One-dimensional exciton diffusion in GaAs quantum wires. *Appl. Phys. Lett.*, 67, 11, 1535-1537, (1995).
- [18]T.A. Beierlein, B. Ruhstaller, D.J. Gundlach, H. Reil, S. Karg, C. Rostet W. Rieb, Investigation of internal processes in organiclight-emitting devices using thin sensing layers.*Synth.Met.*, 138, 1-2, 213-221, (2003).
- [19]V. Bulovic et S.R. Forrest, Excitons in crystallinethin films of 3,4,9,10-perylenetetra-carboxylic dianhydride studied by photocurrent response. *Chem. Phys. Lett.*, 238, 1-3, 88-92, (1995).
- [20]M. Schott, Introduction to the physics of organic electroluminescence. *C. R. Acad. Sci. Série IV*, 1, 4, 381-402, (2000).
- [21]O.D. Jurchescu, J. Baas et T.T.M. Palstra, Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 16, 3061-3063, (2004).
- [22]J. Nelson, *Current Opinion in SolidState and Material Science* 6, 87 (2002).
- [23]H. Kaase, J. Metzdorf, *Measurment*, 4, 2, (1986).
- [24]L. Protin et S. Astier, *Convertisseurs photovoltaïques*. *Techniques de l'Ingénieur*, D3360, 08, (1997).
-

- [25]A. Ricaud, Photopiles solaires, première édition, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 332, (1997).
- [26]S. Glenis, G. Tourillon, F. Garnier, Thin Solid Films, 139, 221, (1986).
- [27]S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, Thin Solid Films, 111, 93, (1984).
- [28]F. -R. Fan and L. R. Faulkner, J. Chem. Phys., 69, 3341, (1978).
- [29]Y. Harima, K. Yamashita, H. Suzuki, Appl. Phys. Lett.,45, 10, (1984).
- [30]K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura, H. Suzuki, Chem. Lett.,489, (1984).
- [31]V. Y.Merritt, H. J. Hovel, Appl. Phys. Lett., 29, 414-415,(1976).
- [32]D. L.Morel, A. K. Ghosh, T.Feng, E. L.Stogryn, P. E.Purwin, R. F.Shaw, C. Fishman, Applied Physics Letters, 32, 495-497,(1978).
- [33]C. J. Brabec. Solar Energy Materials & Solar Cells 83 ,273 (2004).
- [34]Hummelen, B. W. Knight, F. Le Peq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins. J. Org. Chem. 60 532 (1995).
- [35]C. J. Brabec., N. S. Sariciftci. J. C. Hummelen. Adv. Func. Mater. 11,15(2001).
- [36]K. Kim, J. Liu, M. A. G. Namboothiry, D. L. Carrolla, Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics, Applied physics letters, 90, 163511, (2007).
- [37]S. Alem, R. de Bettignies, J.-M.Nunzi, and M. Cariou, Appl. Phys. Lett., 84, 2178,(2004).
- [38]T.Aernouts,W.Geens,J.Poortmans,S.Borghs,R.Mertens, Extraction of bulk and contact components of the series resistance in organic bulk donor-acceptor-heterojunctions.Thin Solid Films,403-404, 297-301,(2002).
- [39]T. Suzuti, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner. Solar Energy Mater.Solar Cells.61 1,(2000).
- [40]D.L. Morel, A.K Ghost, T.J. Feng, E.L. Stogrin, P.E. Purwin et C. Fishman High-efficiency organic solar cells.Appl. Phys. Lett., 32, 8, 495-497, (1978).
-

- [41] A.K. Ghost et T.J. Feng, Merocyanine organic solar cells. *J. Appl. Phys.*, 49, 12, 5982-5989, (1978).
- [42] G.Yu, C. Zhang et A.J. Heeger, Dual-function semiconducting polymer devices: Light-emitting and photodetecting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 64, 12, 1540-1542, (1994).
- [43] M. Hiramoto, M. Suezaki et M. Yokoyama, Effect of thin gold interstitial-layer on the photovoltaic properties of tandem organic solar cell. *Chemistry Lett.* 3, 327-330, (1990).
- [44] J.J.M. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, S.C. Moratti et A.B. Holmes, Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ heterojunction photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 68, 22, 3120-3122, (1996).
- [45] P. Peumans, S.R. Forrest, Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2650-2652, (2000).
- [46] C.M. Ramdale, J.A. Barker, A.C. Arias, J.D. Mackenzie, R.H. Friend et N.C. Greenham, The origin of the open-circuit voltage in polyfluorene based photovoltaic devices. *J. Appl. Phys.* 92, 4266-4270, (2002).
- [47] J.M. Halls, A.C. Arias, J.D. Mackenzie, W.S. Wu, M. Inbasekaran, E.P. Woo, R.H. Friend, Photodiodes based on polyfluorene composites : influence of morphology. *Adv. Mat.*, 12, 7, 498-502, (2000).
- [48] J.F. Eckert, J.F. Nicoud, J.F. Nierengarten, S.G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V.V. Krasnikov, G. Hadziioannou, Fullerene-oligophenylenevinylene hybrids : synthesis, electronic properties, and incorporation in photovoltaic devices. *J. of Amer. Chem. Soc.*, 122, 7467-7479, (2000).
- [49] J.H. Schon, C. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, Efficient organic photovoltaic diodes based on doped pentacene. *Nature*, 403, 408-410, (2000).
-

Chapitre II

Généralités sur les polymères conducteurs

I. Introduction

II. Copolymérisation

III. Application des polymères conducteurs

IV. Synthèse de copolymère à base de pyrrole catalysé par la Mag-H⁺

V. Exemple de Synthèse de copolymère à base de pyrrole catalysé par la Mag-H⁺

VI. Conclusion

VII. Références bibliographique

I. Généralité sur les polymères conducteurs

I.1 Introduction :

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leur diversité et à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent des larges applications. Ils sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, etc.

Depuis quelques années, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt dans le secteur de l'électronique. La conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques qui ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques. Les polymères conducteurs ont de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages électromagnétiques, etc.

I.2 Définitions

Les polymères conducteurs (pc) désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Un système π -conjugué se traduit par une alternance de simples et doubles liaisons, ce qui a pour conséquence importante d'induire une rigidité significative de la chaîne et de rendre par là même les matériaux à base de polymère π -conjugué insolubles et infusibles. Cette caractéristique a limité l'intégration de ces polymères dans les avancées technologiques.

Néanmoins les recherches de ces dernières années ont permis d'améliorer la solubilité, les possibilités de mise en œuvre, la structure et les propriétés de transport électronique.

I.2.1 Résistivité

La résistivité d'un matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation du courant électrique. Elle correspond à la résistance d'un tronçon de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section; elle s'exprime $\Omega \cdot m$ (Ohm \times mètre) dans le système international d'unités.

I.2.2 Conductivité

La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à laisser le passage du courant électrique. La conductivité est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la conductance d'un tronçon de matériau de 1m de longueur et de 1m² de section ; elle s'exprime en S/m dans le système international des unités. C'est le rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique. C'est l'inverse de la résistivité.

Le symbole généralement utilisé pour désigner la conductivité est la lettre grecque sigma : δ

I.3 Les systèmes conjugués linéaires :

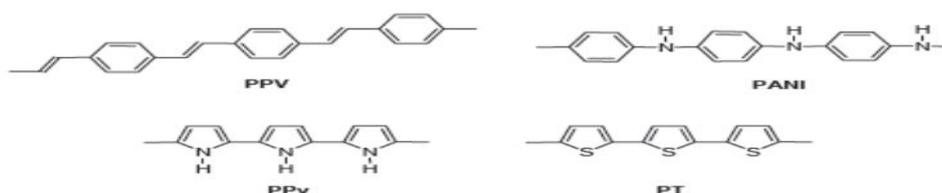
La présence d'un système d'électrons π délocalisés sur un grand nombre d'unités monomères forme un système conjugué linéaire (SCL) plus ou moins étendu, qui constitue le point commun des polymères conducteurs et des semi-conducteurs organiques.



Les polymères conjugués ont connu un essor considérable depuis les travaux de Heeger, Shirakawa et MacDiarmid, [1] qui ont mis en évidence en 1977, l'existence d'une conductivité de type métallique sur le polyacétylène dopé.

Le polyacétylène représente le modèle le plus simple de système conjugué linéaire, il possède une alternance parfaite de simples et de doubles liaisons. Toutefois, en raison de son instabilité, de nombreux autres systèmes conjugués associant des motifs aromatiques plus stables ont été développés.

Parmi les familles les plus connues, on peut citer le polyparaphénylènevinylène (PPV), [2] la polyaniline (PANI) [3], le polypyrrole (PPy) [4] et le polythiophène (PT) [5] [6].



Au cours de ces trois dernières décennies les efforts de recherche ont porté d'une part sur la compréhension des mécanismes de conduction, et d'autre part sur la synthèse chimique en vue d'accroître la conductivité, de faciliter la mise en forme des matériaux (solubilité en particulier) et d'améliorer la tenue au vieillissement de ces composés. Les applications potentielles de ces matériaux ont également fait l'objet de nombreux travaux. Leurs propriétés électriques sont envisagées dans diverses applications comme les batteries au lithium, [7] les dispositifs électrochromes[8] ou les revêtements antistatiques. [9] Parallèlement à l'exploitation des propriétés conductrices des polymères dopés, les propriétés semi conductrices des polymères conjugués ou des oligomères dans leur état neutre suscitent un intérêt croissant et constituent la base de l'électronique plastique. Ainsi, les SCLs constituent des matériaux de base dans des transistors à effet de champ, [10] [11] les diodes électroluminescentes[12] ou les cellules photovoltaïques. [13] [14] De telles applications requièrent la conception de SCLs présentant des propriétés électroniques spécifiques. Celles ci doivent être ajustées en contrôlant la délocalisation des électrons π , le potentiel d'oxydation, l'affinité électronique et les spectres d'absorption ou d'émission.

I.4 Les polymères conjugués et conducteurs:

La grande majorité des polymères conjugués sont constitués d'une alternance d'une liaison simple (type σ) et d'une double liaison (type π) carbone-carbone, qui portent des fonctions différentes :

- La configuration σ permet de maintenir la cohérence de la structure.
- La liaison π permet une délocalisation des électrons sur la molécule.

Même si dans cette configuration, les états électroniques attendus sont étendus, les matériaux se comportent comme des semi-conducteurs et leur conductivité est de l'ordre de 10^{-7} à $10^{-12} \text{S.cm}^{-1}$.

Par une opération de dopage leurs valeurs de conductivité augmentent d'une dizaine d'ordres de grandeur [15]. Ainsi dopés, ils possèdent une conductivité proche des métaux conventionnels (10^7S.cm^{-1} pour les meilleurs polymères conducteurs).

I.5 Polymères conjugués :

Les polymères (ou oligomères) semi-conducteurs sont des polymères conjugués. Ils alternent les liaisons carbone simples et doubles comme il sera détaillé par la suite, celles-ci sont délocalisées, ce qui permet le transport de charges à travers la molécule. **(Figure1)**

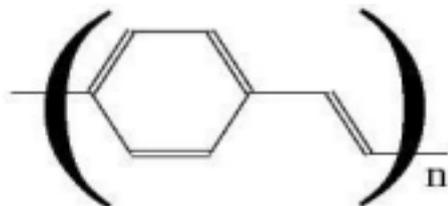
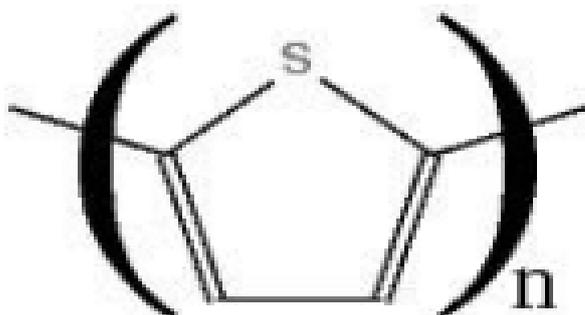


Figure II .1: Exemple de polymère conducteur le PPV : poly (para phénylène -vinylène)

D'autres familles de polymères électroluminescents sont exploitées, notamment celle des dérivés du poly (thiophène) **(Figure2)** et du poly (2,5-diyl pyrrole benzylidène) **(Figure3)**:



FigureII .2 : Structure du poly (thiophène).

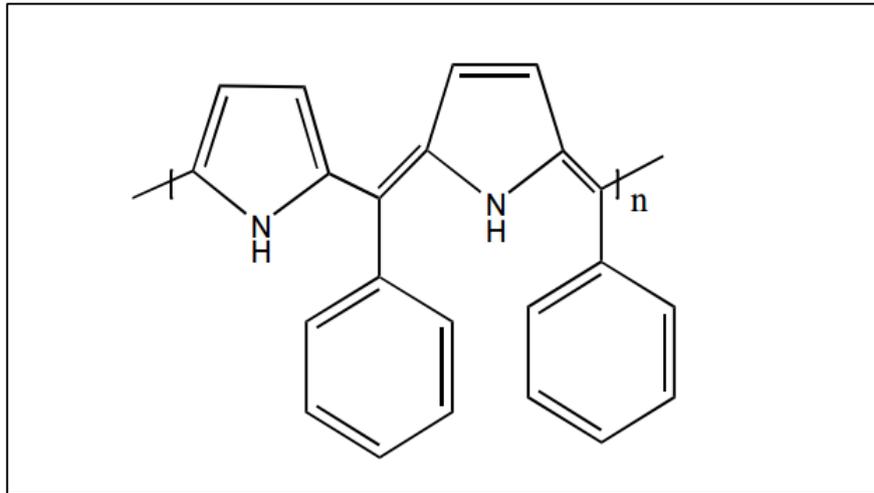


Figure II .3 : Structure du poly (2,5-diyl pyrrole benzyldéne).

I.6 Types des polymères conducteurs

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

✓ L'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.

✓ L'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration des ions. Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). Pour les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible, de l'ordre de 10^8 à 10^9 S/m, alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de conductivités de l'ordre de 10^{10} à 10^{20} S/m, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au-dessus de celle des métaux[16] .

I.6.1 Polymères conducteurs électroniques

Dans les polymères conducteurs électroniques on obtient deux grandes classes

Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone.

On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère sont de l'ordre de 10^3 S/m [17] .

Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion.

Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités.

I.6.2 Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80[18]. Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible[19]

I.7 Chimie des polymères conducteurs

I.7.1 Rôle de la synthèse

Comme nous savons que la découverte de la possibilité d'introduire des charges au sein des polymères conjugués, a résulté en la création d'une nouvelle classe de matériaux qui allient d'une part les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs, voire des métaux, et d'autre part les caractéristiques mécaniques et la facilité de mise en œuvre des polymères.

Il est bien connu que les polymères synthétiques n'ont pas la structure idéale résultant de l'enchaînement régulier théorique des unités structurales (**Figure 9**).

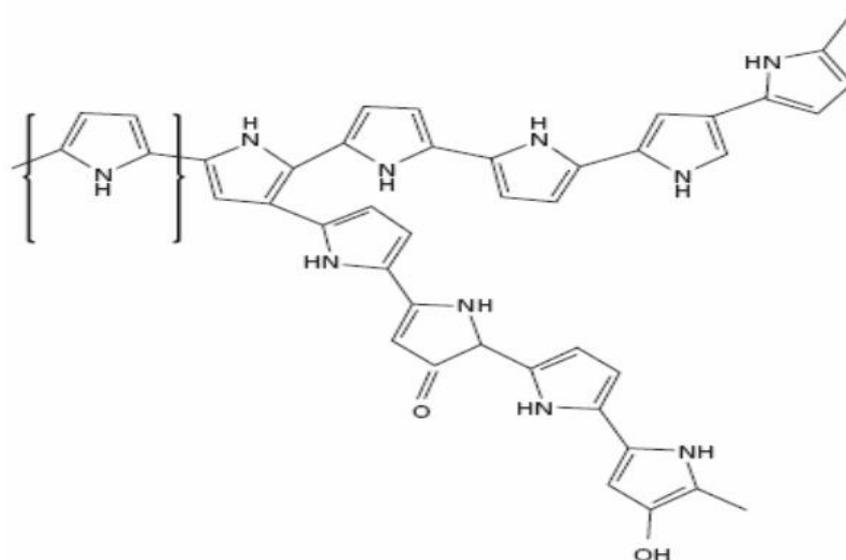


Figure II .4: Quelques défauts structuraux : cas du pyrrole.

Dans le cas des polymères conjugués, la méthode de synthèse influe sur les propriétés du matériau en autorisant, par exemple, le contrôle de la conductivité, de la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités constitutives. De nombreuses voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir la très grande diversité de polymères π -conjugués décrite dans la littérature. Dans tous les cas il s'agit de former des liaisons carbone-carbone, soit simples soit multiples. Parmi ces différentes méthodes on distingue :

- ✓ **les méthodes directes** : la polymérisation par couplage oxydant du monomère (voie électrochimique ou chimique), la polymérisation par réaction de couplage (organométallique), catalysée ou non par un métal de transition;
- ✓ **les méthodes indirectes par lesquelles** : Le polymère est obtenu via un polymère précurseur.

I.7.2 Choix des monomères

En termes d'ingénierie moléculaire des polymères conjugués, différents critères président aux choix du monomère (nature chimique et structure) et du dopant (organique ou inorganique). On peut mentionner par exemple :

- ✓ le contrôle des propriétés d'oxydoréduction et optiques du polymère (longueur d'onde d'émission par exemple). Dans ce cas, parmi les paramètres pertinents citons la nature chimique

du monomère et sa substitution éventuelle par des groupements latéraux (donneurs et/ou attracteurs), la stéréo-régularité et la planéarité du polymère. Le choix de la structure du monomère peut être guidé par des calculs théoriques qui permettent de déterminer en première approximation les grandeurs caractéristiques, du point de vue électronique, du polymère conducteur : potentiel d'ionisation, affinité électronique et donc largeur de la bande interdite ;

✓ le contrôle de la conductivité. Dans ce cas, la nature du monomère et du dopant sont les paramètres clés ;

✓ l'amélioration de la solubilité du polymère qui conditionne sa mise en œuvre ;

✓ ceci est réalisé généralement par l'introduction de groupements latéraux– alkyles le plus souvent.

✓ dans le cas de la polyaniline « métallique », c'est en revanche la nature du dopant qui influe sur cette propriété ; la solubilisation de la polyaniline est réalisée en utilisant des dopants sulfonates[20-23] contenant une partie hydrophobe (surfactant) : acide DL-10-camphresulphonique, acide 4-dodecylbenzenesulfonique, acide phénol-4-sulfonique.

I.8 Polypyrrole

Le pyrrole a été isolé par distillation pour la première fois par T. Anderson[24] en 1857, tandis que sa formule exacte n'a été élucidée qu'en 1870 par Bayer et Emmerling. La formule chimique du pyrrole est C_4H_5N , et sa masse molaire est 67,09 g.mol⁻¹. En 1916, Angeli et Alessandri[25] ont réalisé pour la première fois la polymérisation par oxydation chimique du pyrrole en présence de peroxyde d'hydrogène. Le polypyrrole est obtenu sous forme de poudre noire, peu conductrice et amorphe. Par voie électrochimique, la polymérisation sur le platine du pyrrole dans l'acide sulfurique a été rapportée pour la première fois par Dall'Olio[26] en 1968. Diaz et Kanazawa[27-28] ont décrit en 1979 la polymérisation électrochimique du pyrrole sur une électrode de platine dans l'acétonitrile. Grâce à la bonne solubilité du pyrrole dans bon nombre de solvants, la synthèse du polypyrrole peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique en milieu aqueux [29-30] , en milieux organique[31] ou encore en milieu liquide ionique[32] .

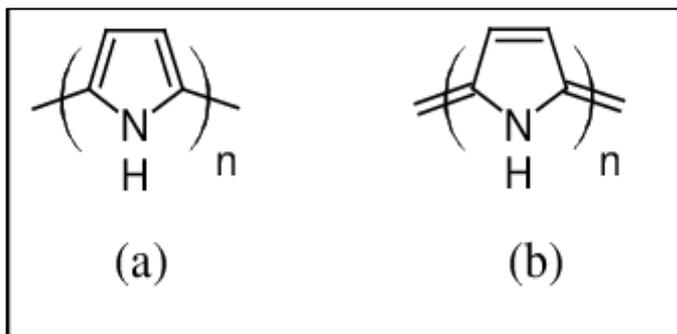


Figure II .5 :Structures du polypyrrole:(a) aromatique (b) quinoidique

• Solubilité de polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique[33-34], la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel[35] . Toutefois des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthyl formamide, le diméthyl sulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir[36] .

II.Copolymérisation

II.2Définition

La copolymérisation est une réaction chimique entre deux ou plusieurs monomères de structure différente, Conduisant à un produit dit copolymère, qui possède des propriétés et caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.

Ces propriétés dépendent de la nature des monomères, leurs propriétés respectives dans la macromolécule, la répartition des séquences dans la chaîne, et les proportions des monomères constitutifs.

Le changement de la nature et des proportions relatives des unités monomères d'un copolymère, permet la synthèse d'un grand nombre de produits, et conduit aussi à un ensemble prévisible de propriétés physiques, mécaniques et chimiques.

II.2 Modes des copolymères

On peut définir de différents modes de copolymères selon la répartition des unités de répétition des unes par rapport aux autres.

II.2.1 Copolymères statistiques

Lorsque la distribution des deux unités monomères suit une loi statistique le long de la chaîne, on dit que c'est un copolymère statistique.

On spécifie ce type de copolymère par le terme-stat-

Le copolymère statistique poly (A-stat-B) pourrait apparaître comme suit

-A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-A-B-A-B-B-B-A-[37-38]

II.2.2 Copolymères aléatoires

Un copolymère est dit aléatoire, s'il est constitué de macromolécules dans lesquelles la probabilité de trouver une unité monomère donnée en un point donné de la chaîne est indépendante de la nature des unités adjacentes. Et cela veut dire qu'aucune loi statistique de distribution des motifs dans la chaîne n'est applicable. Poly(A-aléa-B) est la nomenclature du copolymère aléatoire des deux monomères A et B[39].

II.2.3 Copolymères alternés

Un copolymère alterné est un copolymère constitué de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères en quantités équimolaires, distribuées en alternance. La synthèse de ce type de copolymère est provoquée par une tendance d'assemblage très forte du monomère A(ou B avec B(ou A) qu'avec lui-même où le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même.

----A-B-A-B-A-B-A-B-A-B----- [37-38]

Ces copolymères sont désignés par poly (A-alt-B)

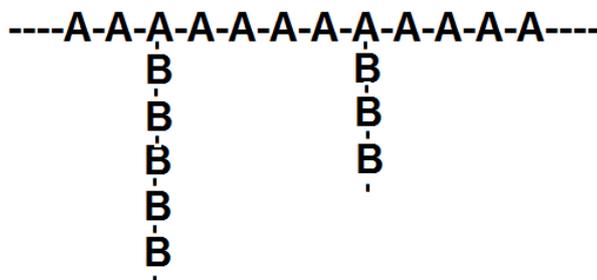
II.2.4 Copolymères à blocs

Les copolymères à blocs (appelés aussi copolymères séquencés) se distinguent des autres par la présence de segments plus ou moins nombreux de polymère A et de polymère.

B-----A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B--[40]

II.2.5 Copolymères greffés

Ils sont constitués d'un homopolymère (appelé tronc) auquel une ou plusieurs chaînes latérales (appelé greffon) de nature différentes sont attachées.



III. Application des polymères conducteurs

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles[41]. Même si du point de vue électrique les performances du PAc restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.

Dans la partie suivante, on décrira, plus en détail, quelques applications existantes ou potentielles. Cette liste est bien évidemment non exhaustive[42-43].

III.1 Batteries rechargeables organiques

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait, La réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries[44]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la (Figure 6).

Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions Li^+ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion Li^+ redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est

de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg[45].

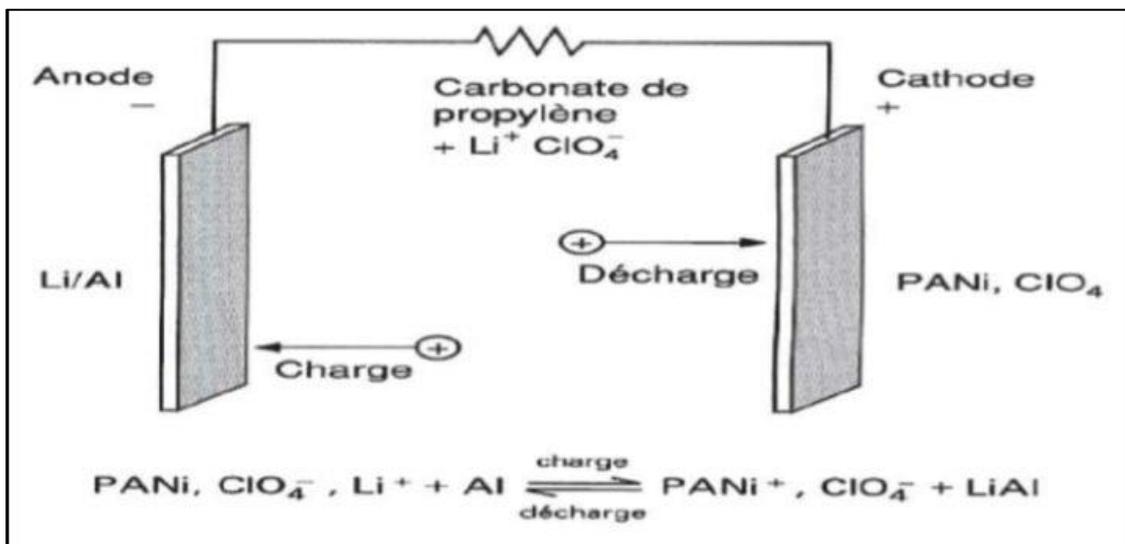


Figure II .6: Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone[46].

III.2 Protection des métaux contre la corrosion

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs [47-48] . La propriété anti- corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il suffit de créer une « barrière entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la (Figure 7).

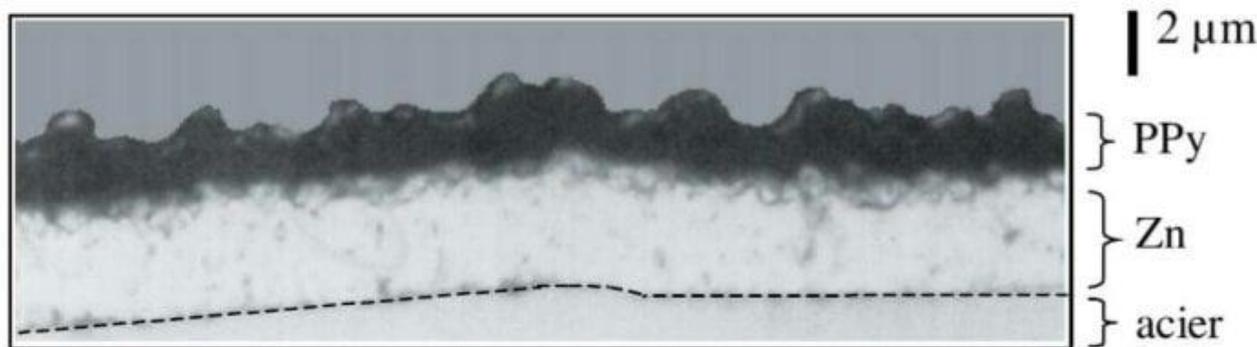


Figure II .7: Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier[49][81].

III.3 Diodes électroluminescentes organiques (OLED)

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la (**Figure 8**) elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.

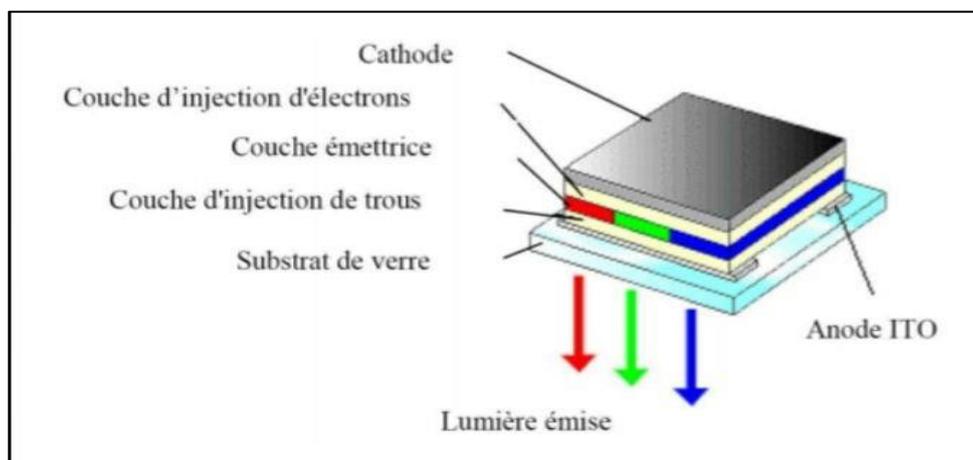


Figure II .8 : Schéma d'une cellule typique de l'OLED[50]

Pour réaliser la couche émettrice de ces systèmes, il y a deux types de matériaux qui sont utilisés :

- les petites molécules (ou oligomères), qui présentent l'avantage d'un contrôle plus fin du gap optique et ainsi de la longueur d'onde d'émission. Les mobilités [51] atteintes dans les polycristaux de ces molécules sont généralement supérieures à celles obtenues dans les polymères, permettant des tensions de fonctionnement plus faibles. Leur mise en œuvre nécessite des techniques assez lourdes d'évaporation sous vide.

- les polymères, qui présentent l'avantage d'être plus facilement processables par procédés humides sur de grandes surfaces et une meilleure stabilité thermique.

Actuellement les deux solutions sont utilisées en production. Les intérêts de ces dispositifs résident en faible coût de production et une faible consommation électrique de 100 Volts dans les

premiers dispositifs expérimentaux, la tension de fonctionnement [52-53] est passée dorénavant à l'ordre du volt.

La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et présentée par SONY pendant 2009 CES (Consumer Electronics Show). Le plus grand intérêt est de pouvoir produire des OLED flexible à base de polymères conducteurs [54-55]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (**Figure 9**).



Figure II .9 : Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible[55].

IV.Synthèse de copolymère a base pyrrole catalysé par la Mag-H+

IV.1Introduction

La catalyse est un des grands enjeux de la chimie verte [56] , qui figure même parmi ses douze principes. Elle définit tout processus qui permet d'accélérer une réaction chimique par le biais d'un catalyseur. Il est couramment sous forme liquide ou solide, il fournit des sites actifs dont l'interaction avec les réactifs et les produits à transformer, permet d'abaisser les barrières d'énergie à franchir pour obtenir les produits de réaction [57] . La fabrication de plus de 80 % des produits chimiques dépend de réactions catalytiques. Pour créer de nouveaux produits, ou pour utiliser de nouvelles matières premières.

IV.2 Les argiles

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à micromètres quel que soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille[58] .

Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols)[59] . On les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques[60] .

IV.2.1 Structure des Minéraux Argileux

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates (un empilement de feuillets). Chaque plan est constitué par des atomes sous forme de feuillets. Ces derniers sont formés par une combinaison de couches tétraédriques et octaédriques.

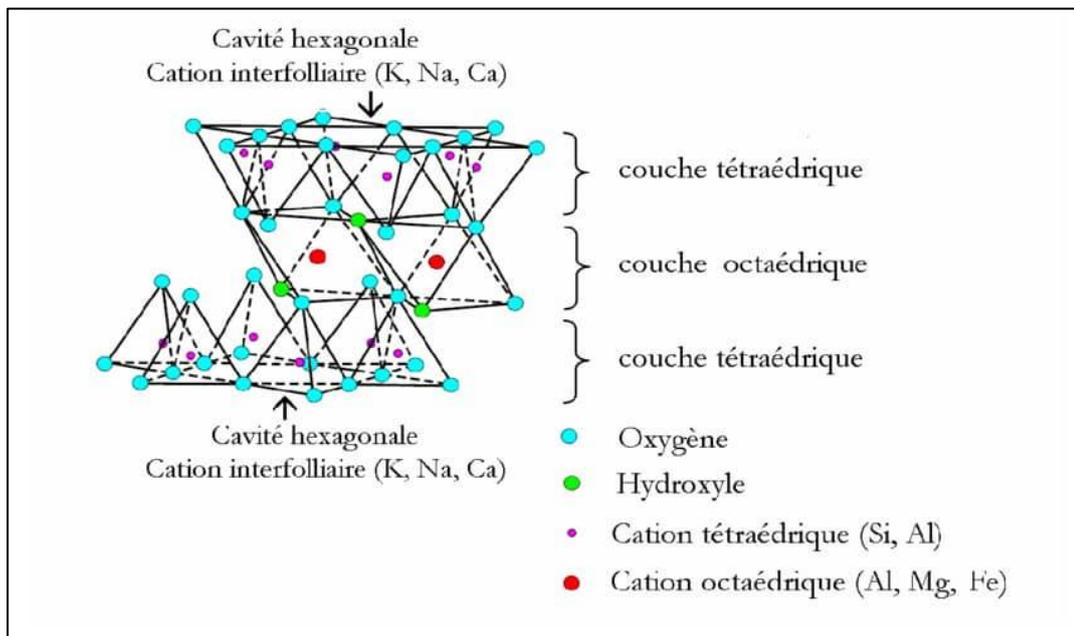


Figure II .10: Représentation schématique d'un Feuillet de phyllosilicates 2:1.[61]

IV.2.2 Structure des argiles :

Selon Caillere et al[62], l'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique.

IV.2.3 Les types de minéraux argileux :

Selon le nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux :

✓ **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O):** à une couche d'octaèdres et une Couche de tétraèdre (succession de trois couches d'oxygènes constituent le feuillet). L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

✓ **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) :** à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques (succession de quatre couches d'oxygènes constituent le feuillet). L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.

✓ **Les minéraux de type 2:1:1(T-O-T-O):** à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques et un enter feuillet constitué par une couche d'octaèdres (succession de six couches d'oxygènes constituent le feuillet) L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å ; à ce type correspond le groupe du chlorite

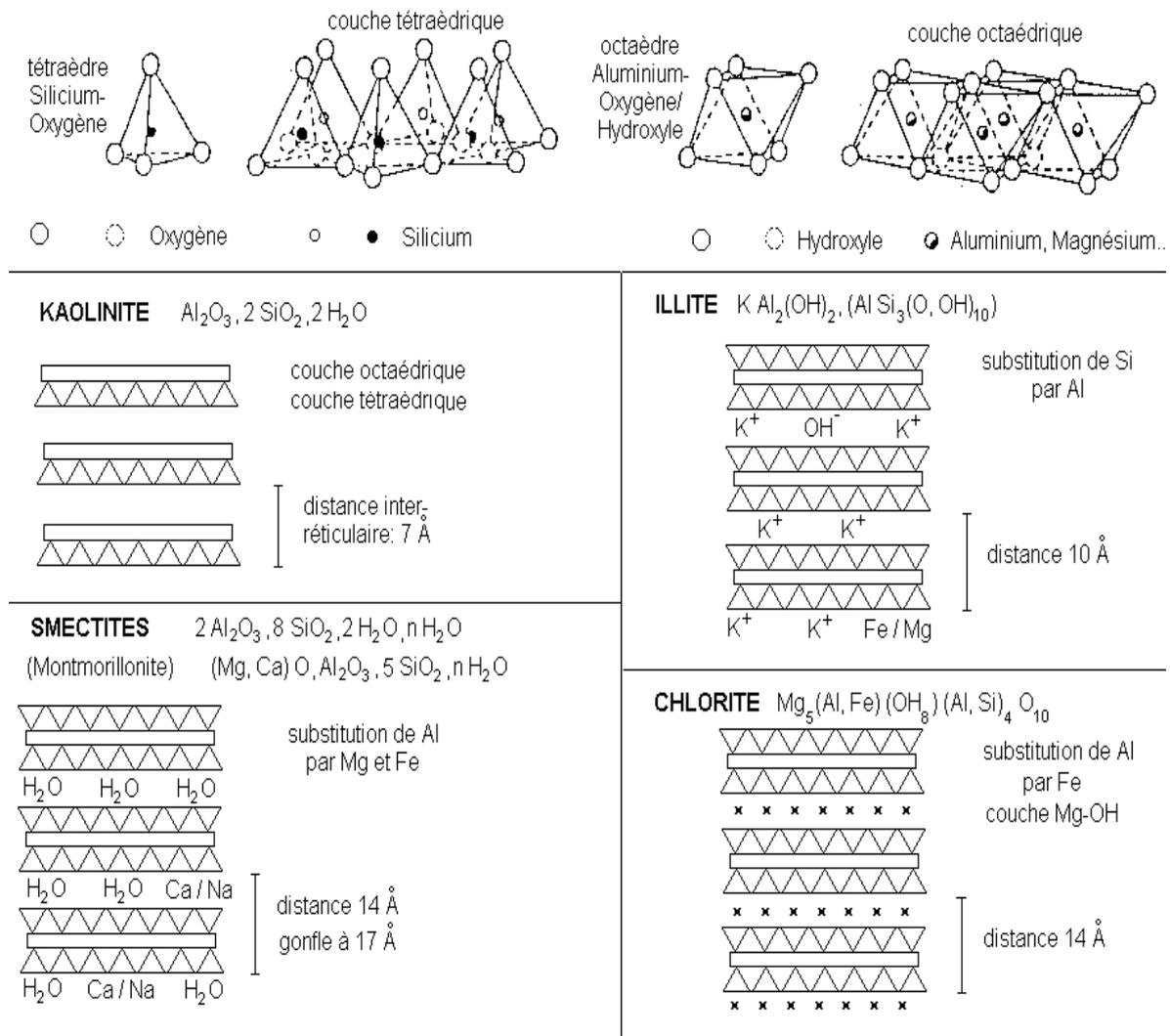


Figure II .11 : structure des minéraux argileux . [63-64]

IV.3 Montmorillonite

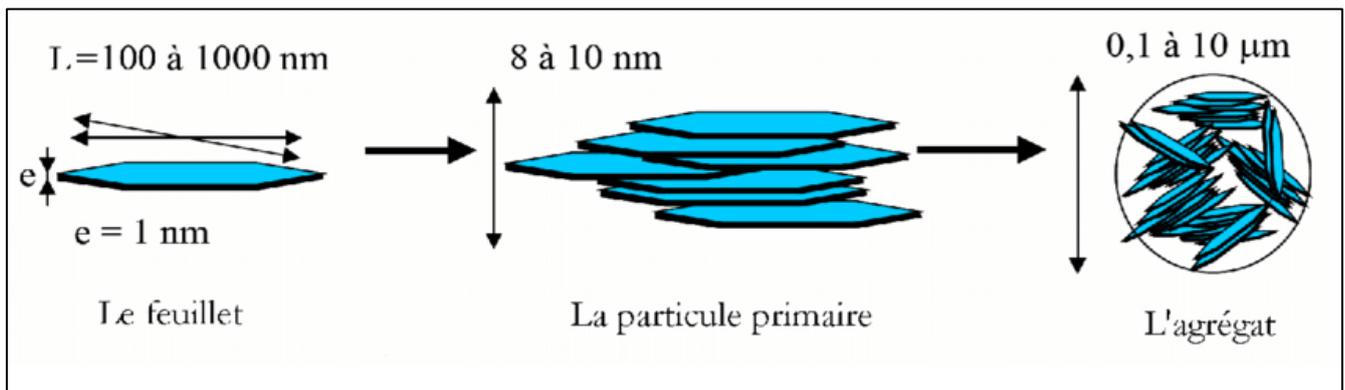
Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [65]. Elle est une roche tendre de couleur blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. 80 à 90 % en poids de la montmorillonite constitue la bentonite [66] , et le reste est un mélange d'impuretés minérales comme le quartz la cristobalite et le feldspath.

À ce jour, la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nano composites, c'est une argile naturelle de type phyllosilicates 2:1 appartenant à la famille des smectites sa composition chimique, $[Si_4O_{10}, Al^{3+}_{(2x)}, Mg^{2+}_x(OH)_2]$.

Dans lequel la charge négative de la couche est électriquement équilibrée par une charge égale, des cation échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+) situés principalement entre ces couches silicates: ces cations ne font pas partie de la structure et gardent une certaine mobilité[67],

IV.3.1 Structure de la montmorillonite

D'une bentonite à une autre, la composition de la montmorillonite varie dans la nature des ions échangeables, ou dans la composition des couches [68]. La montmorillonite a une structure feuilletée constituée par l'empilement de couches tétraédriques qui est formée de silice tétraédrique, c'est-à-dire d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} , qui constituent les sommets du tétraèdre, chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène et d'une couche octaédrique est formée de cations Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupements hydroxyle OH^- . Ces deux couches forment des feuillets, séparés les uns des autres par des espaces inter-foliaires pouvant contenir des molécules d'eau et des ions.



FigureII .12 : Organisation multi échelle de la montmorillonite.

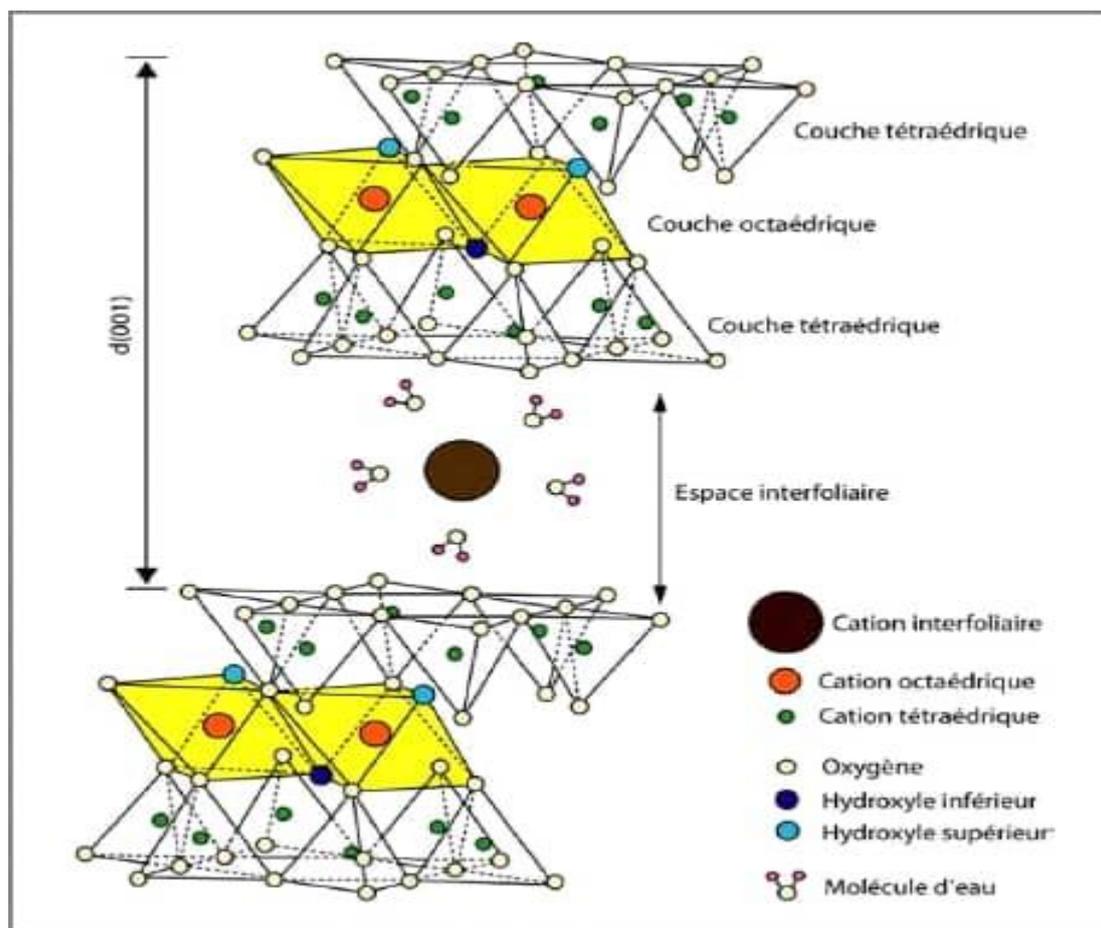


Figure II .13 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

IV.4La Maghnite :

"Maghnite" est le nom de la bentonite de Maghnia (petite ville dans la wilaya de Tlemcen, nord-ouest d'Algérie). Les études sur cette bentonite menées par M.BELBACHIR et al, [69-71] ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite.

IV.4.1Modification des argiles :

Argiles naturelles ne peuvent pas être des catalyseurs efficaces. Mise en forme des propriétés telles que l'acidité, la porosité, la stabilité thermique, la résistance mécanique, etc. Du catalyseur peut être effectuée avec une modification de l'argile par divers procédés dans le but de faire face à ce besoin. Diverses méthodes de modification comprennent l'activation de l'acide, échange de cations, l'intercalation, de piliers, de modification organique, greffage chimique etc.

En Algérie, il existe plusieurs gisements d'argiles, parmi les plus importants celui de Maghnia (Tlemcen) au nord-ouest du pays.

On note que l'argile de Maghnia est constituée d'un important pourcentage de la montmorillonite, elle est commercialisée sous le nom de Maghnite.

IV.4.2 Activation de Maghnite :

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'absorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique (attaque acide).

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 acide poussée de la Maghnite a un effet négatif sur l'efficacité Catalytique de la Maghnite- H^+ [72].

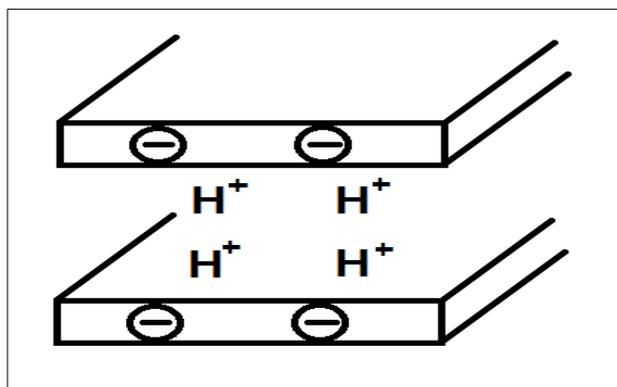


Figure II .14 : Représentation schématique de la Maghnite- H^+ .

IV.4.3 But de l'activation:

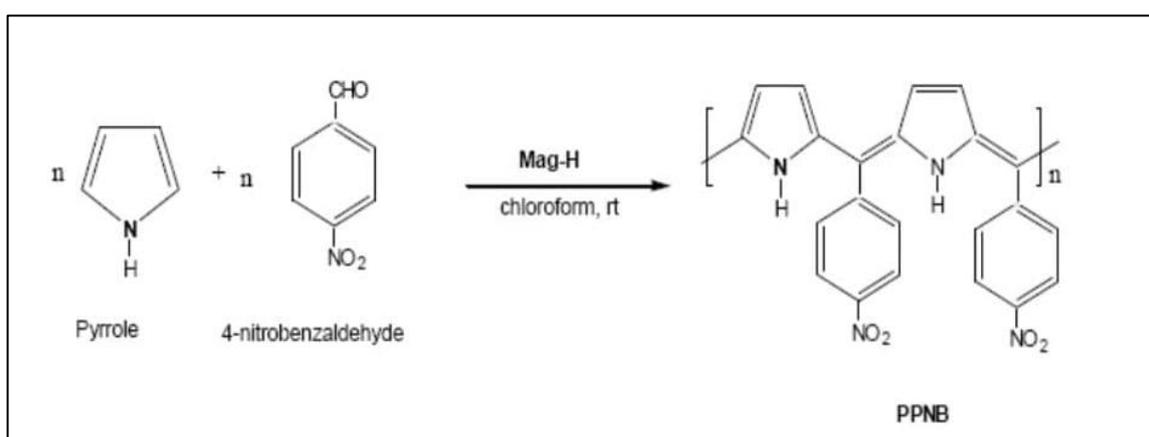
Des travaux sur l'activation acide de la bentonite, la montmorillonite ou la Maghnite montre que cette activation permet:

- l'élimination de certaines impuretés (calcaire..).
- l'élimination de l'eau et des cations métalliques.
- l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique.
- le changement de la structure cristalline.
- la possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH) du réseau cristallin.

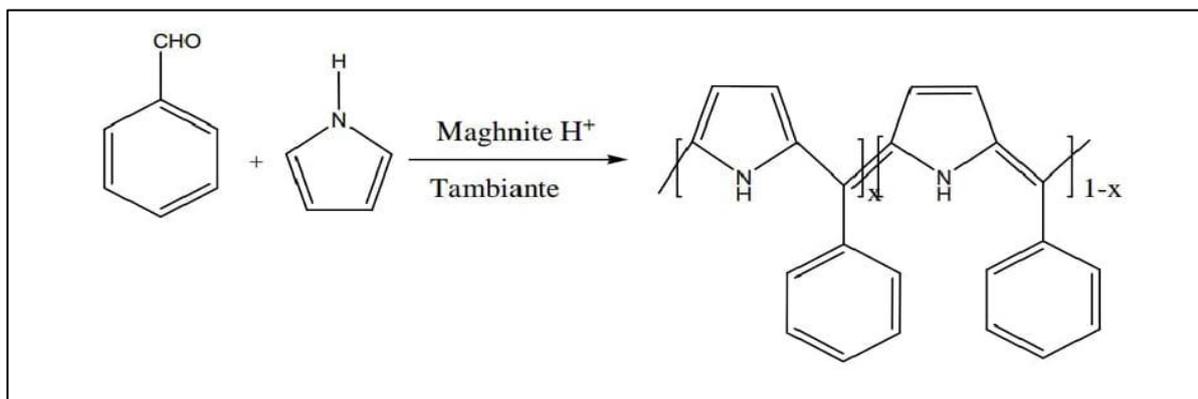
- le remplacement de l'aluminium (Al_2O_3) par l'hydrogène et passage de Fe, Al, Mg en solution.
- le remplacement des cations échangeables tel que Ca^{+2} , Na^{+2} par le proton H.
- l'apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- l'augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de SiO_2 , libre.

V.Exemple de synthèse de copolymère à base de pyrrole catalysé par la Mag- H^+ :

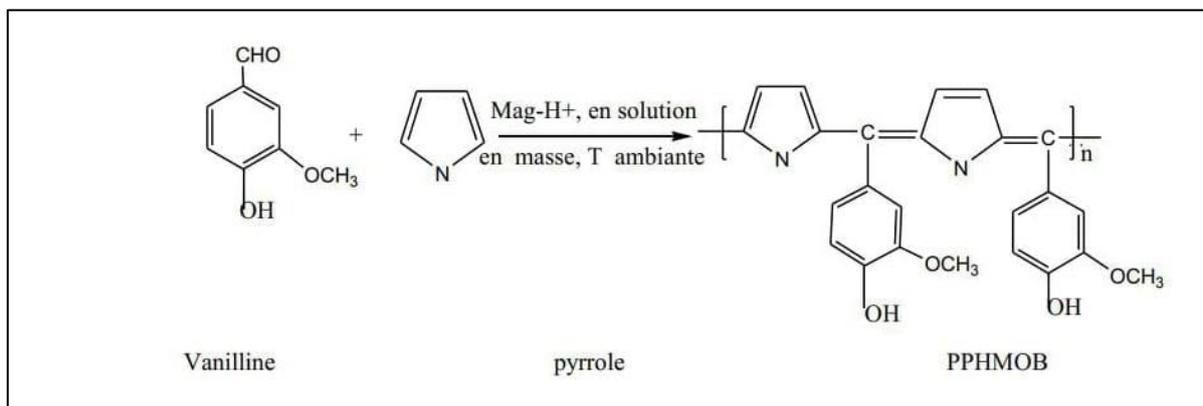
- Poly (pyrrole Co 4-nitro benzaldéhyde) [73] :



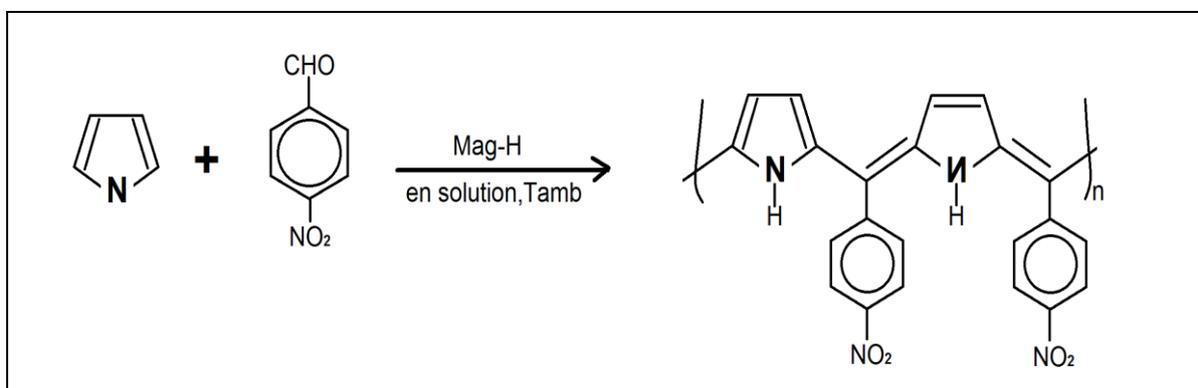
- poly (2,5-diyl pyrrole benzylidène) [74]



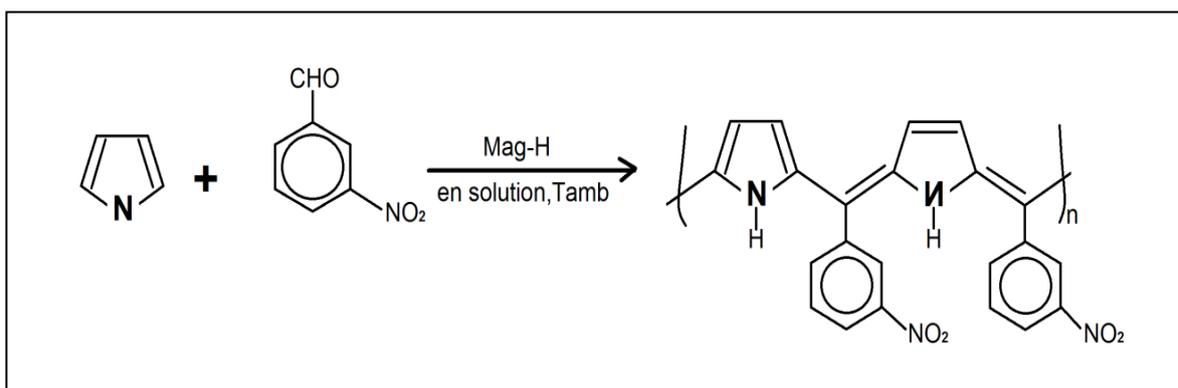
- poly[(pyrrole 2,5-diyl 4hydroxy-3-methoxy)benzylidène] PPHMOB[75]



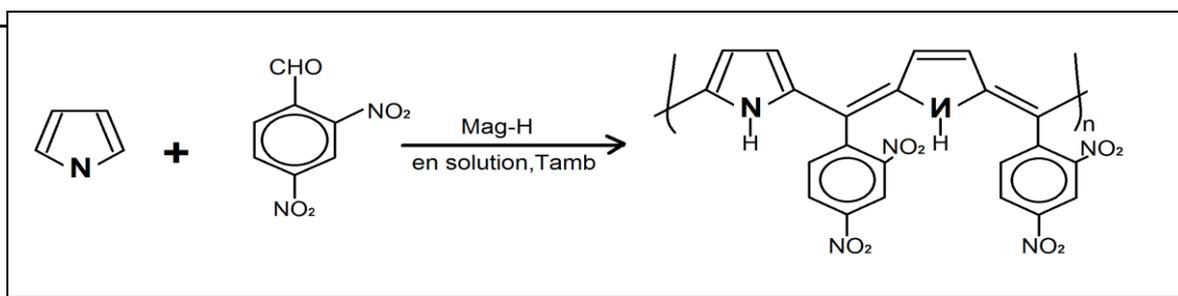
• Copolymérisation de 2,5-diyl pyrrole 4-Nitro benzylidene[76]



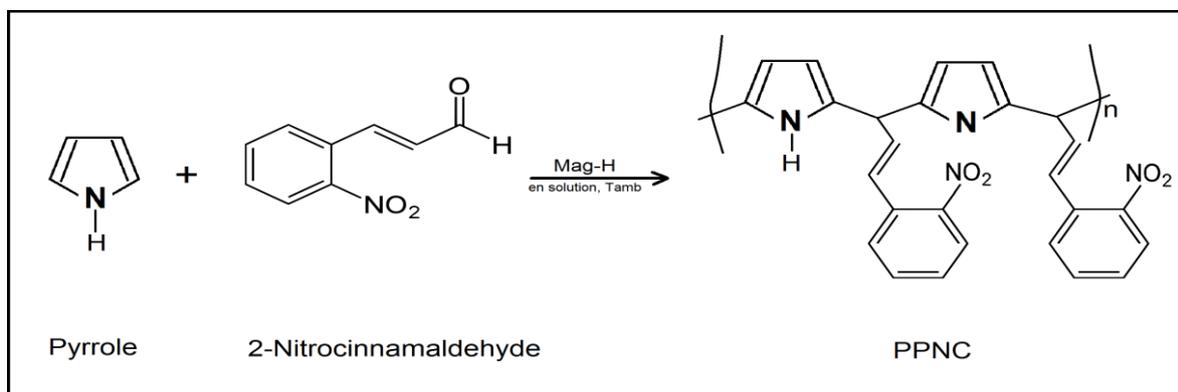
• Synthèse de poly [(2,5-diylpyrrole)(3-Nitro Benzylidene)] [76]



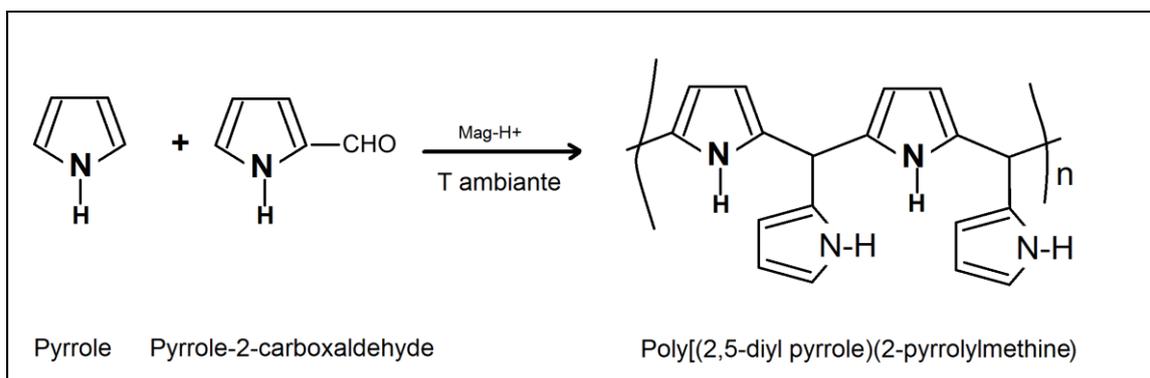
• Préparation de poly[(2,5-diyl pyrrole) (2,4-dinitrobenzylidene)][76]



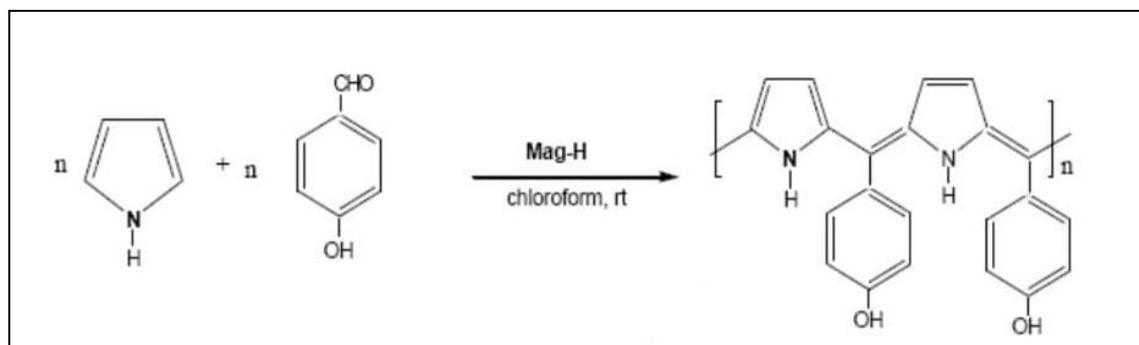
• Poly (pyrrole-co-2-Nitrocinnamaldehyde)[77]



• Poly(2,5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) [78]



• Poly[(pyrrole 2,5-diyl) (4-hydroxybenzylidene)][79]



VII. Références bibliographiques :

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098 (1977).
- [2] G. E. Wnek, J. C. W. Chien, F. E. Karasz, and C. P. Lillja, *Polymer*, 20, 1441 (1979).
- [3] A. F. Diaz and J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, 111, 111, (1980).
- [4] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, ,635, (1979).
- [5] A. Diaz, *Chem. Script.*, 17, 145, (1981).
- [6] G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173 ,(1982).
- [7] B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, 45, 2461 (2000).
- [8] A. A. Argun, P. H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J. Hwang, N. J. Pinto, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, and J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, 16, 4401 (2004).
- [9] F. Jonas and J. T. Morrison, *Synth. Met.*, 85, 1397, (1997).
-

- [10]H. E. Katz, Z. Bao, and S. L. Gilat, *Acc. Chem. Res.*, 34, 359, (2001).
- [11]A. R. Murphy, J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, 107, 1066, (2007).
- [12]U. Mitschke, P. Bauerle, *J. Mater. Chem.*, 10, 1471, (2000).
- [13]C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15, (2001).
- [14]A. Cravino, *Polymer Intern.*, 56, 943,(2007).
- [15]C. K. Chiang, Y.W. Parck, A. J. Heeger, *Journal of Chemical Physics* 69, 5098, (1978).
- [16]J.C. Dubois et P. Michel, *EI 860: Techniques de l'ingénieur*, (1993).
- [17]S. Etienne et L. David, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris, (2002).
- [18]M.Armand, *Solid States Ionics*, 745, 9-10, (1983).
- [19]K.D. Kreuer et al, *Chem. Rev*, 104, 4637, (2004).
- [20]Y.Cao,P. Smith ,A.J. Heeger, *Synth. Met.*, 48, 91, (1992).
- [21]RANNOU, A. GAWLICKA, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, *Macromolecules*, 31 p. 3007 (1998).
- [22]M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, et al., *Advanced Materials* 15, 917 (2003).
- [23]C. D. Dimitrakopoulos and D. J. Mascaró, *IBM Journal of Research and Development* 45, 11 (2001).
- [24]T. Anderson, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*. 21, (1857)
- [25]L.A.A. Angeli, *Gazetta in*, Vol. 46 (Ed.Eds.: Editor), City, 283, (1916).
- [26]A. Dall'olio, G. Dascola, V. Varacca et V. Bocchi, *Comptes RendusHebdomadairesDes Séances De l'Académie Des Sciences Série C*. 267,433, (1968).
- [27]A.F. Diaz, K.K. Kanazawa et G.P. Gardini, *J. Chem. Com*, 854, (1979)
- [28]K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, *J. Chem. Soc. Chem. Com*, 854, (1979)
- [29] R. Y. Qian, J. J. Qiu, *Polym. J.* 19, 157, (1987).
- [30]S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena et D. Pletcher *J.Electroanal.Chem.* 177, 22, (1984).
- [31] T.F. Otero et E. Angulo *J. Appl. Electrochem.* 22, 369, (1992).
- [32] J.M. Pringle, J. Efthimiadis, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, A.B. Chaplin, S.B.Hall, D.L. Officer, G.G. Wallace, M. Forsyth, *Polymer* 45, 1447, (2004).
- [33] G. J. Lee et S. H. Lee, *J. Appl. Poly. Sci*, 84, 2583, (2002).
- [34]E. J. Oh et K. S. Jang, *Syntetic Metals*, 119, 109, (2001).
- [35]Z. Qi et P.G. Pickup, *Chem. Mater*, 9, 2934, (1997).

- [36] H. Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. Travas-Sejdic, *Biosensors & Bioelectronics*, 21 (9), 1727, (2006).
- [37] M. Malanga, O. Vogl, *polym.Eng. Sci*, 23,597, (1983)
- [38] J. Kaovec, P. Karatochvil, A. D. Jenkins, I. Mita, I. M. Papisov, L.H.Sperling, et R.F.T.Stepto. *Pure & Appl.Chem*, 69, 2511, (1997).
- [39] G. Odian, *la polymérisation. Principes et applications* :3 Ed. John Wiley and Sons, Inc, (1994).
- [40] J. A.Brydson. *Plastics Materials*, Butterworth-Heinemann, (1999).
- [41] J. C.Zhang, Y. L.Jiang, G. D.Zhu, G. P.Ru, B. Z.Li, *I Electron Device Lett.*, vol. 35, no. 2, pp. 262–264, (2014).
- [42] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, et al., *Applied Physics Letters* 83, 3504, (2003).
- [43] S. Chen, J. R. Manders, S.W.Tsang, F. So, *J. Mater. Chem.*, pp. 24202–24212, (2012).
- [44] J. C.Dubois, P.Michel, *Techniques de l'ingénieur*, EI 860 (1993).
- [45] H. Korsch, N. Heymens, C.Plumer, J.P.Decroly, *Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme* (2001).
- [46] M.bouhadid, *Conception, thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour*, P 22, (2008).
- [47] J.C. Dubois, P. Michel, *Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur*, vol. 1, noE1860pp. E1860.1-E1860.12, (1993).
- [48] O. Stéphan, J. C.Vial Tomisse, S .Panzo, *Vie Scientifique*, Grenoble, (2005).
- [49] E.Saracco, B.Bouthinon, J.Verilh, pp. 1–5, (2013).
- [50] R. Payerne, *Thèse de l'université Joseph Fourier*, (2004).
- [51] J.H.Borrough, R.H. Friend, Ed R.Silbey (Kluwer Academic Press, Dordrecht, p.555, (1991)
- [52] P.Reiss,A.Pron, Ed H. S. Nalwa Californy, 6, p. 587, (2004).
- [53] M.Sato, S.Tanaka, K.Kaeriyama, *Met.Synth*, 14, p.279, (1986).
- [54] G.Grem, G.Leditzky, B.Ullrich, *Met.Synth*, 51, p.383, (1992).
- [55] J. L.Bredas, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed M. Dekker, New York, 2, p. 85,(1986).
- [56] P.T.Anastas, J.C.Warner,*Green Chemistry And Practice Oxford University Press* ,p155,(1988).
- [57] K.F.Purcell, J.C. Kotz,*Inorganic Chemistry,Holt-Saunders Internatiolan Editions,London,(1985).*

- [58] Futura- sciences. Le magazine de l'innovation, de la science et de la découverte. Mercredi 21 octobre (2009).
- [59] Velde, Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. Springer, (1995).
- [60] Chamley, Clay sedimentology, Springer-Verlag (1989).
- [61] P.B. Messersmith., E.P. Giannelis; synthesis and barrier properties of poly (ε-caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *J. Polym. Sci., Part A*, 33, 1047–1057, (1995).
- [62] D. Haffad, mémoire de magister, université de Sidi Bel-Abbés, (1990).
- [63] M.E. Tucker. Sedimentary petrology, an introduction, Blackwell. (1981).
- [64] W.C. Kinght. *Eng. Mining J.* 66, P 491. (1898).
- [65] W.C. Kinght, *J. Eng-Mining*, vol 66, 491, (1898).
- [66] F. Bouazza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées mémoire de magister université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pp 9-11, (2012).
- [67] U. Hofman, K. Endell, Wilm. " Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit" *Z. Krist.*, vol 86, pp 340-348. (1933).
- [68] C. Jean et S. Guy, « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition .ed Borderas, paris .ISBN: 2-04-015 .793-X » (1981)
- [69] M. Makhoulfia. " Utilisation des spectrescopes DRX, RMN, du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie", Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran. (1999).
- [70] R. Meghabar, A. Megherbi, M. Belbachir, *Polymer*. 99, p 2397. (2003).
- [71] N. Ouis, N. Benharrat, M. Belbachir. *Comptes Rendus Chimie*, 7-9. (2004).
- [72] G .Spoito, D .Grasso, Electrical double layer structure, and fields at the clay water interface. *Surfactant Science Series*, 85, 207-249, (1999).
- [73] H .Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, M. Belbachir, et A. Belfedal, *Materials Science and Engineering*. 28.012016. (2012).
- [74] A. Belmokhtar, N. Sahli, A. Yahiaoui, M. Belbachir, *eXPRESS Polymer Letters* vol.1, N°7 ,443-449 (2007)
- [75] M. Nacera "Thème Magister" "Copolymérisation de la Vanilline avec le Pymole catalysée par la Maghnite-H⁺" université d'Oran .
- [76] A. Remil, Y. Mouchaal, A. B. Reguig, A. L. Toumi, H. Gherass, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui et A. Khelil, *Surface Review And Lettes*, 1850116-9, (2017)
- [77] K. Ameer, N. Allam "These de Master" Universit de Mascara (2015)

[78]H.Gherras . A.Yahiaoui, A.Hechmaoui , A.Belfedal, A.Dehibi et A-H. I. Mourad , Journal of semiconductors .39,9(2018).

[79]L. Bouhadjar, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, A. Bouchama, K.Chikh, M.Belbachir, Oriental Journal of Chemistry Vol. 29, No4, Pg. 1615-1620, (2013).

[80]A. Megherbi, "Thèse Doctorat ", Université d'Oran (2007).

[81] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. Belfedal, A. Dehibi , A. Zeinert, Synthesis and characterization of poly(pyrrole-co-2nitrocinnamaldehyde) (PPNC), a new copolymer for solar cells applications, Polymers and Polymer Composites, 1–8, (2019).

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-2-MéthoxyBenzaldéhyde) PPMB

III.1 Introduction

III.2 Traitement de la Maghnite , H⁺

III.3 Préparation du copolymère

III.4 Caractérisation des produits

III.5. L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement

III.6 Conclusion

III.7 Référence Bibliographiques

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-2-MéthoxyBenzaldéhyde) PPMB

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse, et la caractérisation de nouveau matériau conducteur de poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzylidène) (PPMB), par polycondensation du pyrrole avec le 2-méthoxybenzaldehyde dans le chloroforme en présence de la Maghnite échangée comme catalyseur; naturel, plus efficace, moins couteux, d'une manutention et d'une conservation plus facile et moins polluant pour l'atmosphère et facilement récupérable. La Maghnite-H⁺, ce matériau a été élaboré au laboratoire de Chimie des Polymères (LCP) à l'Université d'Oran Es-Sénia par Belbachir et coll[1].

Différents amorceurs ont été utilisés dans ces copolymérisation tels que : le trifluoro de bore BF₃(OEt)₂, l'acide sulfurique H₂SO₄, l'acide chloridrique HCl et des oxydants comme le FeCl₃ DDQ[(2,3-dicyano-5,6dichloro-1,4-benzoquinone)][2][3], L'acide trifluoroacétique (TFA), L'acide trichloroacétique (TCA), L'acide difluoroacétique (DFA), L'acide formique (FA) et L'acide acétique (AA) .[4-8]

Une synthèse qui a été confirmée par les différentes méthodes de caractérisation notamment par infrarouge a transformé de fourrier en mode ATR (FTIR-ATR), ultraviolet-visible (UV-vis), voltamètre cyclique (CV), diffraction des rayons X (DRX).

Vue la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel [9]. On propose de étudié la solubilité du copolymère synthétisé dans des solvants organiques et aqueux .

Afin d'améliorer les propriétés du poly ((pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldéhyde), nous avons étudiés des différentes des paramètres de synthèse en fonction du rendement :

- L'effet de la quantité du catalyseur.
- L'effet du temps.
- L'effet de la température.
- L'effet du solvant.
- L'effet du rapport (pyrrole / 2-Méthoxybenzaldéhyde).

III.2 Traitement de la Maghnite - H⁺

Dans un ballon de 500 ml, 30g de Maghnite broyée sont dispersés dans 120ml d'eau distillée. Une agitation de deux heures d'agitation favorise une homogénéité de la solution. On y ajoute une 100 ml de solution d'acide sulfurique 0.5M, le tout est laissé sous agitation à température ambiante pendant deux jours.

Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation, ensuite séché dans l'étuve à 105°C pendant 12 heures. Après on s'assure que notre catalyseur soit bien conservé dans des flacons scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté.

III.3 Préparation du copolymère

III.3.1 Description des expériences

En utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur, le 2-Méthoxybenzaldéhyde et le pyrrole comme monomères, nous avons préparé le poly (pyrrole-co- 2-Méthoxybenzaldéhyde) par une polycondensation, en solution (CHCl₃) à température de la salle, selon la réaction suivante :

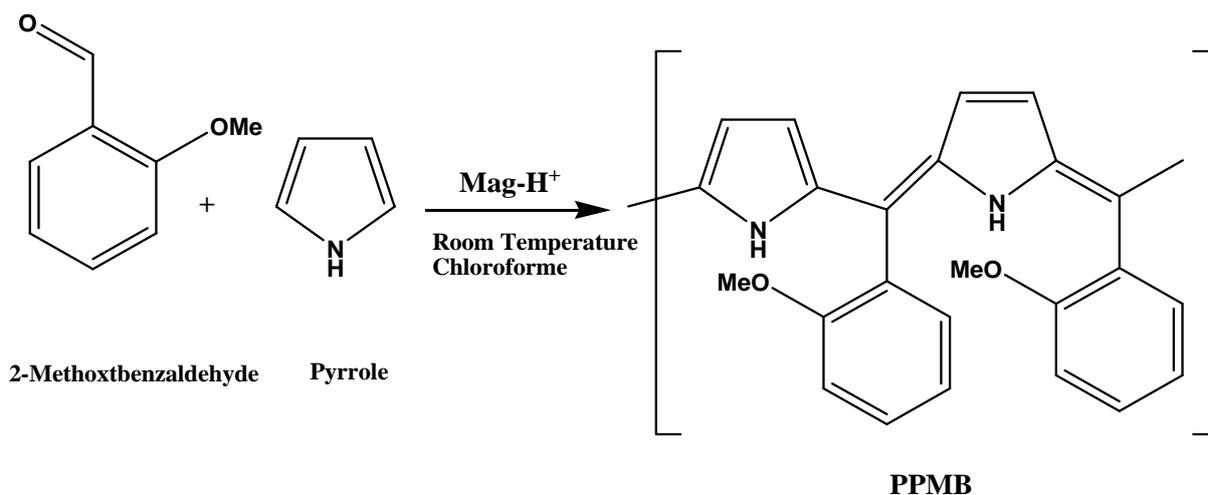


Figure III.1: Réaction de polycondensation de pyrrole avec le 2-méthoxybenzaldéhyde catalysée par la Maghnite-H⁺

Les conditions expérimentales sont résumées dans le (Tableau 01):

Tableau 1: Conditions expérimentales de la polymérisation du 2-Méthoxybenzaldéhyde avec le pyrrole catalysé par la Maghnite-H⁺ en solution.

Masse du Monomère (g)	Masse du pyrrole (g)	Quantité catalyseur (%)	Temps (h)	Rendement (%)	Solvant
0.3007	0.1478	20	24	63,69	CHCl ₃

La polymérisation en solution est réalisée en [24h] présente le plus haut rendement [63,69%].

III.3.2 Mode opératoire

La synthèse du poly (pyrrole-co-2méthoxybenzaldéhyde) a été faite en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique de deux monomères (pyrrole, 2-méthoxybenzaldéhyde ou 3,5-diméthoxybenzaldéhyde) une quantité de magnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans bain glacé (cristallisoir) est laissé sous agitation pendant une durée de temps (30 min), ensuite laissé le milieu réactionnel 24 heures.

À la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la magnite-H⁺. On récupère notre solvant par l'évaporateur rotatif avec une T=50°C et P=475mbar. La solution récupérée est finalement le polymère est alors précipité par lavage plusieurs fois avec le méthanol.

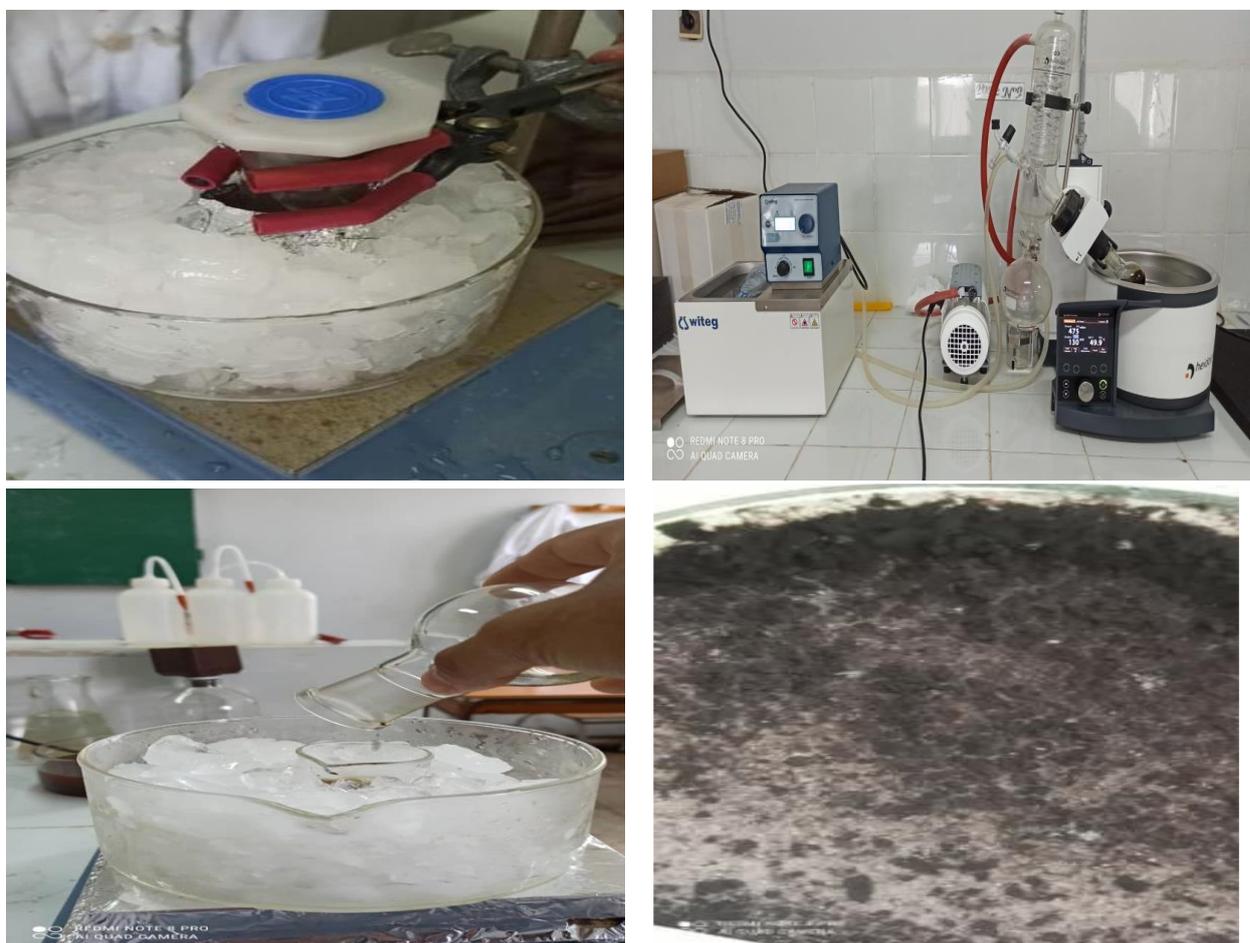


Figure III.2: Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire.

III.3.3 Mécanisme réactionnel :

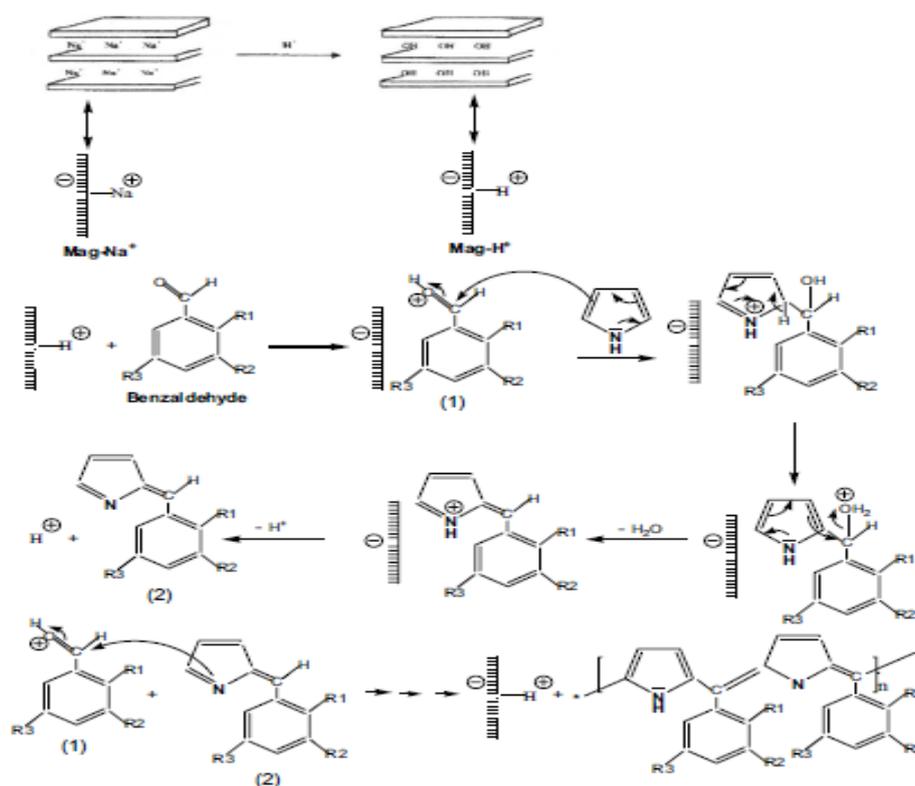


Figure III.3 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du PPMB (R1= OMe ;R2 et R3= H).

III.4 Caractérisation des produits

Les produits obtenus ont été caractérisés par RMN- ^1H , spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis).

III.4.1 Analyse par spectroscopie UV-visible :

III.4.1.1 Interprétation du spectre UV du pyrrole :

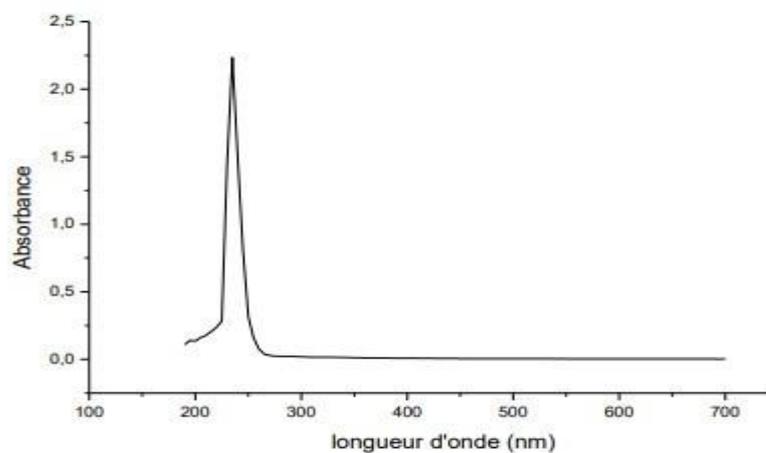


Figure III.4 :UV spectre d'adsorption de pyrrole.[10]

L'analyse par (UV) du pyrrole dans CH_2Cl_2 montre :

L'apparition d'une seule bande à $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ (transition $\pi - \pi^*$).

III.4.1.2 Interprétation du spectre UV du 2-méthoxybenzaldéhyde :

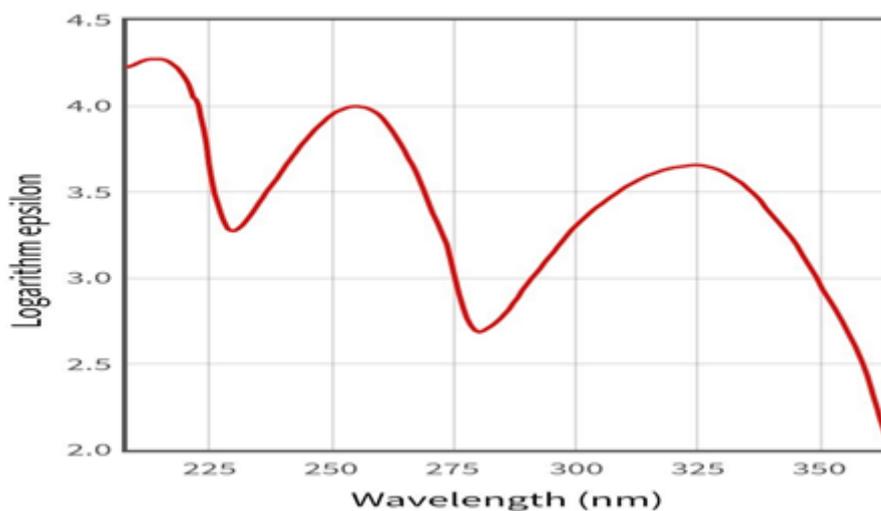


Figure III.5 : Spectre d'adsorption en UV du 2-méthoxybenzaldéhyde.[11]

L'analyse par (UV) du 2-méthoxybenzaldéhyde dans le CHCl_3 (Figure III.5) Montre l'apparition de:

-1^{er} bande d'absorption située entre (200 – 225) nm, $\lambda_{\text{max}}=213\text{nm}$ qui correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ du phénylène.

-2^{ème} bande d'absorption située entre (230-280) nm, $\lambda_{\text{max}}=255\text{m}$ qui correspond à la transition $\pi - \pi^*$ de aromatique cyclique.

-3^{er} bande d'absorption située entre (290 – 350) nm, $\lambda_{\text{max}}=325\text{nm}$ qui correspond au chromophore $\text{C}-\text{O}$ (transition $n-\pi^*$) .

III.4.1.3 Interprétation du spectre UV du PPMB

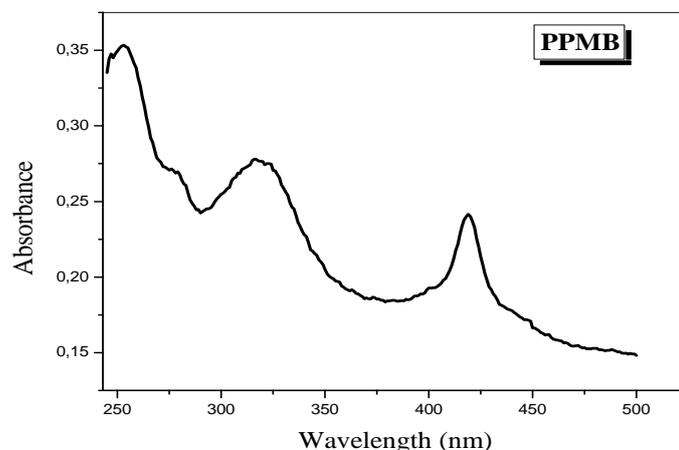


Figure III.6 : spectre d'adsorption en UV du poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldéhyde).

Le spectre d'adsorption UV du poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldéhyde) dans le CHCl_3 (Figure III.6) montre l'apparition de :

- 1^{ère} bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 253 \text{ nm}$ correspondant au cycle pyrrole.
- 2^{ème} bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 316 \text{ nm}$ correspondant au cycle de benzène.
- 3^{ème} bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$ correspondant à transition $\pi - \pi^*$ de la bande gap.[12-16]

III.4.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR)

III.4.2.1 Interprétation du spectre IR du pyrrole

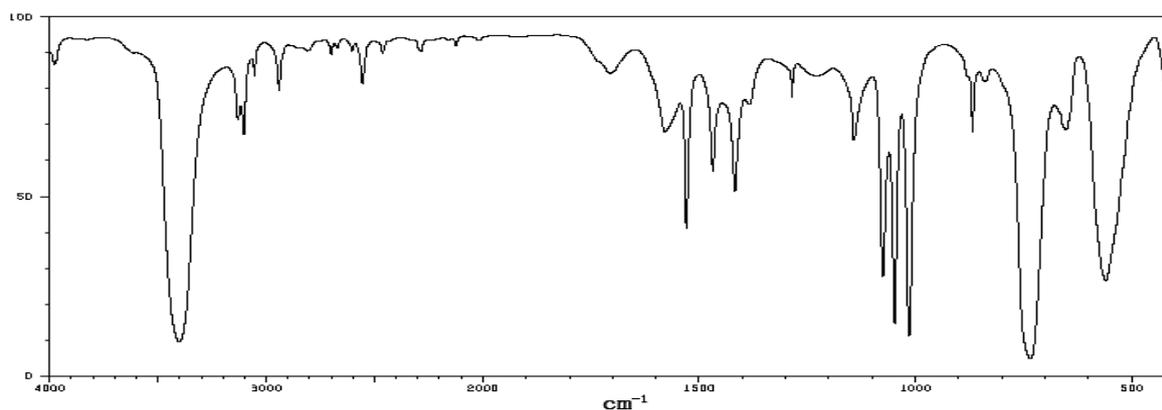


Figure III.7 : spectre IR du pyrrole dans le KBr.[17]

Le spectre IR du pyrrole (**Figure III.7**), montre l'existence de :

- Une bande intense à 3401 cm^{-1} de la liaison N-H.
- Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C située à 1530 cm^{-1} .
- Une bande à 1143 cm^{-1} vibration de valence de la liaison C-C.
- Une bande moins intense à 1076 cm^{-1} de la liaison C-N.
- Une bande à 1015 cm^{-1} de vibration de valence de la liaison C-H en position ortho.
- Une bande à 1048 cm^{-1} vibration de valence de la liaison C-H en position méta.
- Une bande intense à 735 cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-H.

III 4.2.2 Interprétation du spectre IR du 2-Méthoxybenzaldéhyde

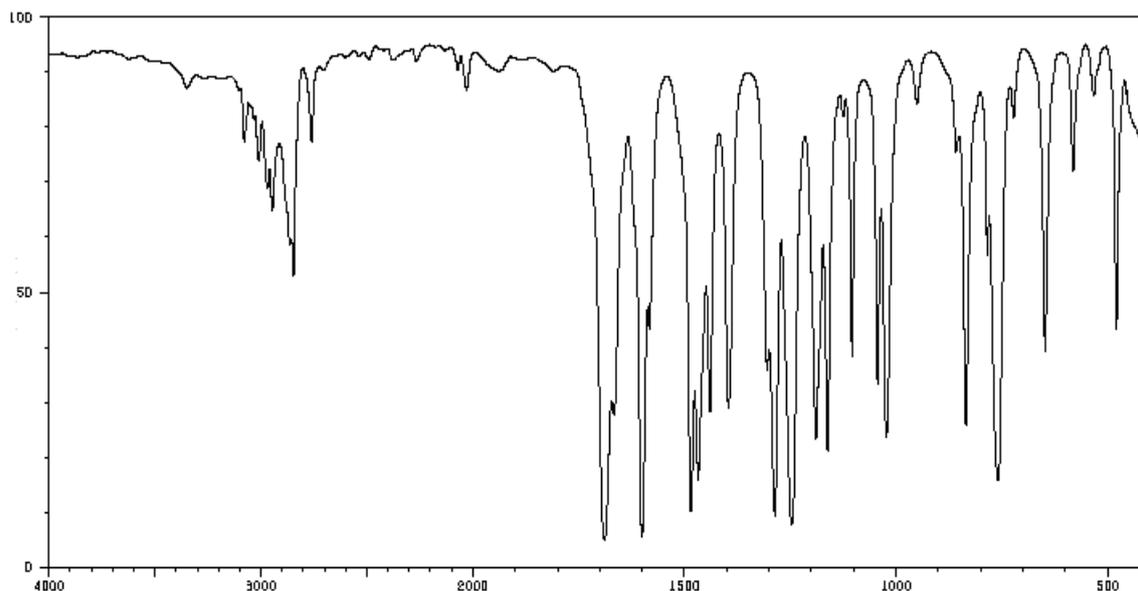


Figure III.8 :spectre IR du 2-méthoxybenzaldéhyde[17].

Le spectre IR du 2-méthoxybenzaldéhyde (**FigureIII.8**), montre l'existence de :

- Une bande intense à 3078 cm^{-1} de la liaison C-H du cycle benzénique
- Entre [$2761\text{ }2970\text{ cm}^{-1}$] bandes d'absorptions de vibrations C-H du groupe aldéhydes.
- Absorptions de vibrations C-H du groupe des aldéhydes.
- Une bande de vibration de valence de la liaison C=O située à 1689 cm^{-1}

Entre [1440- 1625 cm^{-1}] bandes des vibrations de valence des doubles liaisons C=C du cycle benzénique.

-Une bande de vibration de valence de la liaison située à 1201m^{-1} de liaison C-O de méthoxy.

III 4.2.3 Interprétation du spectre IR du PPMB

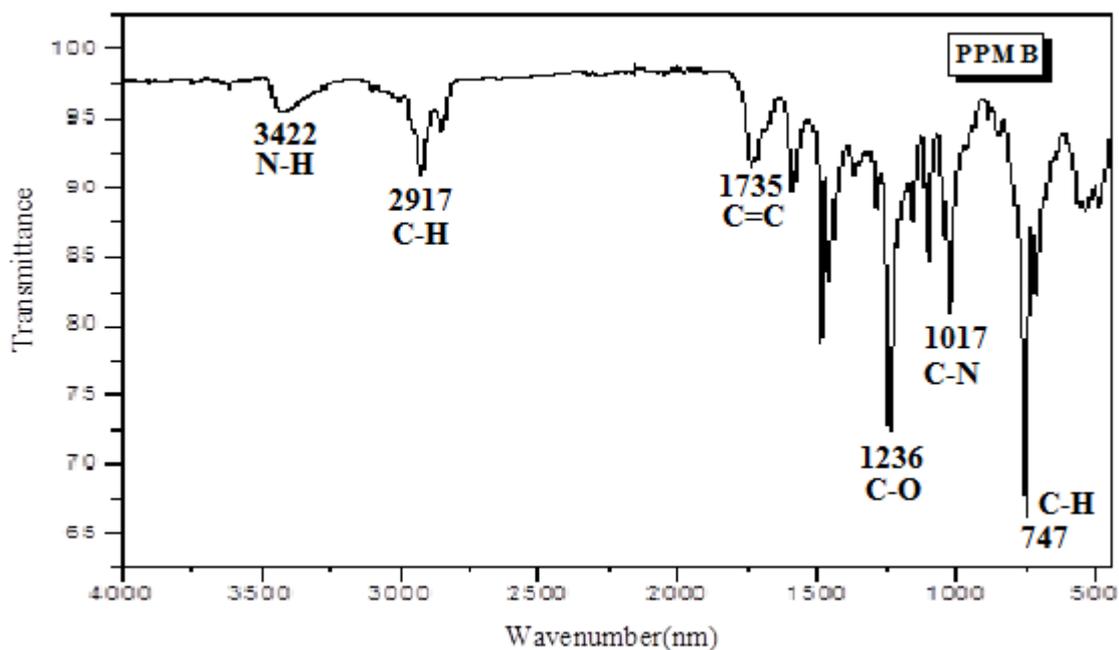


Figure III.9: spectre IR du PPMB.

Le spectre IR du poly (pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde) (**Figure III.9**), montre l'existence de:

- Une bande de vibration de valence de la liaison N-H de pyrrole situé à 3422 cm^{-1} .
- Une bande de vibrations de valence de la liaison C-H du cycle benzénique situé à 2917 cm^{-1} .
- Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C de polymère située à 1735 cm^{-1} .
- Une bande située à 1017 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N de pyrrole
- Une bande de vibration de valence de la liaison située à 1236 cm^{-1} de liaison C-O de méthoxy.
- Une bande intense à 747 cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-H. [18-25]

III.4.3 Analyse par RMN¹H

Les divers produits obtenus ont été caractérisés par RMN-¹H (300 MHz) dans du CDCl₃. Les spectres RMN-¹H des monomères : pyrrole (**Figure III.10**), o-méthoxybenzaldehyde (**Figure III.11**) montrent les déplacements chimiques qui sont regroupés dans le (**Tableau 2**) :

Tableau 2 : Les déplacements chimiques des monomères.

Monomères	Nature du proton	Déplacements chimiques (δ ppm)
Pyrrole	Singulet	H(a) = 8
	Doublet	H (b) = 6.737
	Doublet	H(c) = 6.235
2-methoxybenzaldehyde	Doublet	H(a) = 6.88-7.09
	Triplet	H (b) = 7.51
	Singulet	H(c) = 10.445
	Doublet	H(d) = 7.79
	Singulet	H (e) = 3.884

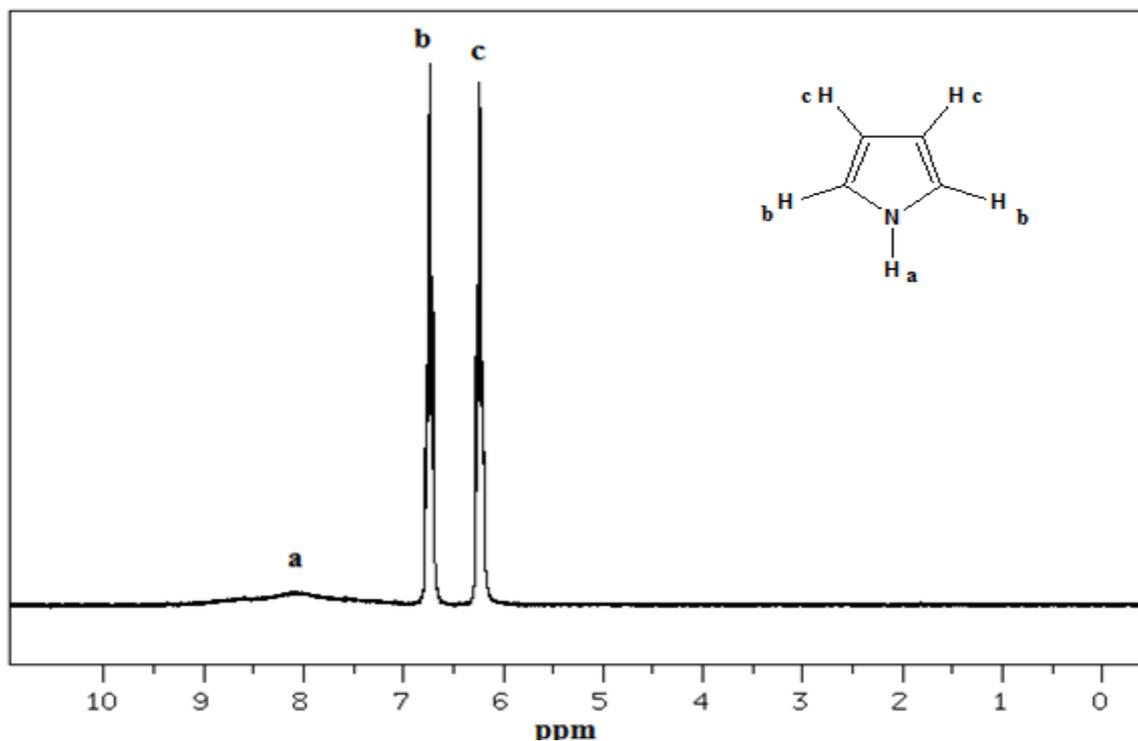


Figure III.10 : Spectre RMN -¹H du pyrrole dans CDCl₃[17].

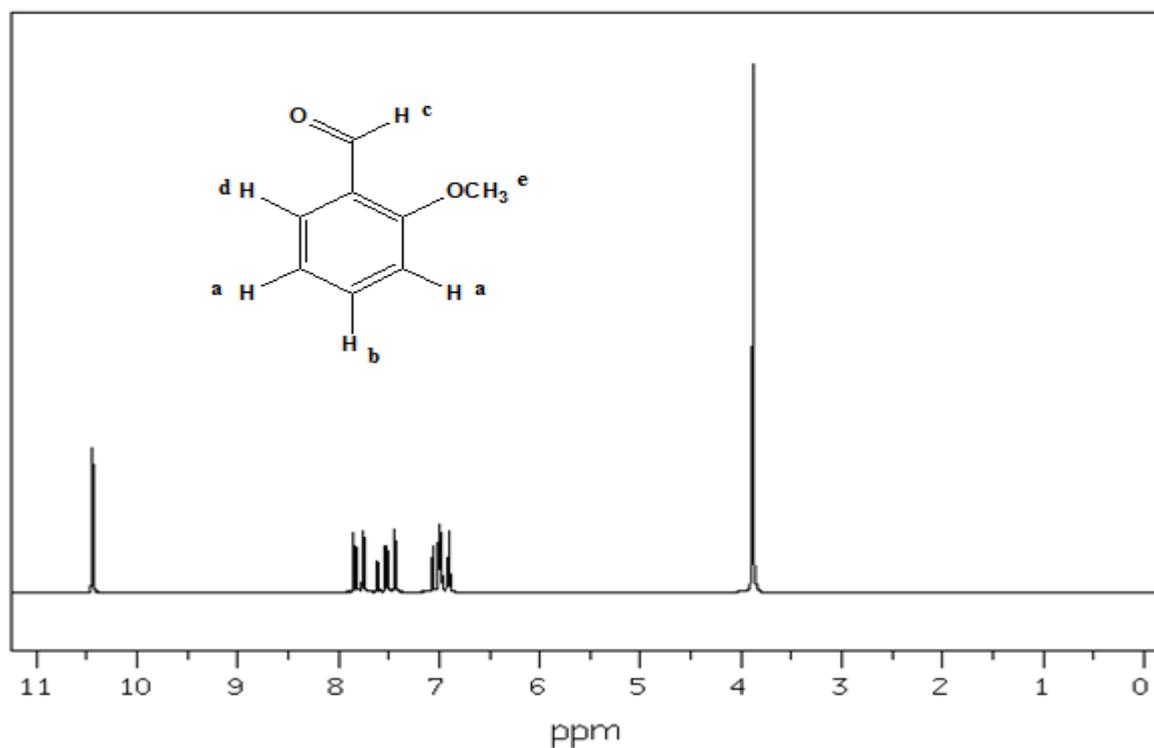


Figure III.11 : Spectre RMN ^1H du 2-méthoxybenzaldehyde dans CDCl_3 [17].

Les différents produits obtenus ont été caractérisés par ^1H -RMN (300 MHz) dans CDCl_3 .

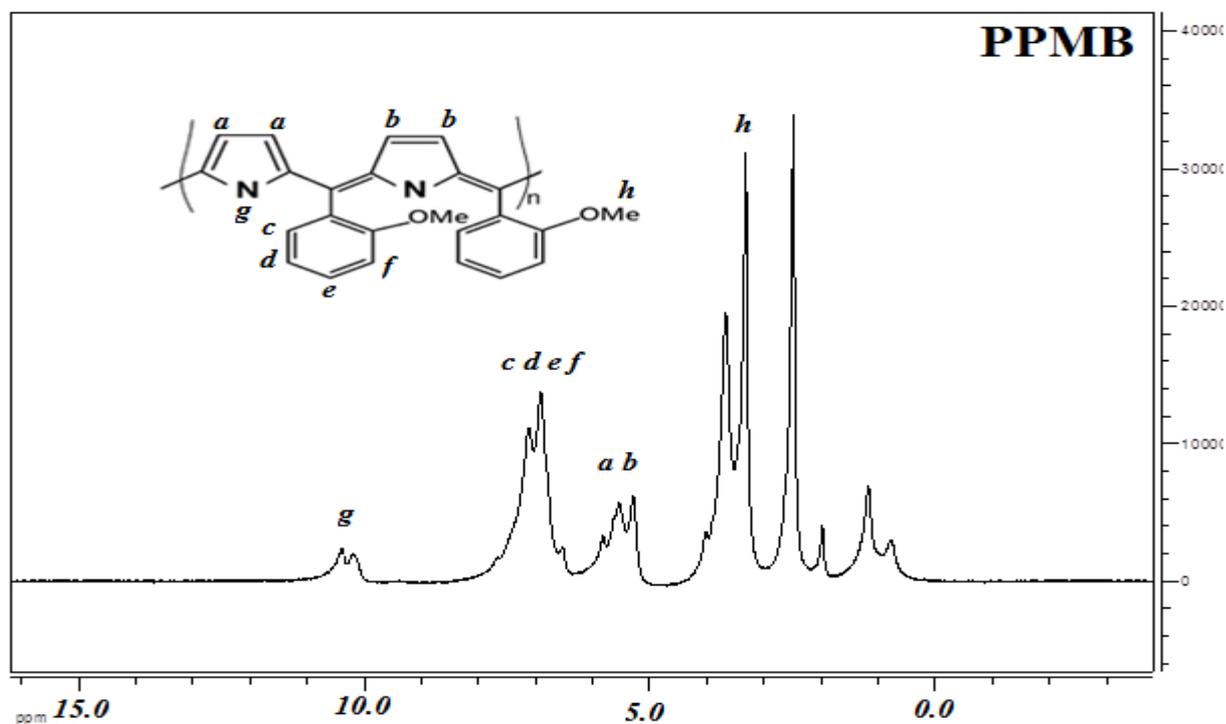


Figure III.12 : Spectre RMN ^1H PPMB dans le CDCl_3

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) de PPMB est présenté à la (Figure III.12). Les pics à 5,72 et 5,73 ppm sont présentés et peuvent être attribués aux protons dans les positions a et b ; ce sont des signaux de résonance spécifiques des protons du cycle pyrrole. Les protons aromatiques apparaissent entre 6,29 - 6,31 ppm et peuvent être attribués aux protons dans les positions c, d, e et f. Le pic de résonance à 10 ppm est attribué aux protons NH en position g des cycles pyrrole. Les signaux apparaissent entre 3,67 - 3,87 ppm dans les spectres RMN ^1H correspondent au proton du groupe méthoxy (OCH_3) en position h.[26-28]

III.4.4 Analyse par Voltamètre cyclique

Potentiel de réduction oxydation de nos synthétisé PPDMB a été déterminé par voltamètre cyclique. Ces potentiels ont servi à estimer l'énergie HOMO et LUMO du copolymère à partir des courbes CV que nous illustrons sur la Figure III.13

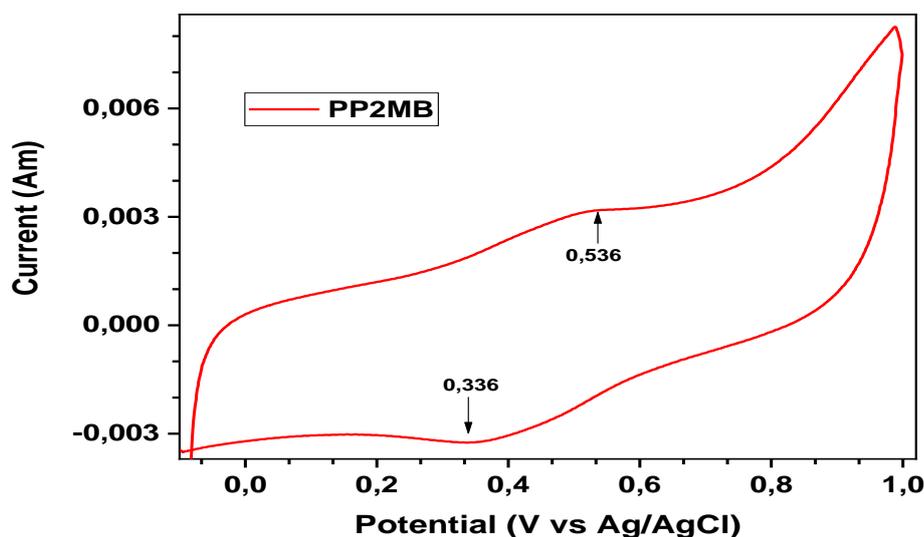


Figure III.13 : Spectre de La voltamétrie cyclique du PPMB

La voltamétrie cyclique est une technique qui permet de déterminer l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux organiques. Cette méthode dynamique consiste en un balayage de tension appliquée à une cellule électrochimique, associée à l'enregistrement des changements de courant induit par des réactions d'oxydation et de réduction [29]. On obtient ainsi un voltamogramme cyclique caractéristique des propriétés oxydoréduction du matériau étudié.

Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron de la bande de valence (HOMO) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron à la bande de conduction (LUMO)[30][31]. Durant la phase d'oxydation, le matériau perd des électrons de son HOMO (Figure.III.14a) et un pic de courant anodique (positif) est observé. De même pour la phase de réduction, le matériau gagne des électrons sur son LUMO et un pic de courant cathodique (négatif) est observé.

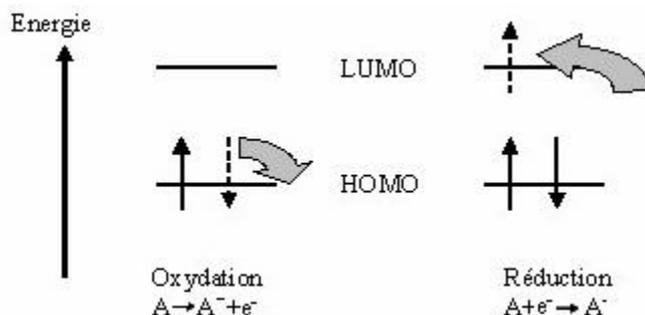


Figure III.14: Oxydation (a) et réduction (b) d'une molécule organique.

Les potentiels d'oxydation (E_{Ox}) et de réduction (E_{Red}) permettent ensuite d'obtenir les valeurs de l'HOMO et du LUMO grâce aux formules suivantes [32]:

$$HOMO = E_H + E_{ref} + E_{Ox} = 4.4 + E_{Ox}$$

$$LUMO = E_H + E_{ref} + E_{Red} = 4.4 + E_{Red}$$

E_H = potentiel de l'électrode d'hydrogène

E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

Dont: $E_{HOMO} = -e(E_p + 4.4)$ et $E_{LUMO} = -e(E_n + 4.4)$ $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$,

ce qui donne : $E_g \text{ PPMB} = -(4.4 + 0.336) - (-(4.4 + 0.536)) = 0.2 \text{ eV}$

III.4.5 La diffraction des rayons X(DRX) :

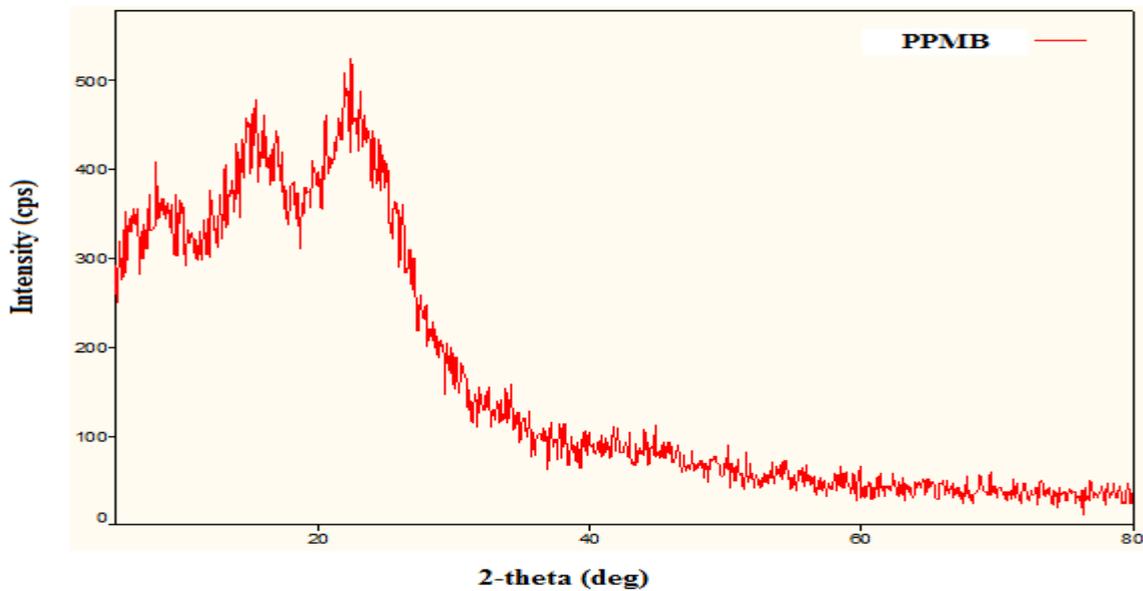


Figure III.15: Diffractogramme RX de la PPMB à température ambiante.

Pour étudier les propriétés structurales du matériau obtenu, une spectroscopie de diffraction des rayons X sur la poudre de copolymère PPMB synthétisée a été réalisée. Le spectre de diffraction des rayons X est représenté sur la **Figure III.15**. L'absence de pic de cristallinité indique la structure amorphe du copolymère étudié. Les mêmes résultats sont rapportés [33-35].

III.4.6 Le gap optique:

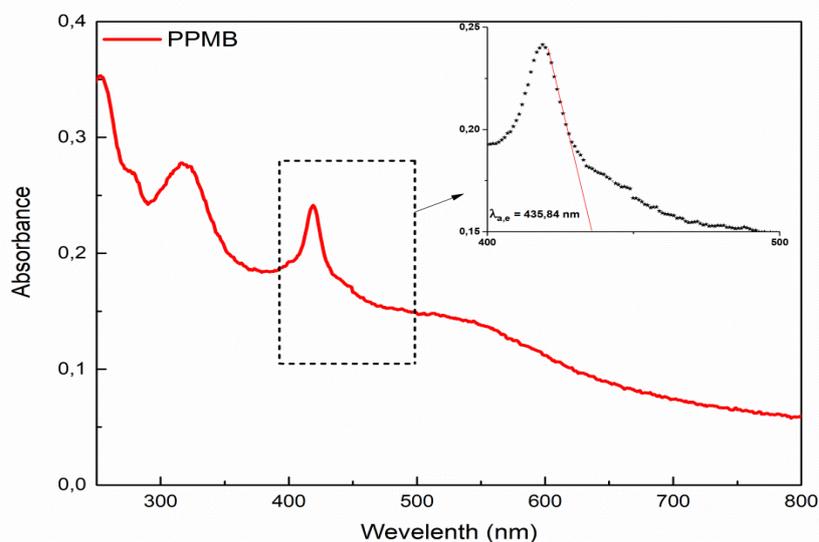


Figure III.16 : Spectre d'adsorption en UV du PPMB.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPMB à température ambiante présentée dans la **Figure III.16** peut être estimée selon l'équation :

$$E_g = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{a.e}} = \frac{1240}{\lambda_{a.e}(nm)}$$

est de l'ordre de 2.83 eV ; $\lambda = 435\text{nm}$. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur. Des résultats semblables ont été trouvés, une valeur de $E_g = 1.8\text{ eV}$ pour le Poly (3-methylthiophene-co-pyrrole) et également $E_g = 1.72\text{ eV}$ du poly [(3-octanoylpyrrole-2,5-diyl) -p-nitrobenzylidene]. [36] [37]

III.5 L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement

III.5.1 Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement :

Afin de connaître l'effet de la quantité du catalyseur sur le rendement, on a réalisé une série d'expériences en solution (CHCl_3), à température ambiante, pendant 24 heures, en maintenant le rapport entre les monomères est de (50/50) et en faisant varier les quantités de la Maghnite- H^+ . Les polymères obtenus sont purifiés. Pour cela, nous avons dissout les produits obtenus dans le chloroforme (CHCl_3), filtré les solutions pour éliminer la Maghnite- H^+ , finalement le polymère est alors précipité par lavage plusieurs fois avec le méthanol, donc le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire. Les résultats obtenus sont illustrés sur le **Tableau 3**.

Tableau 3 : Rendement en fonction de la quantité de Maghnite- H^+ sur la réaction de synthèse de poly (pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde).

Expérience	Quantité du catalyseur (%)	Temps (h)	Rendement (%)
PPMB 1	5	24	26,17
PPMB 2	10	24	56,01
PPMB 3	15	24	58,78
PPMB 4	20	24	63,69

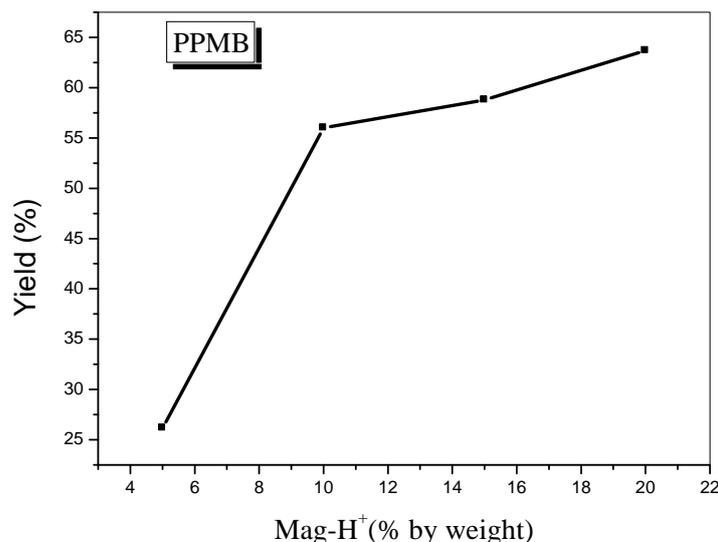


Figure III.17 : Rendement massique de synthèse de poly (pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde)

Nous remarquons d'après le tableau et l'évolution de la courbe (**Tableau 3** et **Figure III.17**), que si on augmente la quantité de catalyseur à concentration en monomère constante, cela entraîne effectivement une augmentation du rendement en copolymère. Ce phénomène est probablement le résultat du nombre de sites actifs responsables de l'induction de la Polymérisation, ce nombre étant lié à la quantité de catalyseur utilisée (surface de réaction mise en jeu). Nos résultats sont en bon accord avec la littérature.

III.5.2 Etude du rendement en fonction du temps :

L'étude de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température ambiante (température de laboratoire) et en solution CHCl₃, le rapport entre les monomères (pyrrole/2-méthoxybenzaldéhyde) est de [50/50], avec une quantité massique de Maghnite-H⁺[10%] et en faisant varier le temps de la réaction.

Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau 4** :

Tableau 4 : Effet du temps sur le rendement massique de polymérisation de PPMB.

Expérience	Temps(h)	Rendement %
PPMB 01	3	24,62
PPMB 02	6	34,40
PPMB 03	12	42,29
PPMB 04	18	53,23
PPMB 05	24	56,01

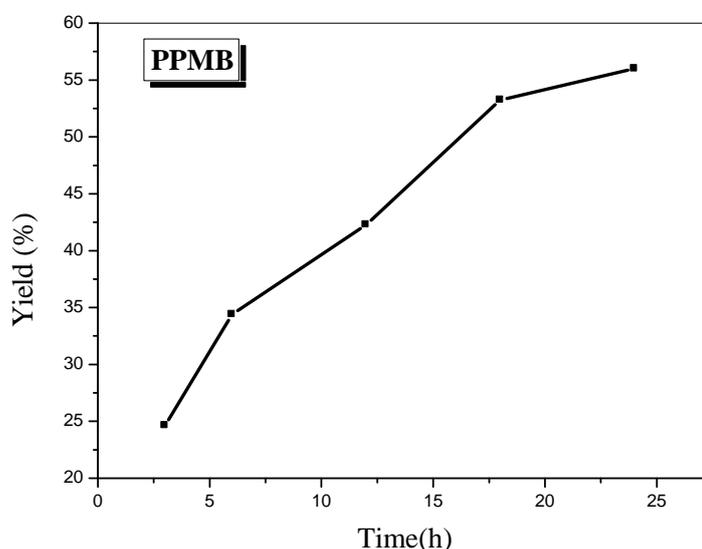


Figure III.18 : Effet de temps sur le rendement massique de la synthèse

La courbe de la **Figure III.18** décrit les résultats concernant l'étude de l'influence du temps sur le rendement en PPMB. En analysant ces données, nous constatons que le rendement augmente régulièrement en fonction du temps de réaction. On atteint un rendement de 56,01 au bout de 24h, qui veut dire que on a une proportionnalité entre le temps de réaction et le rendement.

III.5.3 Influence de la température sur le rendement de la polymérisation :

Le facteur de température est connu pour améliorer les rendements, de ce fait nous avons décidé d'étudier son effet sur la polymérisation. Nous avons effectué la réaction de polymérisation à trois températures (20, 40 et 60°C), avec la même durée (24 h) en présence de

20% de Mg-H^+ , avec un rapport entre les monomères (pyrrole/2- Méthoxybenzaldéhyde) de (50/50).

Tableau 5: Influence de la température sur le rendement massique de polymérisation de PPMB.

Température (°C)	20	40	60
Rendement(%)	63.69	55.82	50.19

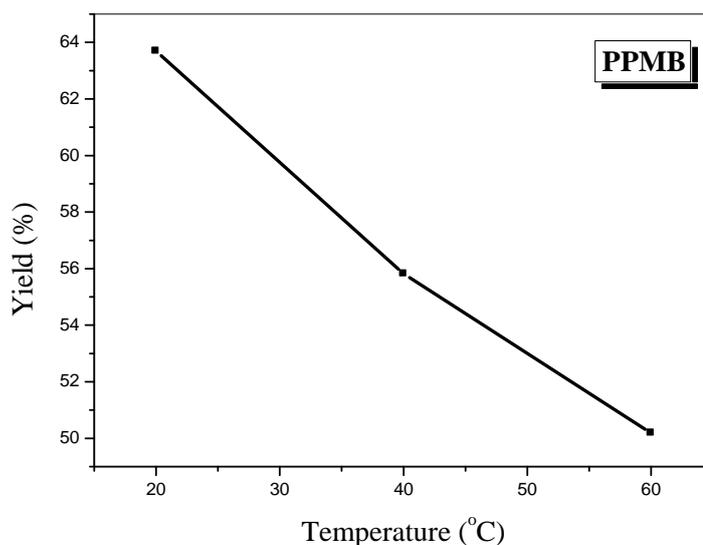


Figure III.19: Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPMB.

D'après ces résultats (**Tableau 5, Figure III.19**), on observe l'influence de la température sur le rendement de la polymérisation, il atteint une valeur maximale pour une température de 20 °C puis diminue pour une température égale à 60°C. Cela peut être expliqué par la technique de purification employée qui a permis de précipiter les chaînes polymères de grande masse et éliminer les oligomères d'une part et d'autre part, les températures élevées favorisent la formation des macrocycles qui ne sont pas récupérables par cette technique.

III.5.4 L'effet du solvant :

L'étude de la variation du rendement en fonction des solvants on a choisie trois solvants ayant différentes constantes diélectriques : l'acétone , le Chloroforme , et le Dichlorométhane , ont été utilisés pour étudier leur influence sur la copolymérisation. Les conditions opératoires de

la copolymérisation sont comme suit : température ambiante, le rapport entre les monomères (pyrrole/2-Méthoxybenzaldéhyde) est de (50/50), pendant 24 heures et 20% Maghnite-H⁺. Les résultats sont portés dans le **Tableau 6**

Tableau 6 : Variation du rendement de la polymérisation PPMB en fonction du solvant.

Solvants	chloroforme	dichlorométhane	Acétone
Constante diélectrique°C	4.81	8.93	20.7
Rendement(%)	63.69	69.71	76.07

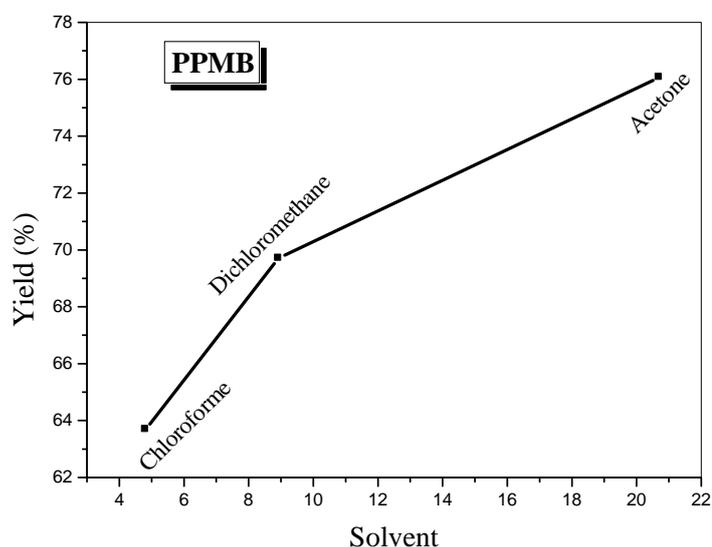


Figure III.20 : Effets des solvants sur le rendement de la synthèse du PPMB.

Nous remarquons d'après les valeurs données et la **Figure III.20**, que les rendements obtenus varient dans le même sens que la polarité du solvant. Plus la constante diélectrique est élevée, plus le rendement est élevé. Le rendement maximum est obtenu quand on utilise l'acétone comme solvant.

III.5.5L'effet du rapport entre les deux monomères (([PY] / [2-MB]) :

Nous avons également étudié l'influence du rapport PY/2-MB en solution sur la polymérisation. Dans cette partie nous avons varié le rapport monomère/monomère ([PY] / 2-[2-MB]) et nous avons observé son effet sur le rendement, en fixant les autres paramètres de synthèse: la durée de la réaction (24h), la température ambiante et la quantité de la Maghnite-H⁺ (de 20%).

Tableau 7 : Effet du rapport PY/ 2-MB sur le rendement de la polymérisation.

PY / 2-MB %	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendement %	43.29	58.16	63.69	59.80	28.07

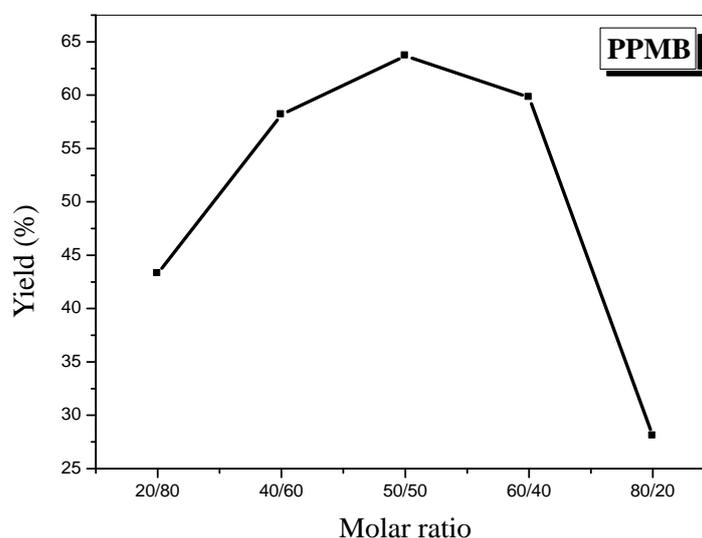


Figure III.21 : Rendement en fonction du rapport molaire.

D'après le **Tableau 7** et **Figure III.21**, nous constatons bien l'évolution de rendement de la copolymérisation en fonction du rapport molaire, il atteint un maximum de 63.69% pour PPMB, pour un rapport molaire 50/50, au de la de cette valeur le rendement subit une diminution. Cela peut être expliqué par le fait que c'est une polycondensation de type 1:1 c'est à dire mole à mole.

III.5.6 Test de solubilité :

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les polymères obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8: Test de solubilité dans différents solvant. (+) : soluble ; (-) : insoluble

Solvant	Polymères (PPMB)
Acétone	+
Ethylacetate	+
Chloroforme	+
dichlorométhane	+
Ethanol	-
Méthanol	-
Eau	-

III.6 Conclusion :

Le monomère 2-méthoxybenzaldéhyde est copolymériser avec le pyrrole. La Magh-H⁺ a enclenché ces réactions de copolymérisation, à températures ambiante, dans le Chloroforme, avec le rapport molaire 50/50 donne le meilleure rendement : 63 % pour le copolymère PPMB. Le rendement de la copolymérisation augmente en fonction du temps et de la quantité du catalyseur Magh-H⁺. La structure de polymère obtenu a été confirmée par différentes méthodes d'analyses : IR, UV-visible, RMN¹H, RMN¹³C et par DRX.

L'étude de cette polymérisation a abouti aux conclusions suivantes :

- La polymérisation est possible en solution, par catalyse hétérogène.
- Le rendement est maximal lorsque la quantité de catalyseur utilisée est de 10% en poids.
- Les rendements augmentent avec le temps.
- La polymérisation en solution est réalisée à température ambiante avec le rapport [pyrrole]/ [2,4-dinitrobenzaldehyde] est de 50/50 et présente le plus haut rendement.
- Les solvants dont les constantes diélectriques sont élevées favorisent la polymérisation cationique.
- Le polymère poly (pyrrole –co-2-méthoxybenzaldéhyde) préparés est soluble dans la plupart des solvants organiques tel que : Acétone , Ethylacetate, Chloroforme, dichlorométhane.

III.7 Référence Bibliographiques :

- [1] M. Belbachir, M.; and Bensaoula, A.; US Patent 7094823 22 Août, (2006).
- [2] J. P. Nagarjatti, K. R. Ashley; *Synthesis*, 186 (1974).
- [3] A. Belmokhtar, N. Sahli, A. Yahiaoui, M. Belbachir; *EXPRESS Polymer Letters* vol.1, 7:433(2007).
- [4] H. Yusuke, K. Takaomi, *Journal Engineering*, 4, 139-145, (2012).
- [5] T. Motorhio, H. Yusuke, O. Nobuhiro, T. Masaki, K. Takaomi, *Journal homepage Micron*, 46, 22–26, (2013)
- [6] A. Sirilak, S. Kawee, L. Sarintorn, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.24 No.2 pp.29-34, (2014)
- [7] W. Kun, C. Yang, T. Motohiro, K. Takaomi, *Journal Mater Sci* 49:5746–5756 (2014).
- [8] P. Prasit, T. Motohiro, K. Takaomi, *Journal homepage*; 209, 186–193, (2015).
- [9] E. J. Oh, K. S. Jang, *Synth. Met*, 119, 109, (2001).
- [10] A. Belbachir; "Thèse de Doctorat", Université d'Oran, (2012).
- [11] W. Feichtmayer, J. Schlag, *UV atlas of organic compounds*, RAS UV No. 19792 (1966).
- [12] I. Tiffour, A. Dehbi, A.I. Mourad, et al, *Synthesis and characterization of a new organic semiconductor material. Mater Chem Phys*, 178: 49–56, (2016).
- [13] I. Tiffour, S. Bassaid, A. Dehbi, et al, *Realization and characterization of a new organic thin film semiconductor. Surf Rev Lett*; 26(1): 1850127(1–6), (2019).
- [14] N. Colaneri, M. Kobayashi, A.J. Heeger, *Electrochemical and opto-electrochemical properties of poly (isothianaphthene). Synthetic Metals* 14: 45-52, (1986).
- [15] A. Dehbi, A. H. I. Mourad, *Durability of mono-layer versus trilayers LDPE films used as greenhouse cover: Comparative study. Arab J Chem*, 9: S282-S289, (2016).
- [16] K. Djakhdane, A. Dehbi, A. H. I. Mourad, et al, *The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof. MacromolEng*, 45(8): 346-352, (2016).
- [17] Spectral data base for organic compounds SDBS Site Web.
- [18] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V.L. Lorenzo, et al, *Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. Mater Des*, 111: 279-290, (2016).

- [19] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. L. Lorenzo, et al, Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering films during their service life. *Polym Test*, 66: 146-154, (2018).
- [20] R.M. Silverstain, G.C. Bassier, T.C. Morril, Spectrometric identification of organic compounds. Chichester: Wiley, pp. x þ 419, (1991).
- [21] H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, et al, Synthesis and characterization of poly(2,5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) semiconductor copolymer. *J Semiconduct*; 39(10): 102001(1–7), (2018).
- [22] W. C. Chen, S. A. Jenekhe, Small-bandgap conducting polymers based on conjugated poly (heteroarylenemethines). 1. Precursor poly (heteroarylenemethylenes). *Macromolecules*, 28:454-464, (1995).
- [23] A. H. I. Mourad, R. O. Akkad, A. A. Soliman, et al, Characterization of thermally treated and untreated polyethylene-polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques. *Plastics, Rubber and Composites. MacromolEng*, 38: 265-278, (2009).
- [24] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. Lorenzo, et al, Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. *Mater Des*, 111: 279-290, (2016).
- [25] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. L. Lorenzo, et al, Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering films during their service life. *Polym Test*, 66: 146-154, (2018).
- [26] B. Dahoa, C. Fontanesi, M. Messori, A. Dehbi, A. Belfedal, Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂, *Semiconductors*, 53, No. 12: 1656–1664, (2019).
- [27] A. Rahmani, A. Harrane, M. Belbachir, 1H-NMR spectra of conductive, anticorrosive and soluble polyaniline exchanged by an eco-catalyst layered (Maghnite-H⁺), *World J Chem*, 8:20-26, (2013).
- [28] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, poly(pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) (PPNC), a new copolymer for solar cells applications. *Polymers and Polymer Composites*, 28:1–8, (2019).
- [29] S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana*. 7, 471, (1977).
- [30] S. Janietz, D. D. C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Ibasekaran, E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* 73(17), 2453, (1998).

- [31] R. Servini, G. W. C. Spencer, A. B. Holmes, S. C. Moratti, R. H. Friend, *Synthetic Metals*. 84,359, (1997) .
- [32] L. K. Mukhamed, V. K. Dmitry, Y. F. Ying, Y. X. Zhi, H. G. Yan, S. K. Vitaly, R. k. Alexei, *Chinese. J. Polym. Sci.* 32, 844-853, (2014).
- [33] X.G. Li, M.R. Huang, Y. Jin, Y.L. Yang, *Polymer* 42, 3427, (2001).
- [34] V. Janaki, K. Shanthi, S. Kamala-Kannan, *Polypyrrole—a conducting nanopolymer for the treatment of simulated textile effluent. J Environ Biotechnol* 1: 45–51, (2015).
- [35] V. Rajeswari, V. Janaki, K. Shanthi, S. Kamala-Kannan, *Adsorption and subsequent detoxification of hexavalent chromium in aqueous solution using polypyrrole-bacterial extracellular polysaccharide nanocomposite. Environ Prog Sustain Energy* 35: 1293– 1297, (2016).
- [36] M. Namvar, S. M. B. Ghorashi, A. Behjat, H. R. Zare, *journal homepageOptik*, 124, 2701–2708, (2013).
- [37] Z.G. Zhang, H.C. Wu, W.H. Yi, *Chem. Res. Chinese Universities*, vol.21, N°2, p 220.223, (2005).

Chapitre IV

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-3.5-diMéthoxyBenzaldéhyde) PPDMB

IV.1 Introduction

IV.2 Traitement de la Maghnite , H⁺

IV.3 Préparation du copolymère

IV.4 Caractérisation des produits

IV.5 L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement

IV.6 Conclusion

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-3.5-diMéthoxyBenzaldéhyde) PPDMB

IV.1 Introduction

La copolymérisation constitue une méthode de choix pour synthétiser un matériau polymère, mieux adapter à une application donnée en effet, la copolymérisation permet d'améliorer plusieurs propriétés telles que la solubilité, les performances mécaniques (résistance aux chocs et à l'abrasion), thermique (résistances aux hautes températures), chimiques (résistance à la corrosion). [1]

La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application [2], C'est une méthode de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés spécifiques. En effet la polymérisation simultanée de deux monomères différents permet d'obtenir un produit (le copolymère) présentant un compromis ajustable selon la composition de copolymère, entre les propriétés des homopolymères de chacun des monomères. [3]

Dans ce chapitre, nous allons aborder la description de l'ensemble des manipulations qui ont été effectuées dans le cadre de la synthèse de PPDMB, la partie expérimentale se compose de trois volets, le premier porte sur la synthèse du copolymère et les traitements nécessaires à la récupération dans les meilleures conditions. Le second regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation des produits synthétisés comme : spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible) , la spectroscopie infrarouge (IR), RMN- H^+ , DRX ; VC.

Le dernier sur l'étude de l'effet de quelques paramètres de synthèse pour déterminer quelle mesure ils affectent la bonne rentabilité de la copolymérisation. Nous étudions notamment : L'effet de la quantité de catalyseur, l'effet du temps, l'effet de la température, l'effet du solvant et l'effet du rapport entre les deux monomères (pyrrole / 3,5-diméthoxybenzaldéhyde).

IV.2 Traitement de la Maghnite , H^+

Dans un ballon de 500 ml, 30g de Maghnite broyée sont dispersés dans 120ml d'eau distillée. Une agitation de deux heures favorise une homogénéité de la solution. On y ajoute une 100 ml de solution d'acide sulfurique 0.5M, le tout est laissé sous agitation à température ambiante pendant deux jours.

Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation, ensuite séché dans l'étuve à 105°C pendant 12 heures. Après on s'assure que notre catalyseur soit bien conservé dans des flacons scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté.

IV.3 Préparation du copolymère

IV.3.1 Description des expériences

Le copolymère poly (pyrrole-co- 3,5-diméthoxybenzaldéhyde) été préparé par une polycondensation en solution dans le CHCl_3 en utilisant le 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde et le pyrrole comme monomères, et la magnite- H^+ comme catalyseur. La magnite séchée auparavant pendant 24 heures dans l'étuve à 105°C après refroidie dans un dessiccateur à fin d'éviter aucune absorbance d'humidité ; à température de la salle, selon la réaction suivante:

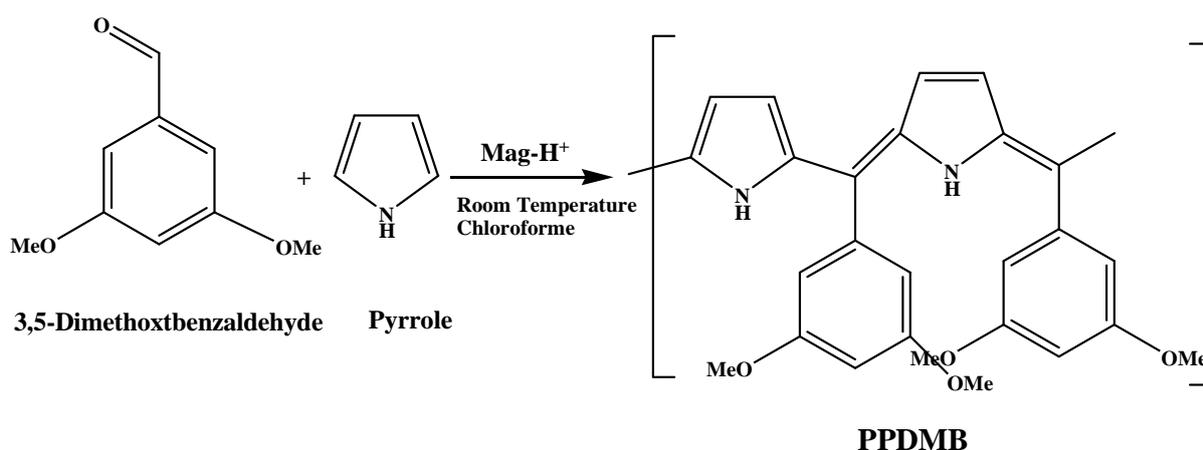


Figure IV.1 : Réaction de polycondensation de pyrrole avec le 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde catalysée par la Magnite- H^+ .

Les conditions expérimentales sont résumées dans le (Tableau 01):

Tableau 1: Conditions expérimentales de la polymérisation du 3,5diméthoxybenzaldéhyde avec le pyrrole catalysé par la Magnite- H^+ en solution.

Masse du Monomère (g)	Masse du pyrrole (g)	Quantité catalyseur (%)	Temps (h)	Rendement (%)	Solvant
0.3660	0.1478	20	24	80,45	CHCl_3

La polymérisation en solution est réalisée en [24h] présente le plus haut rendement [80.45%].

IV.3.3 Mode opératoire

La synthèse du poly (pyrrole-co-3,5-diméthoxybenzaldéhyde) a été faite en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité équimolaire de deux monomères (pyrrole,3,5-diméthoxybenzaldéhyde) une quantité de magnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans bain glacé(cristallisoir) est laissé sous agitation pendant une durée de temps(30 min), ensuite laissé le milieu réactionnel sous agitation pendant 24 heures.

À la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la magnite-H+. On récupère notre solvant par l'évaporateur rotatif avec une $T=50^{\circ}\text{C}$ et $P=475^{\circ}\text{mbar}$. La solution récupérée est finalement le polymère est alors précipité par lavage plusieurs fois avec le méthanol.



Figure IV.2 : Le polymère PPDMB obtenu est sous forme d'une poudre noire.

IV.3.2 Mécanisme réactionnel :

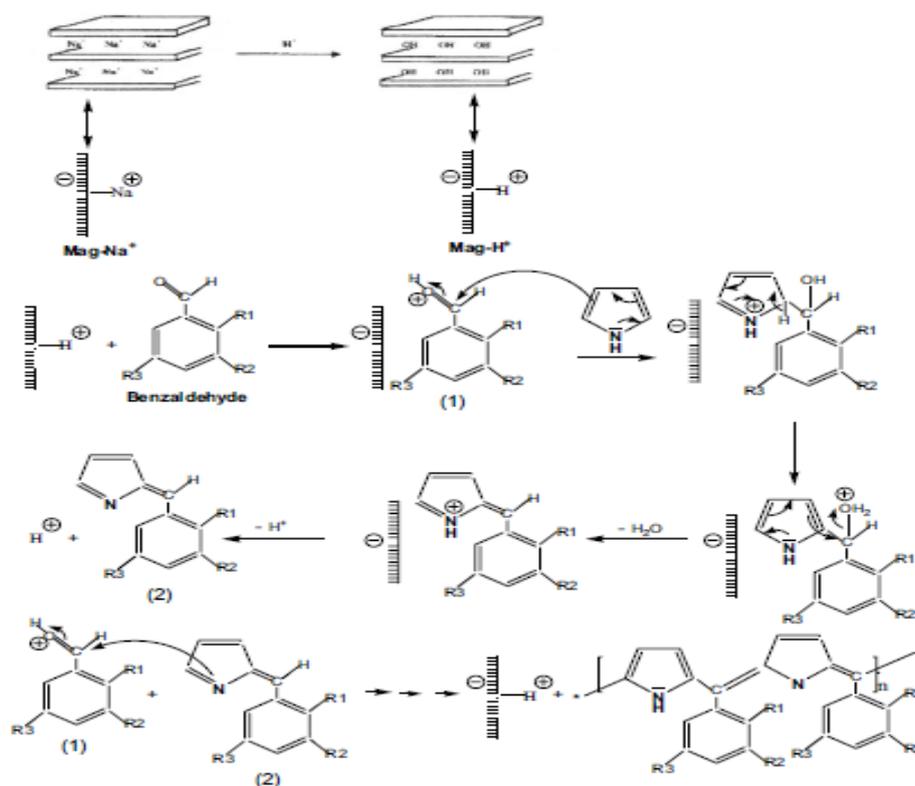


Figure IV.3 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du PPDMB, (R1= H ; R2 et R3= OMe).

IV.4 Caractérisation des produits

Les produits obtenus ont été caractérisés par RMN-¹H, spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis), DRX, Voltamètre cyclique.

IV.4.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

IV.4.1.1 Interprétation du spectre UV du pyrrole :

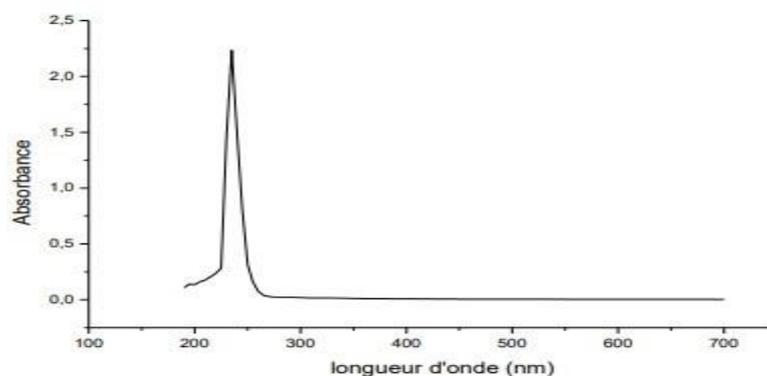


Figure IV.4 : UV spectre d'adsorption de pyrrole.[4]

L'analyse par (UV) du pyrrole dans CH_2Cl_2 montre :

L'apparition d'une seule bande à $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ (transition $\pi - \pi^*$).

IV4.1.2 Interprétation du spectre UV du 3,5-méthoxybenzaldéhyde :

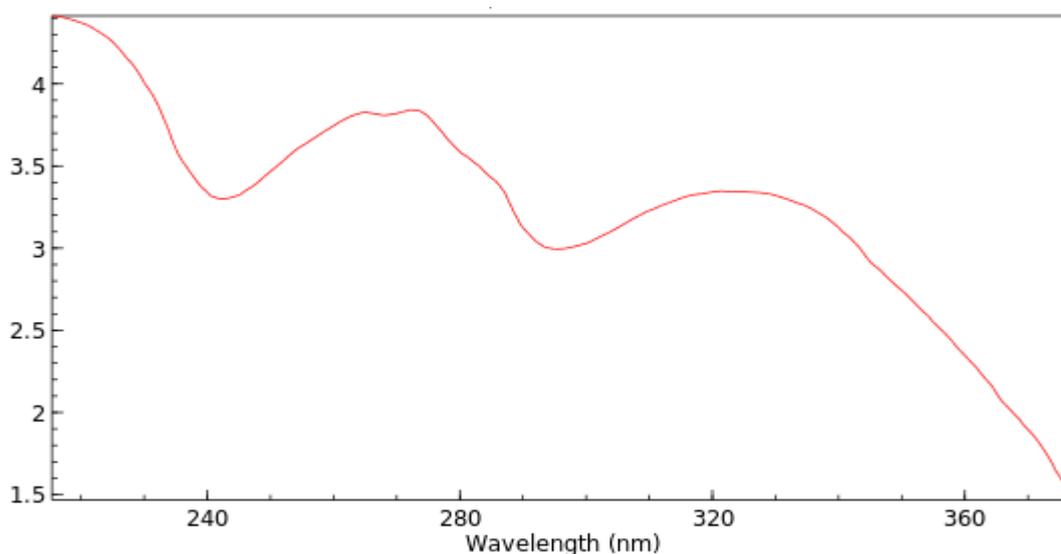


Figure IV.5 : Spectre d'adsorption en UV du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde.[5]

L'analyse par (UV) du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde dans le CHCl_3 Montre l'apparition de :

- 1^{ère} bande d'absorption située entre (210 – 235) nm, $\lambda_{\text{max}}=220\text{nm}$ qui correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ du phénylène.
- 2^{ème} bande d'absorption située entre (250-300) nm, $\lambda_{\text{max}}=270\text{m}$ qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de aromatique cyclique.
- 3^{ème} bande d'absorption située entre (315 – 340) nm, $\lambda_{\text{max}}=328\text{nm}$ qui correspond au chromophore $\text{C}-\text{O}$ (transition $n-\pi^*$) .

IV.4.1.3 Interprétation du spectre UV du PPDMB

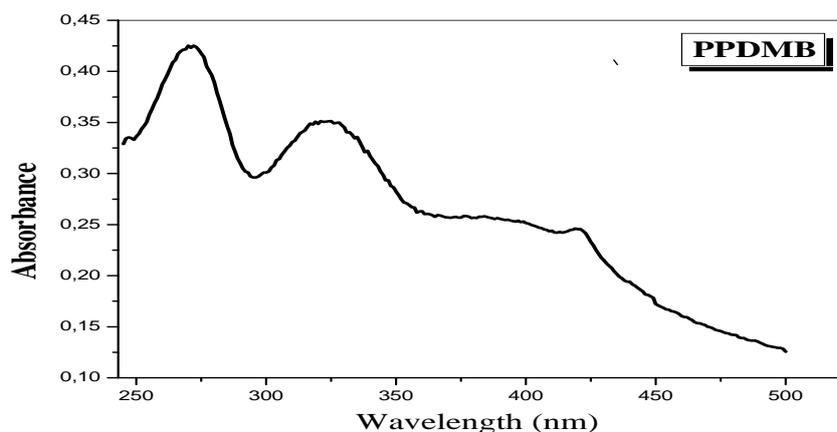


Figure IV.6: Spectre d'adsorption en UV-visible du PPDMB.

Le spectre d'adsorption UV du poly (pyrrole-co-3,5-diméthoxybenzaldéhyde) dans le CHCl_3 (Figure IV.6) montre l'apparition de :

- 1^{ère} bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ correspondant au cycle pyrrole
- 2^{ème} bandes d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 322 \text{ nm}$ correspondant au cycle de benzène
- 3^{ème} bandes d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 419 \text{ nm}$ correspondant à Transition $\pi - \pi^*$ de la bande gap..[6-10]

IV.4.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR)

IV.4.2.1 Interprétation du spectre IR du pyrrole

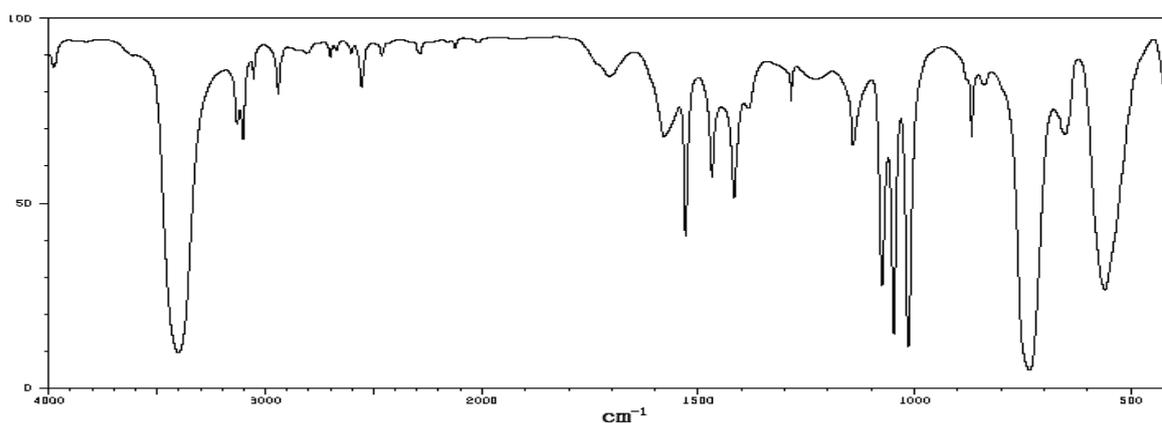


Figure IV.7:spectre IR du pyrrole dans le Kbr.[4]

Le spectre IR du pyrrole (Figure IV.7), montre l'existence de :

- Une bande intense à 3401 cm^{-1} de la liaison N-H.

- Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C située à 1530 cm^{-1} .
- Une bande à 1143 cm^{-1} vibration de valence de la liaison C-C.
- Une bande moins intense à 1076 cm^{-1} de la liaison C-N.
- Une bande à 1015 cm^{-1} de vibration de valence de la liaison C-H en position ortho.
- Une bande à 1048 cm^{-1} vibration de valence de la liaison C-H en position méta.
- Une bande intense à 735 cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-H.

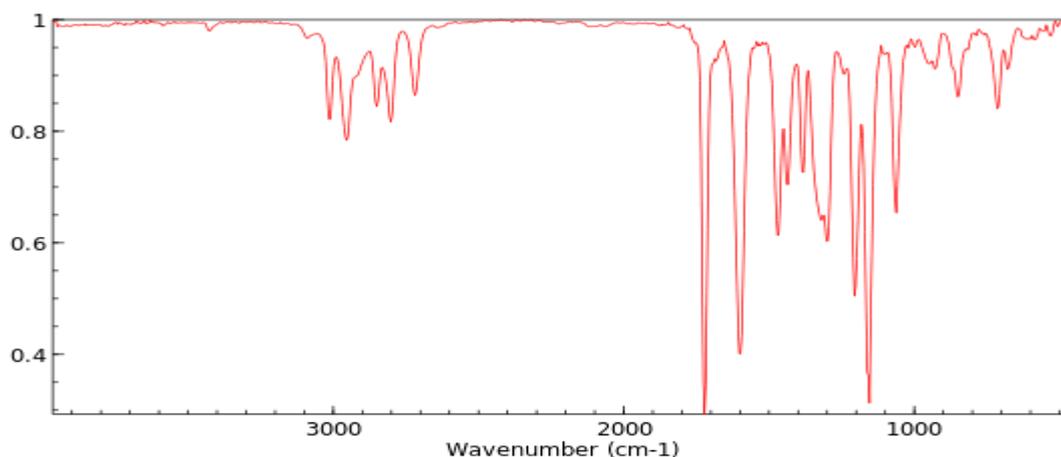


Figure IV.8 : Spectre IR du 3,5-diméthoxybenzaldéhyde[4].

IV4.2.2 Interprétation du spectre IR du 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde

Le spectre IR du o-Anis aldéhyde (**Figure IV.8**), montre l'existence de :

- Une bande intense à 3078 cm^{-1} de la liaison C-H du cycle benzénique
- Entre [2761 2970 cm^{-1}] bandes d'absorptions de vibrations C-H du groupe aldéhydes.
- Absorptions de vibrations C-H du groupe des aldéhydes.
- Une bande de vibration de valence de la liaison C=O située à 1689 cm^{-1}
- Entre [1440 1625 cm^{-1}] bandes des vibrations de valence des doubles liaisons C=C du cycle benzénique.
- Une bande de vibrations de valence de la liaison C-H du cycle benzénique situé à 2970 cm^{-1} .
- Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C de polymère située à 1657 cm^{-1} .
- Deux bandes de vibration de valence de la liaison située entre [1101 à 1251 cm^{-1}] de liaison C-O de méthoxy.
- Une bande située à 1124 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N de pyrrole.

IV4.2.3 Interprétation du spectre IR du PPDMB

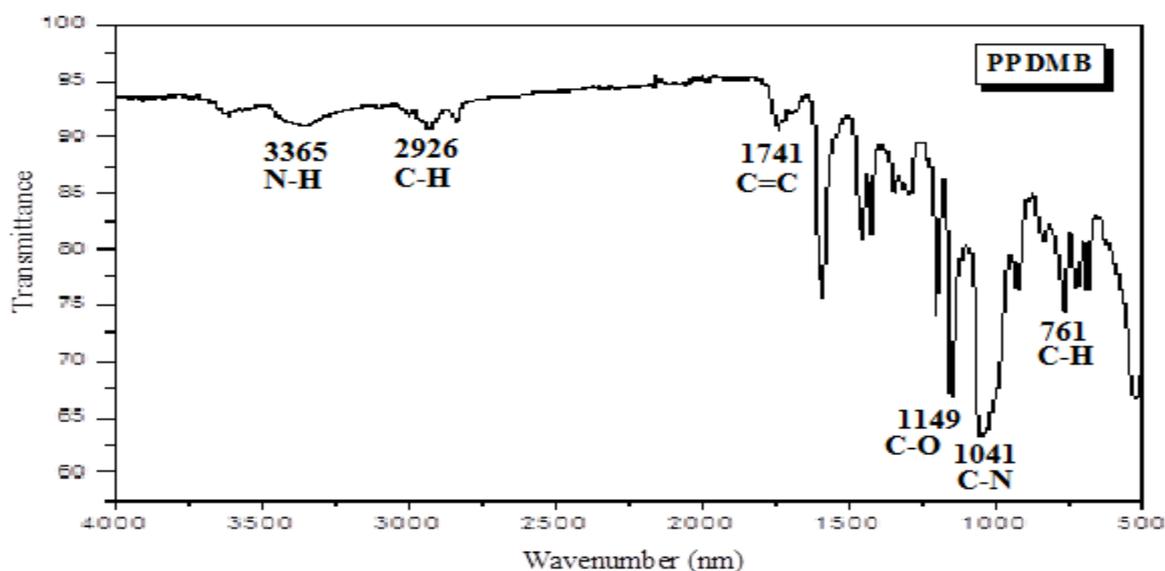


Figure IV.9 : spectre IR du PPDMB.

Le spectre IR du poly(pyrrole-co-2-méthoxybenzaldéhyde) (**Figure IV.9**), montre l'existence de

- Une bande de vibration de valence de la liaison N-H de pyrrole situé à 3365 cm^{-1} .
- Deux bandes de vibrations de valence de la liaison C-H du cycle benzénique situé à 2926 cm^{-1} .
- Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C de polymère située à 1741 cm^{-1} .
- Une bande située à 1041 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N de pyrrole.
- Une bande intense à 761 cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-H. [11-18]

IV4.3 Analyse par RMN¹H

Les divers produits obtenus ont été caractérisés par RMN-¹H (300 MHz) dans du CDCl₃. Les spectres RMN-¹H des monomères : pyrrole (**Figure IV.10**), 3,5-diméthoxybenzaldéhyde (**Figure IV.11**) montrent les déplacements chimiques qui sont regroupés dans le (**Tableau 2**):

Tableau 2 : Les déplacements chimiques des monomères.

Monomères	Nature du proton	Déplacements chimiques (δ ppm)
Pyrrole	Singulet	H(a) = 8
	Doublet	H (b) = 6.737
	Doublet	H(c) = 6.235
3,5-dimethoxybenzaldehyde	Singulet	H(a) = 9.903
	Singulet	H (b) = 7.008
	Singulet	H(c) = 6.704
	Singulet	H(d) = 3.842

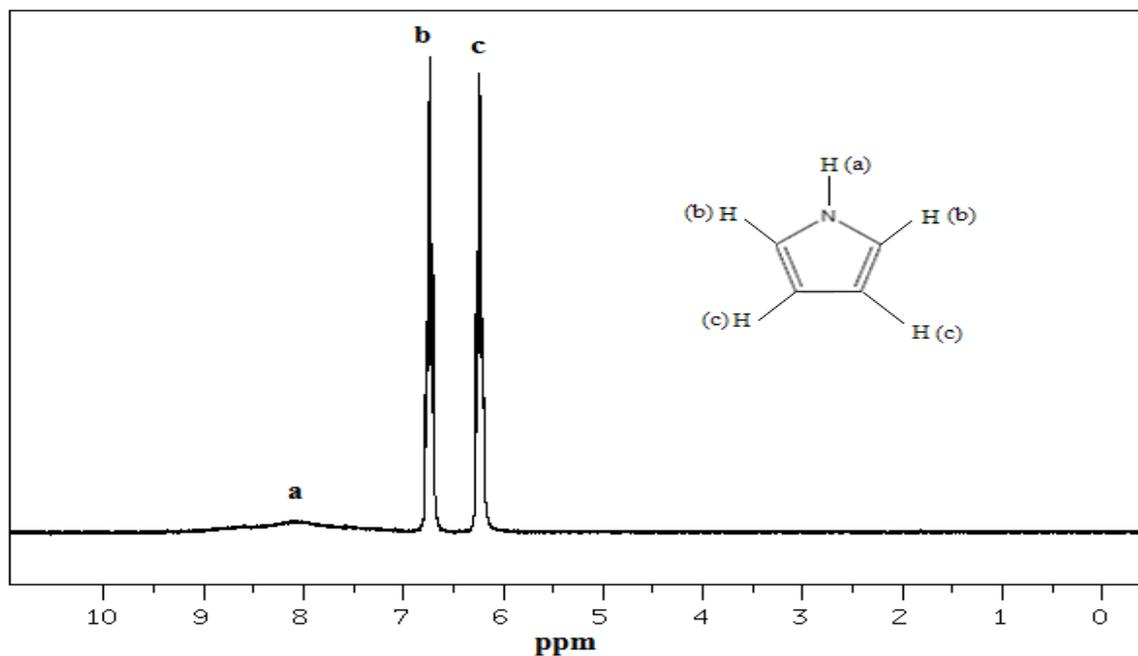


Figure IV.10 : Spectre RMN ^1H du pyrrole dans CDCl_3 [4].

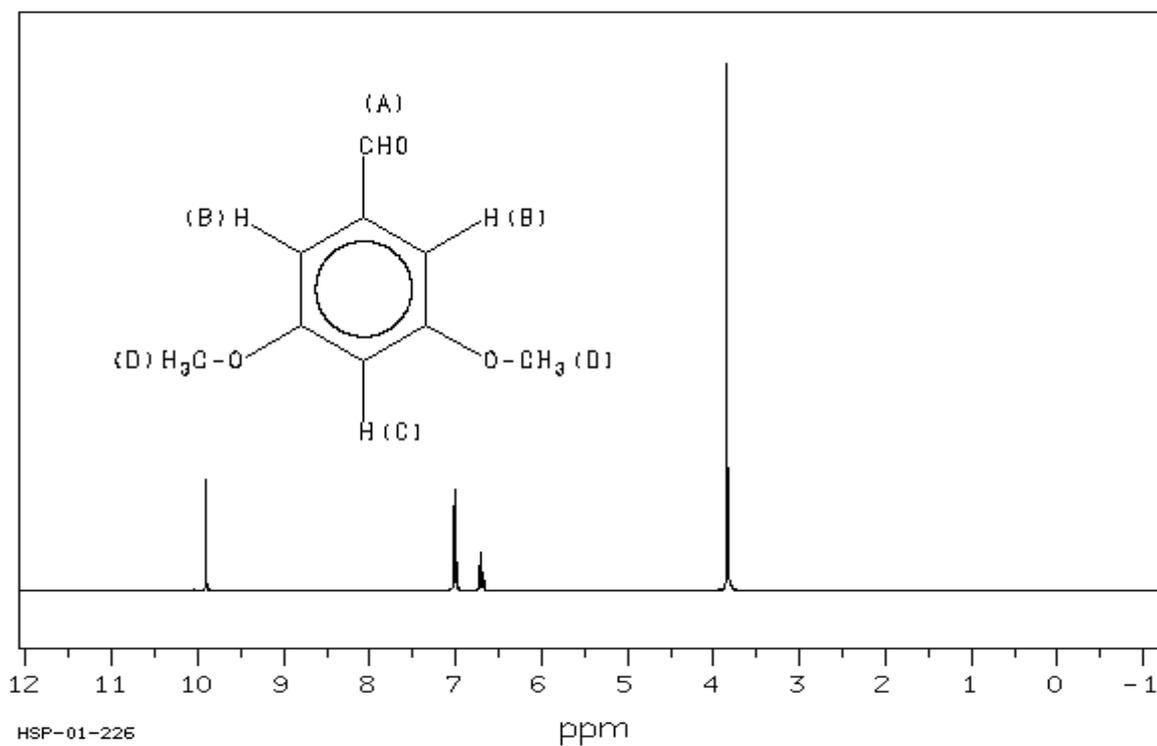


Figure IV.11 : Spectre RMN ^1H du 3,5-diméthoxybenzaldehyde dans CDCl_3 [4].

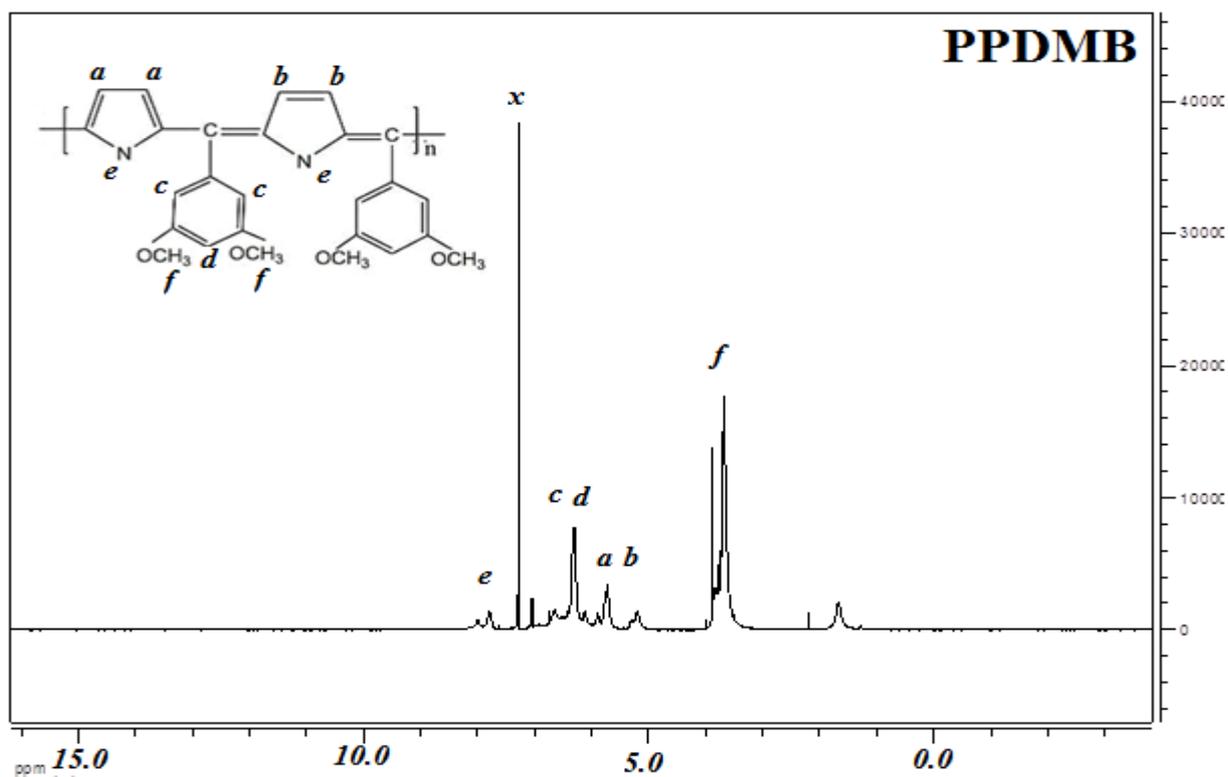


Figure IV.12 : Spectre RMN ^1H PPDMB dans le CDCl_3

D'une manière générale, le spectre RMN¹H de ce polymère (**Figure IV.12**) montre les déplacements chimiques suivants :

Les pics à 5,72 et 5,73 ppm sont présentés et peuvent être attribués aux protons dans les positions **a** et **b** ; ce sont des signaux de résonance spécifiques des protons du cycle pyrrole.

Les protons aromatiques apparaissent entre 6,29 et 6,31 ppm peuvent être attribués aux protons dans les positions **c** et **d**.

Le pic de résonance à 8 ppm est attribué aux protons NH en position e des cycles pyrrole.

Les signaux à 3,67 et 3,87 ppm dans les spectres RMN-¹H correspondent au proton des groupements méthoxy (OCH₃) est marqué par **f**.

Le pic à 7,28 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé Le CDCl₃ est marqué d'un **x**. Les mêmes résultats sont rapportés. [19-21]

IV.4.4 La diffraction des rayons X(DRX) :

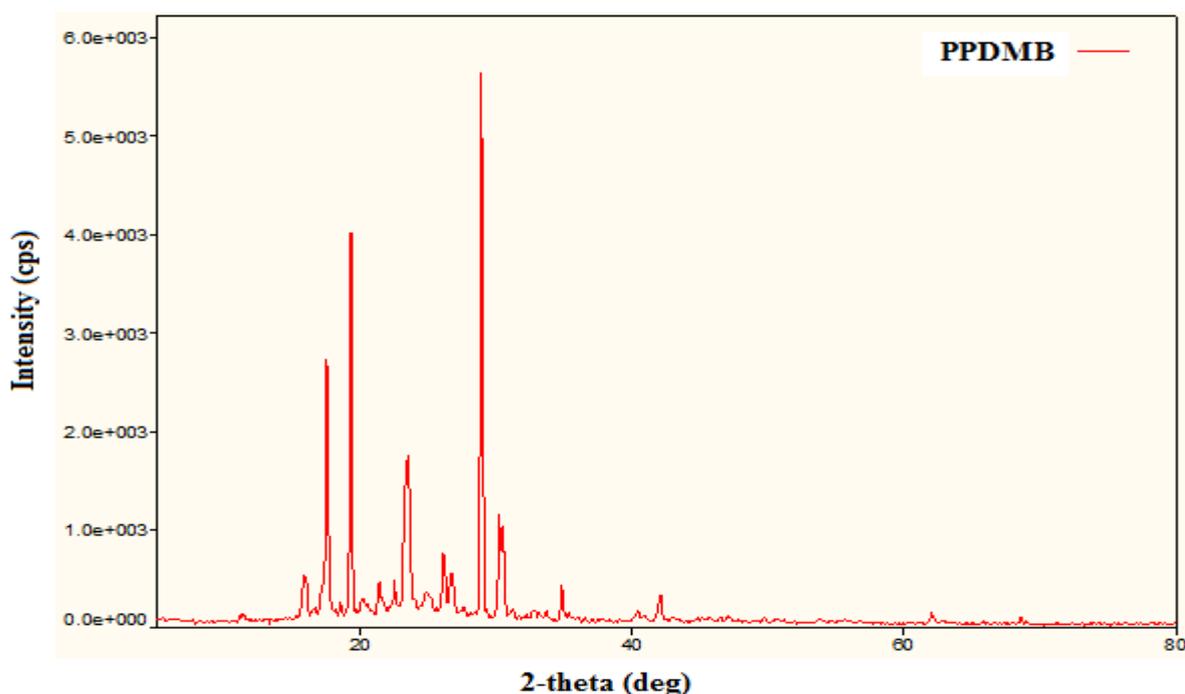


Figure IV.13: Diffractogramme RX de la PPDMB à température ambiante.

Figure IV.13 montre le spectre de diffraction des rayons X de PPDMB. Les pics de PPDMB ont confirmé le comportement semi-cristallin et les pics à $2\theta = 20^\circ$ et 30° d'espacement des valeurs ont été associés à l'espacement interplanaire de PPDMB. Les mêmes résultats sont rapportés [22] [23].

IV.4.5 Analyse par Voltamètre cyclique

Potentiel de réduction oxydation de nos synthétisé PPDMB a été déterminé par voltamètre cyclique. Ces potentiels ont servi à estimer l'énergie HOMO et LUMO du copolymère à partir des courbes CV que nous illustrons sur la **Figure IV.13**.

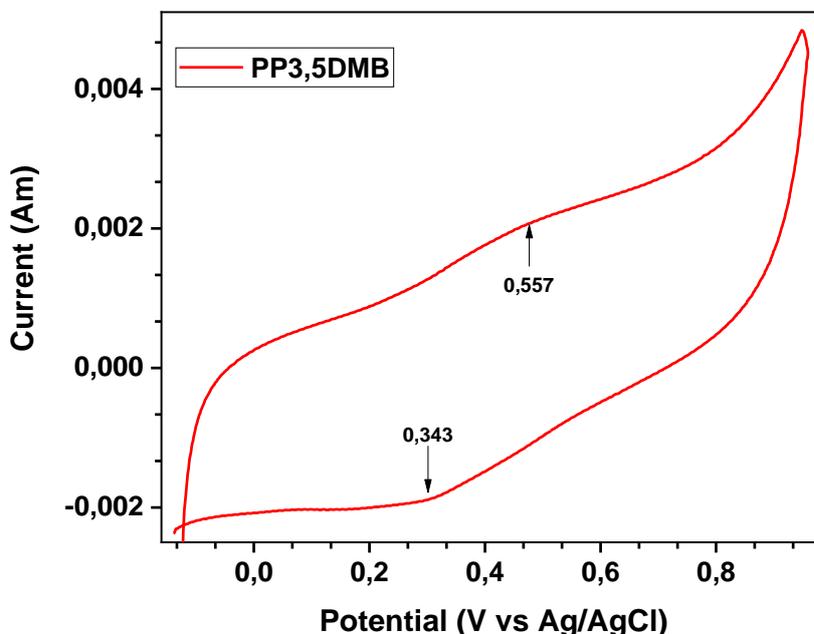


Figure IV.13: Spectre de La voltamétrie cyclique du PPDMB

Les potentiels d'oxydation (E_{Ox}) et de réduction (E_{Red}) permettent ensuite d'obtenir les valeurs de l'HOMO et du LUMO grâce aux formules suivantes [24-27] :

$$HOMO = E_H + E_{ref} + E_{Ox} = 4.4 + E_{Ox}$$

$$LUMO = E_H + E_{ref} + E_{Red} = 4.4 + E_{Red}$$

E_H = potentiel de l'électrode d'hydrogène

E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

Dont: $E_{HOMO} = -e(E_p + 4.4)$ et $E_{LUMO} = -e(E_n + 4.4)$ $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$,

ce qui donne : $E_g \text{ PPDMB} = -(4.4 + 0.343) - (-(4.4 + 0.557)) = 0.214 \text{ eV}$

IV.4.6 Calcul d'énergie du gap:

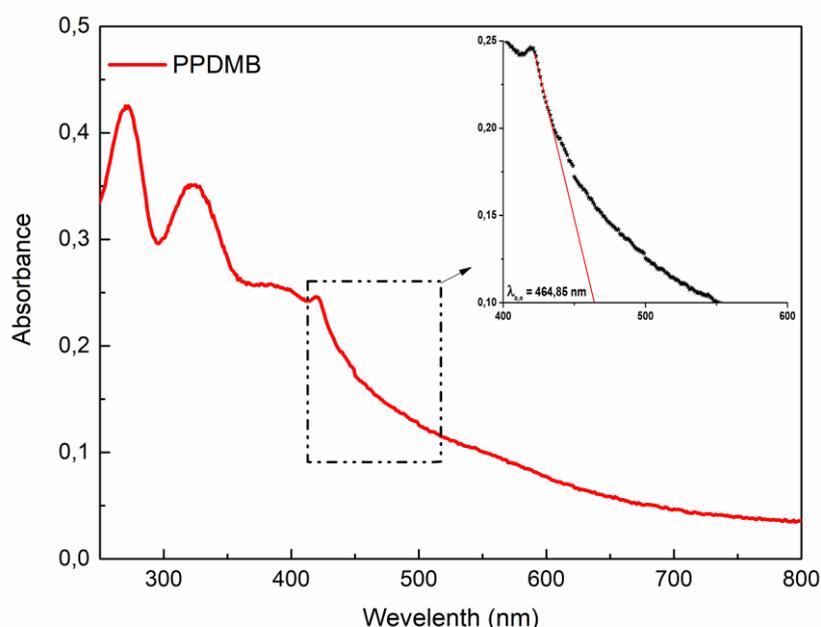


Figure IV.14 : Spectre d'adsorption en UV du PPDMB.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPDMB à température ambiante présentée dans la **Figure IV.14** peut être estimée selon l'équation :

$$Eg = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{a.e}} = \frac{1240}{\lambda_{a.e}(nm)}$$

est de l'ordre de 2.67 eV ; $\lambda = 464\text{nm}$. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semiconducteur.

IV.5 L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement

Pour l'étude cinétique de cette copolymérisation on a varié à chaque fois un des paramètres cinétique et on fixe les autres pour savoir leurs influences sur le rendement des réactions du copolymère obtenu.

IV.5.1 Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement

Pour bien contrôler l'influence de la quantité du Mag-H⁺ sur le rendement de la copolymérisation, nous avons effectué une série d'expériences en solution (CHCl₃), à température ambiante, pendant 24 heures, en maintenant le rapport molaire de (50/50) et en faisant varier les quantités de la Maghnite-H⁺. Les polymères obtenus sont purifiés. Pour cela, nous avons dissout les produits obtenus dans le chloroforme (CHCl₃), filtré les solutions pour

éliminer la Maghnite- H^+ , finalement le polymère est alors précipité par lavage plusieurs fois avec le méthanol, donc le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire. Les résultats obtenus sont illustrés sur le (Tableau 3).

Tableau 3: Rendement en fonction de la quantité de Maghnite- H^+ sur la réaction de synthèse de poly(pyrrole-co-3,5-diméthoxybenzaldéhyde).

Expérience	Quantité du Catalyseur (%)	Temps (h)	Rendement (%)
PPDMB 1	5	24	50,04
PPDMB 2	10	24	73,66
PPDMB 3	15	24	75,35
PPDMB 4	20	24	80,45

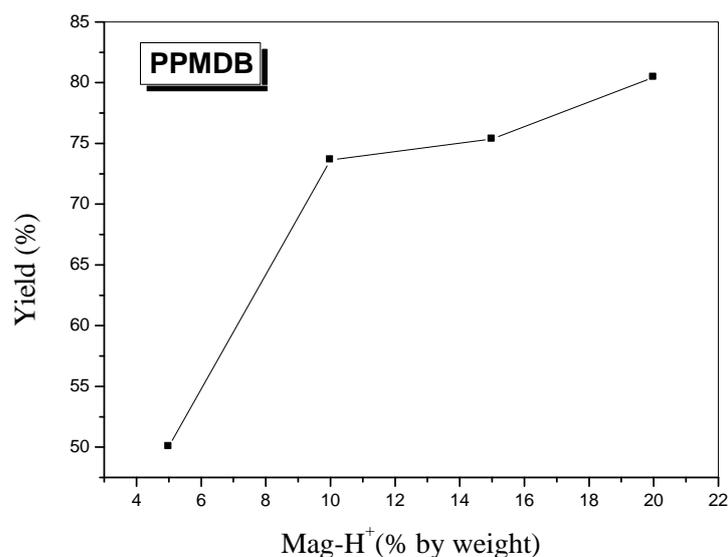


Figure IV.15:Rendement massique de synthèse de poly (pyrrole-co-3,5-méthoxybenzaldéhyde).

On remarque que l'évolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur à concentration en monomère constante, jusqu' atteindre une valeur de 80,45%rendement maximal est obtenu à 20% de Mag- H^+ . Ce phénomène peut être attribué aux sites actifs disponibles dans le catalyseur qui sont responsables de l'initiation et de l'accélération de la réaction de polymérisation, une quantité maximale du catalyseur.

Ceci s'explique par le nombre de centre actif qui augmente avec la quantité de catalyseur qui est relié à la surface de réaction mise en jeu donc aura beaucoup plus de chaînes et le rendement augmentera donc il y'a plus de possibilités de contact avec les monomères.

IV.5.2 Effet du temps sur le rendement

L'évolution de la copolymérisation a été suivie par de la variation du rendement en fonction du temps a été réalisée à température ambiante (température de laboratoire) et en solution CHCl₃, le rapport entre les monomères (pyrrole /3,5-méthoxybenzaldéhyde) est de [50/50] , avec une quantité massique de Maghnite-H⁺ [10%] et en faisant varier le temps de la réaction. Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau4** :

Tableau 4 : Effet du temps sur le rendement massique de polymérisation de PPDMB.

Expérience	Temps(h)	Rendement %
PPDMB 01	3	58,13
PPDMB 02	6	68,90
PPDMB 03	12	70,18
PPDMB 04	18	73,06
PPDMB 05	24	73,66

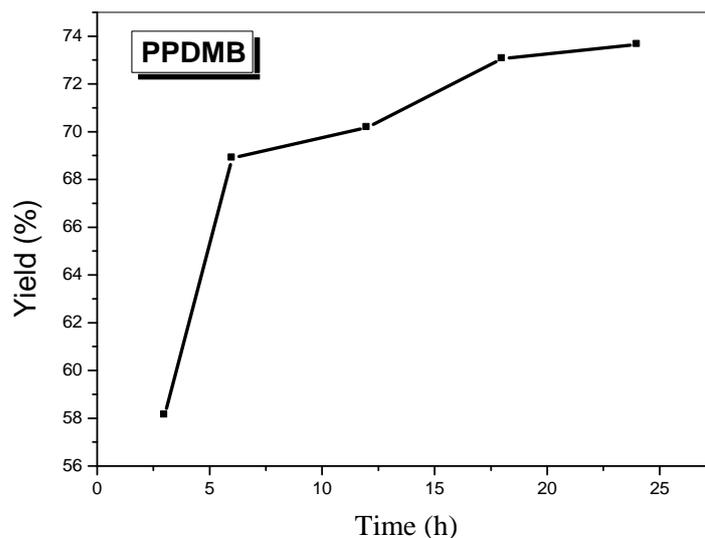


Figure IV.16: Effet de temps sur le rendement massique de la synthèse de poly (pyrroleco-3,5-méthoxybenzaldéhyde).

Les résultats obtenus montrent que le rendement de la polymérisation varie en fonction du temps,. D'après la **Figure IV.16** le rendement augmente progressivement avec l'augmentation de temps, car au bout de 3 heures, on a obtenu 58.13% de copolymère, alors que pour 24 heures de réaction, on a obtenu un rendement maximal de 73.66%, qui veut dire que on a une proportionnalité entre le temps de réaction et le rendement.

IV.5.3 Influence de la température sur le rendement de la polymérisation :

Afin de déterminer l'effet du température sur le rendement de la réaction on a varié le paramètre température en maintenant les autres inchangés, nous avons réalisés des polymérisations catalysées par 20% de la Maghnite-H⁺ avec mélange équimolaire des monomères, pour une série de température 20, 40 et 60°C. Les valeurs du rendement massique en fonction de la température sont portées dans le **tableau5**.

Tableau5: Effet de la température sur le rendement massique de polymérisation de PPDMB.

Température (°C)	20	40	60
Rendement(%)	80.45	75.06	67.78

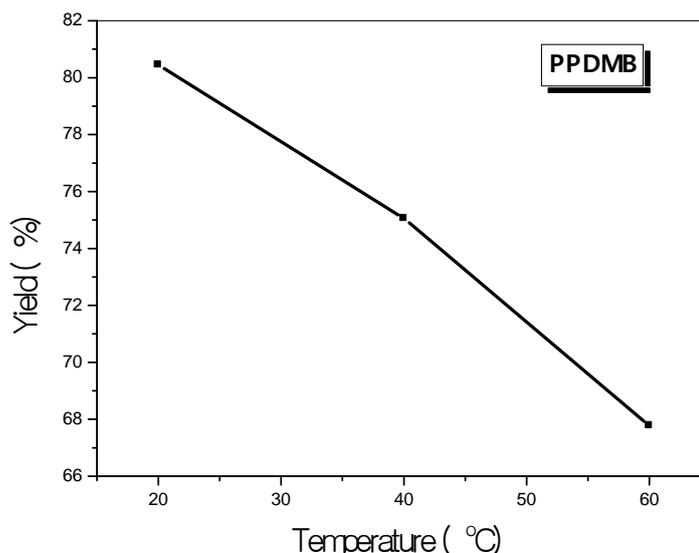


Figure IV.17: Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPDMB.

Selon l'allure de la courbe, on observe l'influence de la température sur le rendement de la polymérisation, il atteint une valeur maximale pour une température de 20 °C puis diminue pour une température égale à 60°C. Cela peut être expliqué par la technique de purification employée qui a permis de précipiter les chaînes polymères de grande masse et éliminer les oligomères d'une part et d'autre part, les températures élevées favorisent la formation des macrocycles qui ne sont pas récupérables par cette technique.

IV.5.4 L'effet du solvant :

L'étude de la variation du rendement en fonction des solvants a été réalisée à température ambiante, le rapport entre les monomères (pyrrole/3,5diméthoxybenzaldéhyde) est de (50/50), pendant 24 heures et 20% Maghnite-H⁺.

Tableau 6 : Variation du rendement de la polymérisation de PPDMB en fonction du solvant.

Solvants	chloroforme	dichlorométhane	Acétone
Constante diélectrique à 25°C	4.81	8.93	20.7
Rendement(%)	80.45	84.55	90.75

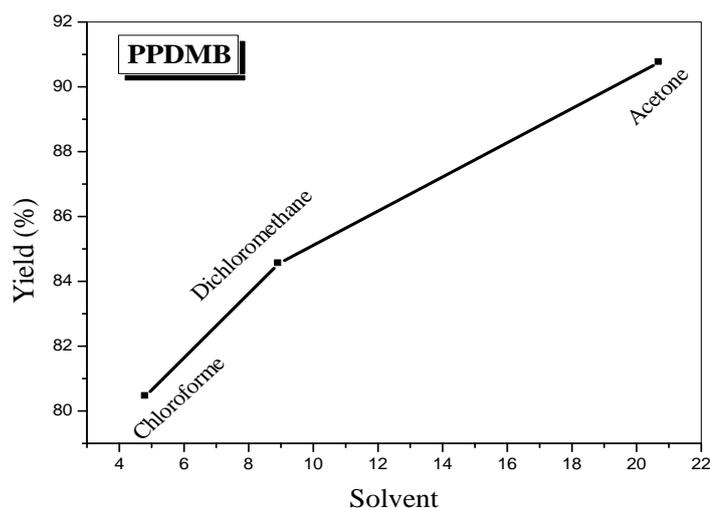


Figure IV.18: Effets des solvants sur le rendement de la synthèse du PPDMB.

Comme le montre la **Figure IV.18**, on peut constater que pour cette série de solvants choisis, le rendement est proportionnel aux constantes diélectriques. Le rendement maximum 90.75% est obtenu quand on utilise l'acétone comme solvant.

IV.5.5L'effet du rapport entre les deux monomères ([PY] / [3,5-DMB]) :

Nous avons également étudié l'influence du rapport PY/3.5-MB en solution sur la polymérisation. Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la quantité de pyrrole et de 3,5-diméthoxybenzaldéhyde PY/3.5-MB (le rapport monomère/monomère [PY] / [3,5-DMB]) et nous avons observé son effet sur le rendement, en fixant les autres paramètres de synthèse: la durée de la réaction (24h), la température ambiante et la quantité de la Maghnite-H⁺ (de 20%).

Tableau 7: Effet du rapport PY/ 3,5-DMB sur le rendement de la polymérisation.

PY / 3,5-DMB %	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendement %	44.97	74.83	80.45	72.75	39.76

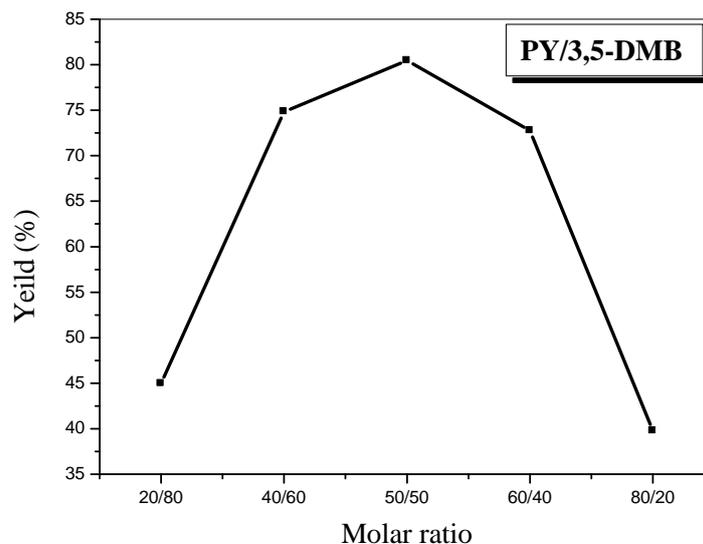


Figure IV.19:Rendement en fonction du rapport molaire.

D'après le **Tableau 7** et **Figure IV.19**, nous constatant bien l'évolution de rendement de la copolymérisation en fonction du rapport molaire, il atteint un maximum de 80.45% pour PPDMB, pour un rapport molaire 50/50, au de la de cette valeur le rendement subit une diminution. Cela peut être expliquer par le fait que c'est une polycondensation de type 1:1 c'est à dire mole à mole.

IV.5.6 Test de solubilité

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les polymères obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8: Test de solubilité dans différents solvant.(+) : soluble ; (-) : insoluble

Solvant	Polymères (PPDMB)
Acétone	+
Ethylacetate	+
Chloroforme	+
dichlorométhane	+
Ethanol	-
Méthanol	-
Eau	-

IV.6 Conclusion :

Au cours cette étude nous avons montré que :

- Les copolymères ont été synthétisé avec succès dans des conditions douces (température et pression).
- Le rendement de copolymère obtenu dépend des paramètres cinétiques : quantité de catalyseur maghnit-H+, temps, température, solvant, rapport molaire.
- Les conditions optimales de la réaction d'estérification sont : 20% de Maghnite-H+, un rapport molaire de pyrrole et 3,5-diméthoxybenzaldéhyde ([PY] / [3,5-DMB]) de 50/50, l'acétone comme solvant 24 h de temps et une température égale à 20°C.
- Le copolymère synthétisé est soluble dans la plus part des solvants organique.
- L'analyse par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Visible) , la spectroscopie infrarouge(IR), RMN-H⁺ à permit l'identification de la structure du copolymère obtenu.
- L'analyse par DRX indique que notre produit est un copolymère semicristallin.
- L'analyse optique par UV-visible montre que le PPDMB est un semi-conducteur organique d'un gap d'énergie de 2.85 eV.

IV.7 Références Bibliographiques :

- [1] L. Souli. Chimie de polymère, « polymérisation cationique par ouverture de cycle du Méthacrylate de Glycidyle, Synthèse de Macromonomère et du Poly(HMBCcoAM). Etude de l'efficacité Inhibitrice du(HMBCcoAM) vis-à-vis de la Corrosion ». (24 juin 2013).
- [2] H. Addadi, A. Kenada. Chimie des matériaux organique {Polymérisation cationique du THF catalysée par la magnite-H⁺}. (02/06/2016)
- [3] F. Chiha. Option , Génie chimique. « Etude théorique de la polymérisation de monomère de réactivité inférieure à l'unité : Système (ra=0,22) et Acide méthacrylatique (rb=0,64) ». (2016).
- [4] Spectral data base for organic compounds SDBS Site Web.
- [5] A. Belbachir; "Thèse de Doctorat", Université d'Oran, (2012).
- [6] I. Tiffour, A. Dehbi, A.I. Mourad, et al, Synthesis and characterization of a new organic semiconductor material. Mater Chem Phys, 178: 49–56, (2016).
- [7] I. Tiffour, S. Bassaid, A. Dehbi, et al Realization and characterization of a new organic thin film semiconductor. Surf Rev Lett; 26(1): 1850127(1–6), (2019).
- [8] N. Colaneri, M. Kobayashi, A.J. Heeger, Electrochemical and opto-electrochemical properties of poly (isothianaphthene). Synthetic Metals 14: 45-52, (1986).
- [9] A. Dehbi, A. H. I. Mourad, Durability of mono-layer versus trilayers LDPE films used as greenhouse cover: Comparative study. Arab J Chem, 9: S282-S289, (2016).
- [10] K. Djakhdane, A. Dehbi, A. H. I. Mourad, et al, The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof. MacromolEng, 45(8): 346-352, (2016).
- [11] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. Lorenzo, et al, Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. Mater Des, 111: 279-290, (2016).
- [12] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. L. Lorenzo, et al, Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering films during their service life. Polym Test, 66: 146-154, (2018).
- [13] R.M. Silverstein, G.C. Bassier , T.C. Morrill, Spectrometric identification of organic compounds. Chichester: Wiley, pp. x þ 419, (1991).

- [14] H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, et al, Synthesis and characterization of poly(2,5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) semiconductor copolymer. *J Semiconduct*; 39(10): 102001(1–7), (2018).
- [15] W. C. Chen, S. A. Jenekhe, Small-bandgap conducting polymers based on conjugated poly (heteroarylenemethines). 1. Precursor poly (heteroarylenemethylenes). *Macromolecules*, 28:454-464, (1995).
- [16] A. H. I. Mourad, R. O. Akkad, Soliman A A, et al, Characterization of thermally treated and untreated polyethylene-polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques. *Plastics, Rubber and Composites. MacromolEng*, 38: 265-278, (2009).
- [17] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, Lorenzo V, et al, Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. *Mater Des*, 111: 279-290, (2016).
- [18] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. L. Lorenzo, et al, Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering films during their service life. *Polym Test*, 66: 146-154, (2018).
- [19] B. Dahoa, C. Fontanesi, M. Messori, A. Dehbi, A. Belfedal, Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂, *Semiconductors*, 53, No. 12: 1656–1664, (2019).
- [20] A. Rahmani, A. Harrane, M. Belbachir, 1H-NMR spectra of conductive, anticorrosive and soluble polyaniline exchanged by an eco-catalyst layered (Maghnite-H⁺), *World J Chem*, 8:20-26, (2013).
- [21] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, poly(pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) (PPNC), a new copolymer for solarcells applications. *Polymers and Polymer Composites* , 28:1–8, (2019).
- [22] V. Janaki, K. Shanthi, S. Kamala-Kannan, Polypyrrole—a conducting nanopolymer for the treatment of simulated textile effluent. *J Environ Biotechnol* 1: 45–51, (2015).
- [23] V. Rajeswari, V. Janaki, K. Shanthi, S. Kamala-Kannan, Adsorption and subsequent detoxification of hexavalent chromium in aqueous solution using polypyrrole-bacterial extracellular polysaccharide nanocomposite. *Environ Prog Sustain Energy* 35: 1293– 1297, (2016).

[24] S. Chandrsekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, Liquid crystals of disc-like molecules. *Pramana*, 7: 471-480, (1977).

[25] S. Janietz, D.D.C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Ibasekaran, E.P. Woo, Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). *Appl. PhysLett*, 73(17): 2453-24-55, (1998).

[26] A. Remil, Y. Mouchaal, A. Bendoukha Reguig, A L. Toumi, H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, A. khelil, Synthèse of new nitro benzylidene derivatives and ptrrole-based copolymers for dye-sensitized solar cells: effect of substituent on opto-electrical properties of dip-coated thin films. *Surface Review and Letters*, 1850116 :1-9, (2017).

[27] L. K. Mukhamed, V. K. Dmitry, Y. F. Ying, Y. X. Zhi, H. G. Yan, S. K. Vitaly, R. K. Alexei, Thienopyrazine or dithiadiazatrindene containing low band gap conjugated polymers for polymer solar cells *Chinese J PolymSci*, 32, 844-853, (2014).

Chapitre V

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-2,4-diMéthylBenzaldéhyde) PPDMEB

V.1 Introduction

V.2 Préparation du copolymère

V.3 Caractérisation des produits

V.4 L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement

V.5 Conclusion

V.6. Référence Bibliographiques

Synthèse et Caractérisation du poly (Pyrrole-co-2,4-diMéthylBenzaldéhyde) PPDMEB**V.1 Introduction :**

La réaction de copolymérisation permet d'élargir le domaine d'application [1], C'est une méthode de choix pour l'obtention de matériaux à propriétés spécifique. En effet la polymérisation simultanée de deux monomères différents permet d'obtenir un produit (le copolymère) présentant un compromis ajustable selon la composition de copolymère, entre les propriétés des homopolymères de chacun des monomères. [2]

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la polymérisation des dérivés benzaldéhydes avec le pyrrole (hétérocycliques à cinq chaînons) [3]. Notre objectif dans ce chapitre consiste à la synthèse d'un copolymère PPDMEB catalysée par la Maghnite-H⁺.et sa caractérisation par les méthodes spectroscopiques (IR, UV, RMN ¹H), les propriétés optiques et électriques.

Pour l'étude cinétique de cette copolymérisation on a varié à chaque fois un des paramètre suivant : quantité de catalyseur, temps, température, solvant et rapport entre les deux monomères (pyrrole / 2,4-diméthylbenzaldéhyde).

V.2 Préparation du copolymère**V.2.1 Description des expériences**

En utilisant la Maghnite-H⁺ comme catalyseur séchée auparavant pendant 24 heures dans l'étuve à 105°C, le 2,4-Diméthylbenzaldéhyde et le pyrrole comme monomères, nous avons préparé le copolymère poly (pyrrole-co-2,4-diméthylbenzaldéhyde) PPDMEB par une polycondensation, en solution (CHCl₃) à température de la salle, selon les schémas réactionnelles suivants :

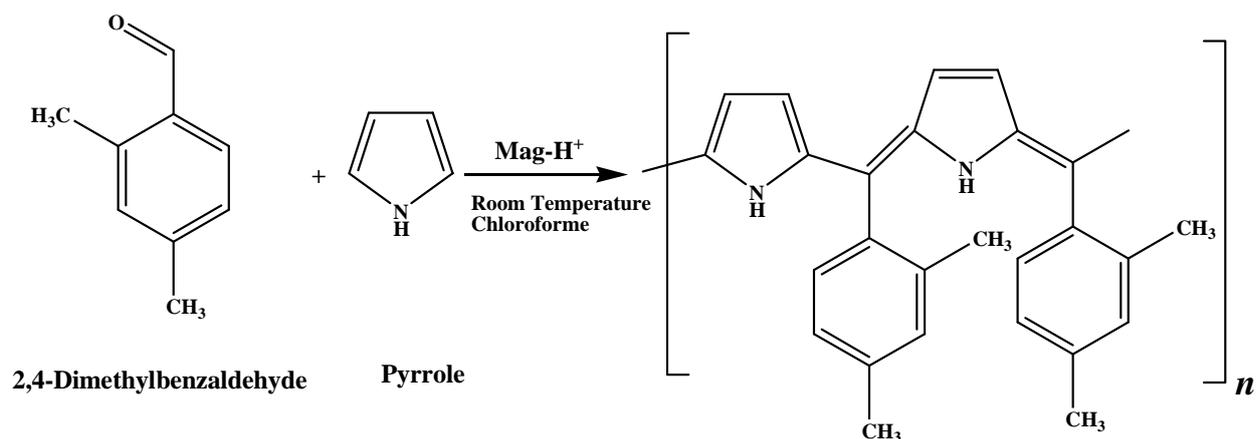


Figure V.1 : Réaction de polycondensation de pyrrole avec le 2,4-Diméthylbenzaldéhyde catalysée par la Maghnite-H+.

Les conditions expérimentales sont résumées dans le (Tableau 01):

Tableau (01): Conditions expérimentales de la polymérisation du 2,4diméthylbenzaldéhyde avec le pyrrole catalysé par la Maghnite-H⁺ en solution.

Masse du monomère (g)	Masse du pyrrole (g)	Quantité catalyseur (%)	Temps (h)	Rendement (%)	Solvant
0.3237	0.1618	20	24	82.09	CHCl ₃

La polymérisation en solution est réalisée en [24h] présente le plus haut rendement [82.09%].

V.2.2 Mode opératoire

La synthèse du poly (pyrrole-co-2 ,4-diméthylbenzaldéhyde) a été faite en solution selon les étapes suivantes :

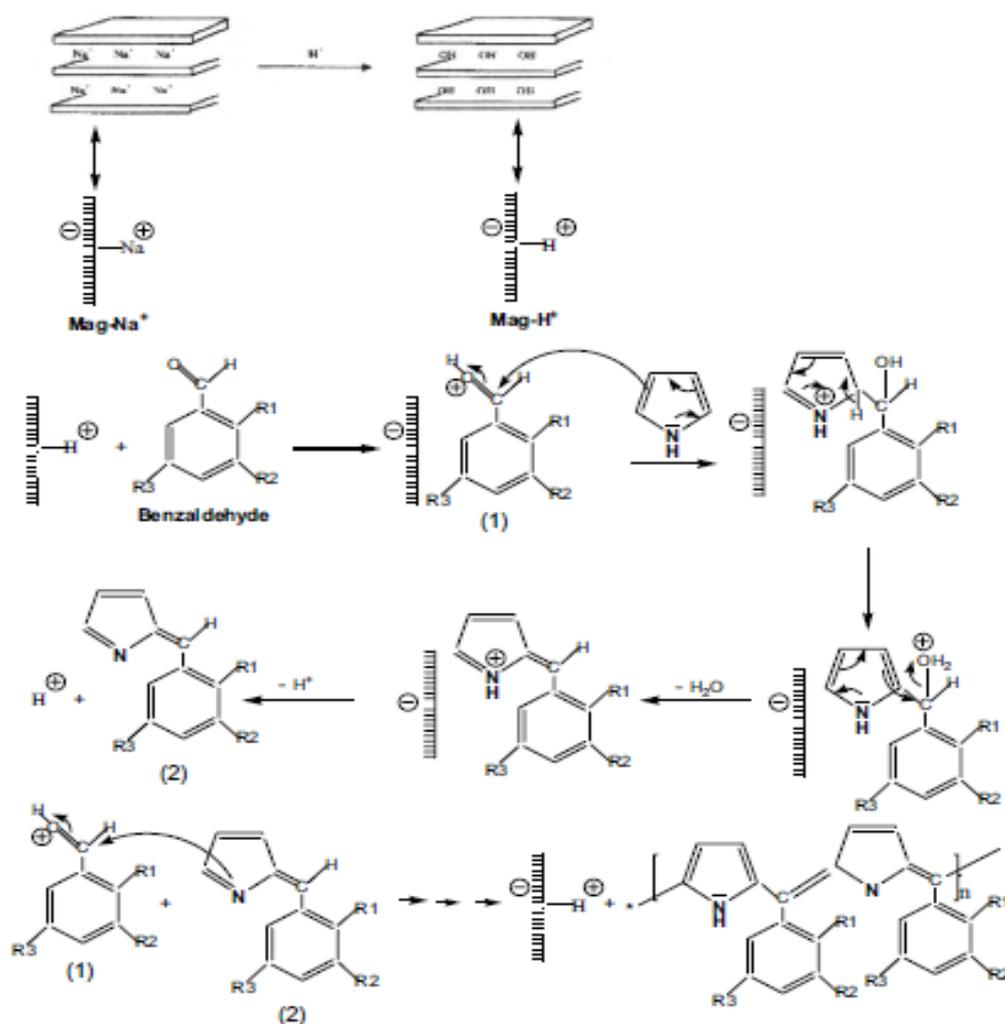
Dans un ballon contient un volume de chloroforme on mélange une quantité identique de pyrrole, 2,4-diméthylbenzaldéhyde et une quantité de maghnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans bain glacé (cristalliseur) est laissé sous agitation pendant une durée de temps(30 min), ensuite laissé le milieu réactionnel sous agitation pendant 24 heures.

En suite de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la magnite- H^+ . On récupère notre solvant par l'évaporateur rotatif avec une $T=50^{\circ}C$ et $P=475^{\circ}mbar$. La solution récupéré est finalement le polymère est alors précipité par lavage plusieurs fois avec le méthanol.



Figure V.2 :Le polymère PPDMEB obtenu est sous forme d'une poudre noire.

V.3.2 Mécanisme réactionnel :

Figure V.3 : Mécanisme réactionnel de polymérisation du PPDMEB (R_1 : CH_3 , R_2 : H et R_3 : CH_3).

V.3 Caractérisation des produits

Les produits obtenus ont été caractérisés par RMN- ^1H , spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis), DRX, Voltamètre cyclique.

V.3.1 Analyse par spectroscopie UV-visible

V.3.1.1 Interprétation du spectre UV du pyrrole :

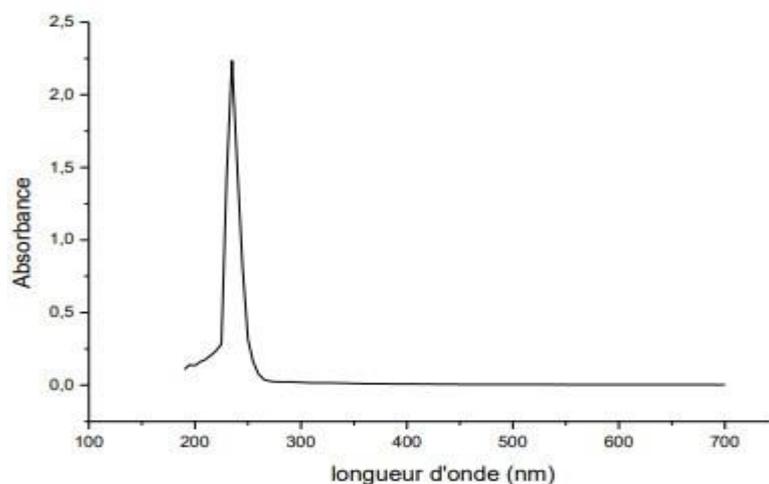


Figure IV.4 :UV spectre d'adsorption de pyrrole. [4]

L'analyse par (UV) du pyrrole dans CH_2Cl_2 montre :

L'apparition d'une seule bande à $\lambda_{\text{max}} = 235 \text{ nm}$ correspond au chromophore $\text{C}=\text{C}$ (transition $\pi - \pi^*$).

V.3.1.2 Interprétation du spectre UV du 2,4-méthylbenzaldéhyde :

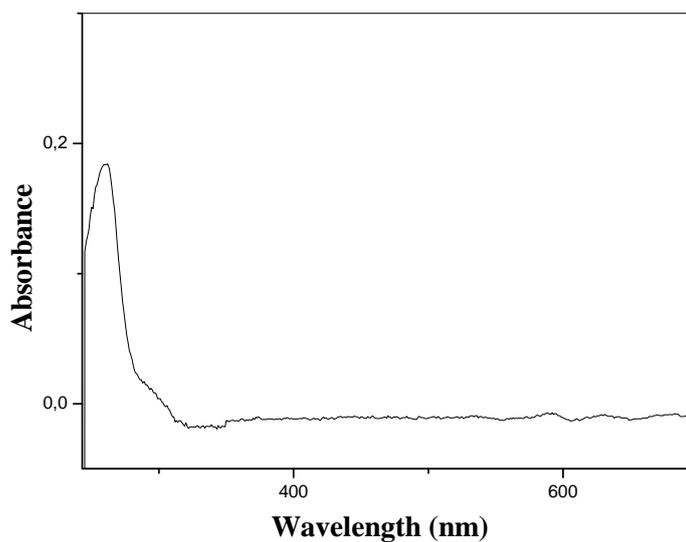


Figure V.5 : Spectre d'adsorption en UV du 2,4-diméthylbenzaldéhyde.

L'analyse par (UV) du 3,5-diméthylbenzaldéhyde dans le CHCl_3 Montre l'apparition de :

- Une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}}=261\text{nm}$ qui correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de aromatique cyclique.

V.3.1.3 Interprétation du spectre UV du PPDMEB

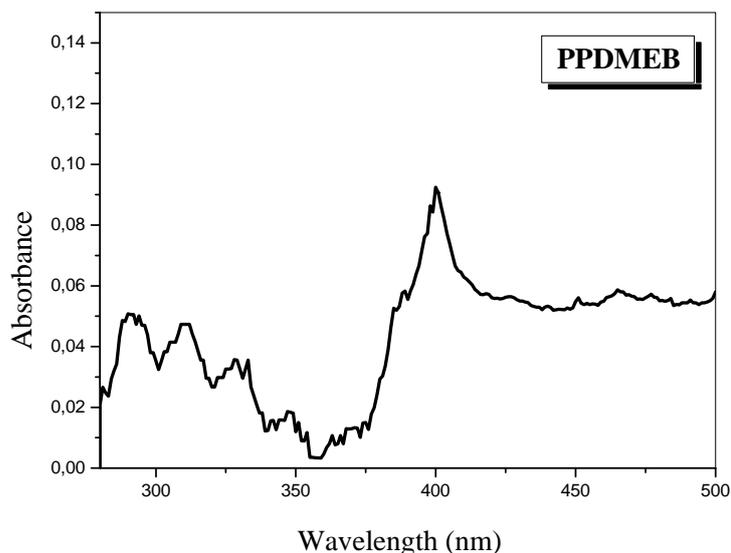


Figure V.6: Spectre d'adsorption en UV-visible du PPDMEB.

Le spectre d'adsorption UV du poly (pyrrole-co-2,4-diméthylbenzaldéhyde) dans le CHCl_3 (**Figure V.6**) montre l'apparition de :

- 1ère bande d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 289.92\text{ nm}$ correspondant au cycle de pyrrole
- 2èmes bandes d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 310.33\text{ nm}$ correspondant au cycle de benzène
- 3èmes bandes d'absorption située à $\lambda_{\text{max}} = 400.34\text{ nm}$ correspondant à Transition $\pi-\pi^*$ de la bande gap. Les résultats obtenus sont en bon accord avec celles trouvés par Zhang Z.G. et al et autre. [5-10]

V.3.2 Analyse par spectroscopie Infrarouge (IR)

V.3.2.1 Interprétation du spectre IR du pyrrole

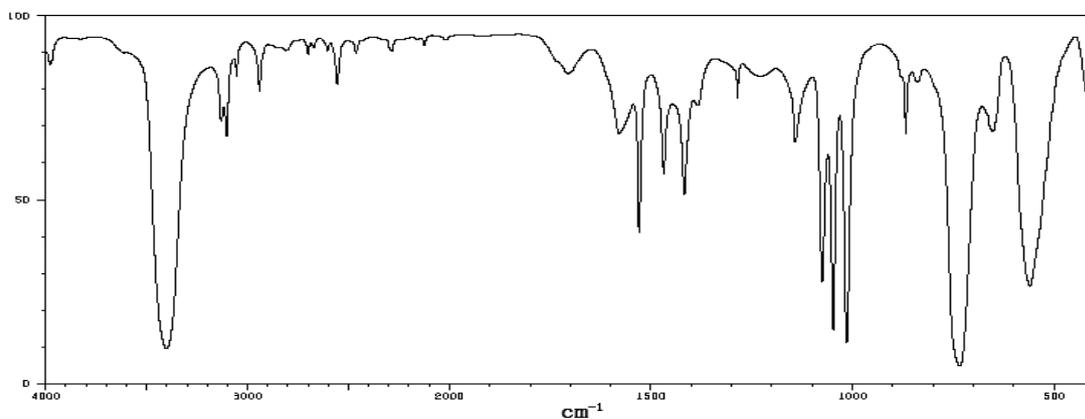


Figure V.7:spectre IR du pyrrole dans le Kbr.[4]

Le spectre IR du pyrrole (**Figure V.7**), montre l'existence de :

- Une bande intense à 3401 cm^{-1} de la liaison N-H.
- Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C située à 1530 cm^{-1} .
- Une bande à 1143 cm^{-1} vibration de valence de la liaison C-C.
- Une bande moins intense à 1076 cm^{-1} de la liaison C-N.
- Une bande à 1015 cm^{-1} de vibration de valence de la liaison C-H en position ortho.
- Une bande à 1048 cm^{-1} vibration de valence de la liaison C-H en position méta.
- Une bande intense à 735 cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-H.

V 3.2.2 Interprétation du spectre IR du 2,4-Diméthylbenzaldéhyde

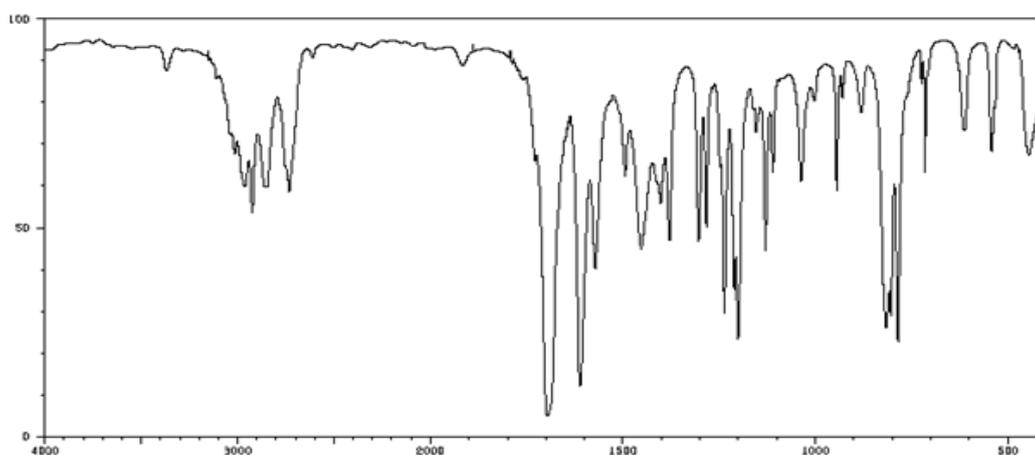


Figure V.8 : spectre IR du 2,4-diméthylbenzaldéhyde[4].

Le spectre IR du 2,4-diméthylbenzaldéhyde (**Figure V.8**), montre l'existence de:

- .Une bande de vibration de valence de la liaison C-H d'une fonction aldéhyde situé à 2963 cm^{-1} .
- .Une bande de forte intensité à 1696 cm^{-1} qui correspond à la fonction aldéhyde C=O.
- .Une bande de vibration de valence de la double liaison C=C aromatique situé à 1611 cm^{-1} .
- .Une bande de vibration de valence de la liaison C-C aromatique situé à 1164 cm^{-1} .

V.3.2.3 Interprétation du spectre IR du PPDMEB

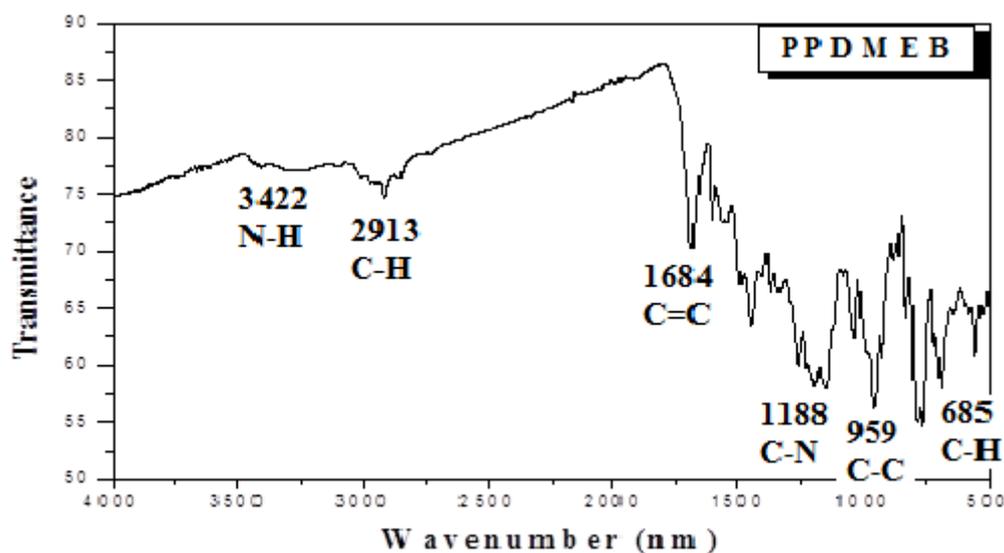


Figure V.9 : spectre IR du PPDMEB.

Le spectre IR du poly(pyrrole-co-2,4-méthylbenzaldéhyde) (**Figure V.9**), montre l'existence de :

- Une bande située à 3422 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison N-H du pyrrole.
- Une bande située à 2913 cm^{-1} qui correspond à la vibration de valence de la liaison = C-H du cycle benzénique.
- une bande de vibration de valence de la double liaison C=C du polymère situé à 1684 cm^{-1} .
- Une bande moins intense à 1188 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de valence de la liaison C-N.
- Une bande de vibration de valence de la liaison C-C situé à 959 cm^{-1} .
- Une bande intense à 685 cm^{-1} vibrations de déformation de la liaison C-H.[11-18]

V.3.3 Analyse par RMN¹H

Les divers produits obtenus ont été caractérisés par RMN-¹H dans du CDCl₃. Les spectres RMN-¹H des monomères : pyrrole (**Figure V.10**), 2,4-diméthylbenzaldehyde (**Figure V.11**) montrent les déplacements chimiques qui sont regroupés dans le (**Tableau 2**):

Tableau 2 : Les déplacements chimiques des monomères.

Monomères	Nature du proton	Déplacements chimiques (δ ppm)
Pyrrole	Singulet	H(a) = 8
	Doublet	H (b) = 6.737
	Doublet	H(c) = 6.235
2,4-diméthylbenzaldehyde	Singulet	H(a) = 10.166
	Doublet	H (b) = 7.655
	Doublet	H(c) = 7.127
	Singulet	H(d) = 7.030
	Singulet	H(e) = 2.600
	Singulet	H(f) = 2.350

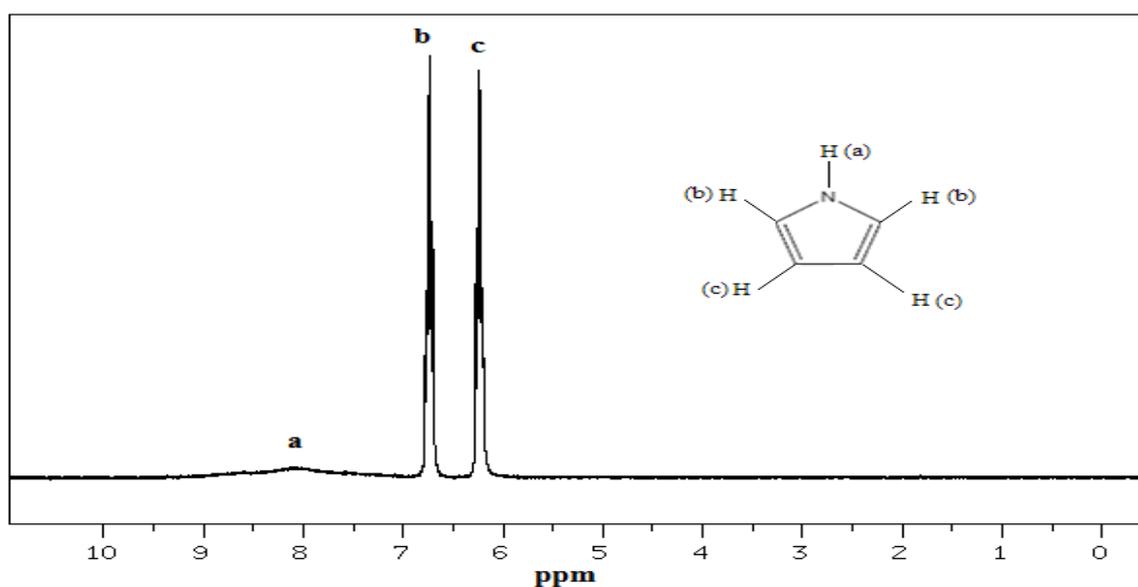


Figure V.10 : Spectre RMN-¹H du pyrrole dans CDCl₃[4].

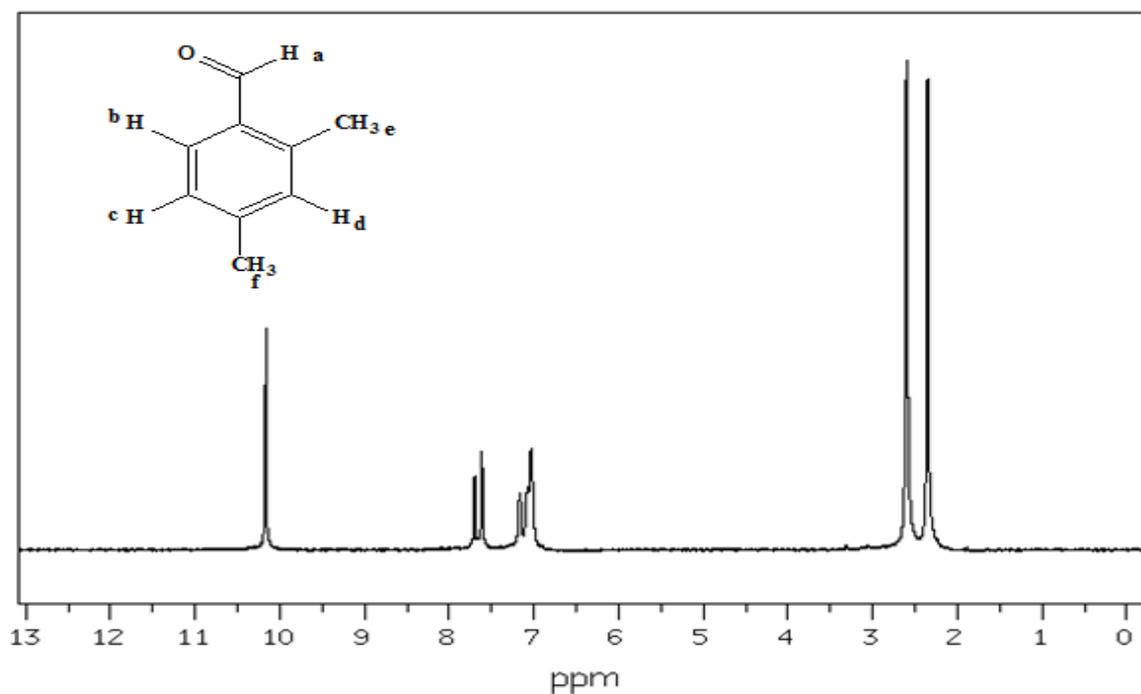


Figure V.11 : Spectre RMN ^1H du 2,4-diméthylbenzaldehyde dans CDCl_3 [4].

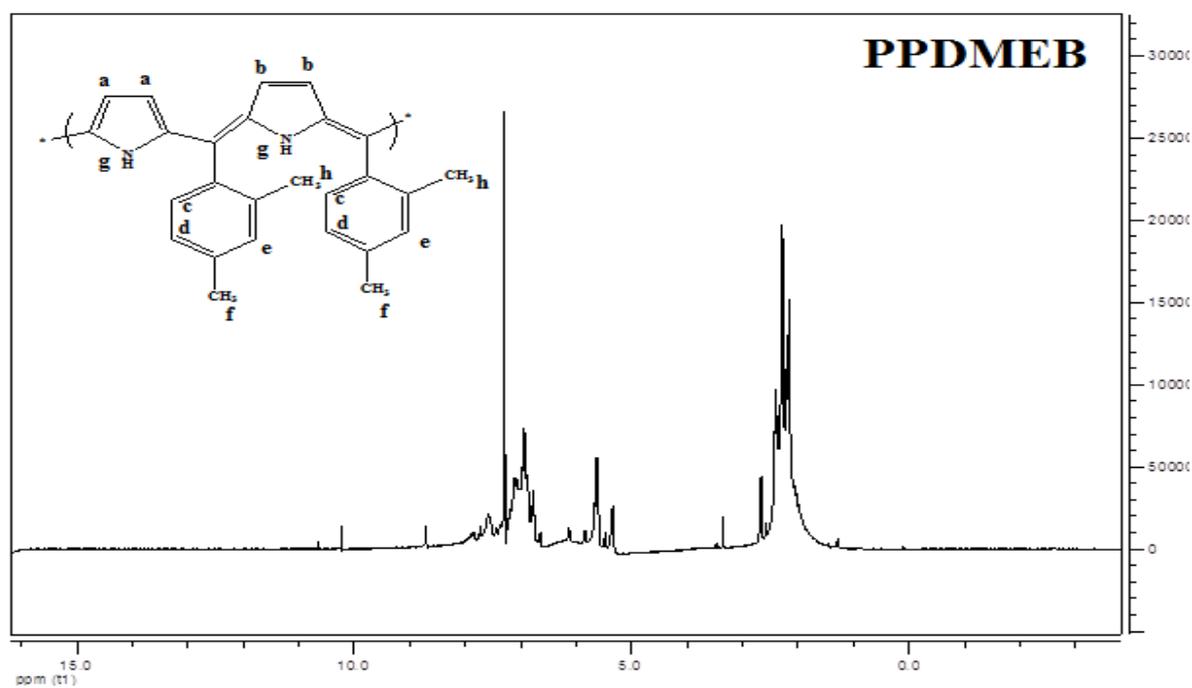


Figure V.12 : Spectre RMN ^1H PPDMEB dans le CDCl_3

Le spectre RMN- ^1H de ce polymère (**Figure V.12**) montre les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 5.662$ ppm correspond au proton $-\text{CH}(\text{a})$ du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 5.692$ ppm correspond au proton $-\text{CH}(\text{b})$ du pyrrole présent dans le polymère.
- $\delta = 7.57$ ppm correspond au proton $\text{NH}(\text{g})$ du pyrrole présent dans le polymère.

Pour le groupement 2,4-diméthylbenzaldéhyde, nous constatons les déplacements chimiques suivants :

- $\delta = 7.10$ ppm correspond au proton $-\text{CH}(\text{e})$
- $\delta = 7.20$ ppm correspond au proton $-\text{CH}(\text{d})$
- $\delta = 7.30$ ppm correspond au proton $-\text{CH}(\text{c})$
- $\delta = 2.55$ ppm correspond au proton $-\text{CH}_3(\text{f})$
- $\delta = 3.00$ ppm correspond au proton $-\text{CH}_3(\text{h})$
- L'absence du signal correspondant au proton de la fonction aldéhyde situé à 10.166 ppm confirme la disparition de celle-ci.
- Le pic à 7,28 ppm représente le déplacement chimique du solvant utilisé Le CDCl_3 est marqué d'un **x**. Nos résultats sont en bon accord avec la littérature.[19-21]

V.3.4 La diffraction des rayons X(DRX) :

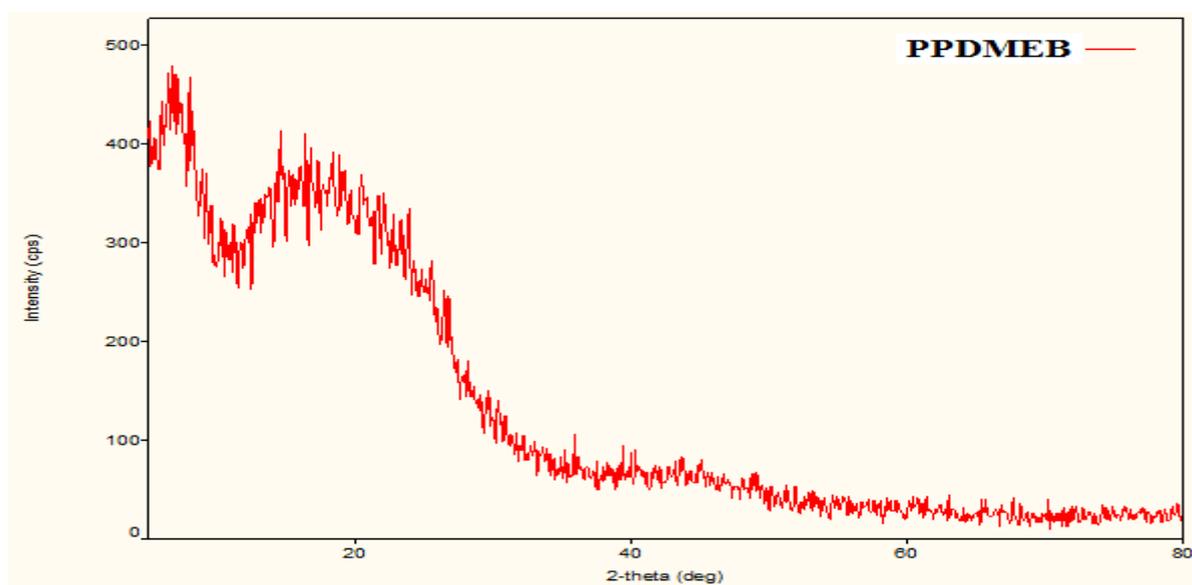


Figure V.13: Diffractogramme RX de la PPDMEB à température ambiante.

Figure V.13 montre le spectre de diffraction des rayons X de PPDMEB. L'absence de pic de cristallinité indique la structure amorphe du copolymère étudié. Les mêmes résultats sont rapportés .[22] [23]

V3.5 Analyse par Voltamètre cyclique

Potentiel de réduction oxydation de nos synthétisé PPDMEB a été déterminé par voltamètre cyclique. Ces potentiels ont servi à estimer l'énergie HOMO et LUMO du copolymère à partir des courbes CV que nous illustrons sur la **Figure V.14**.

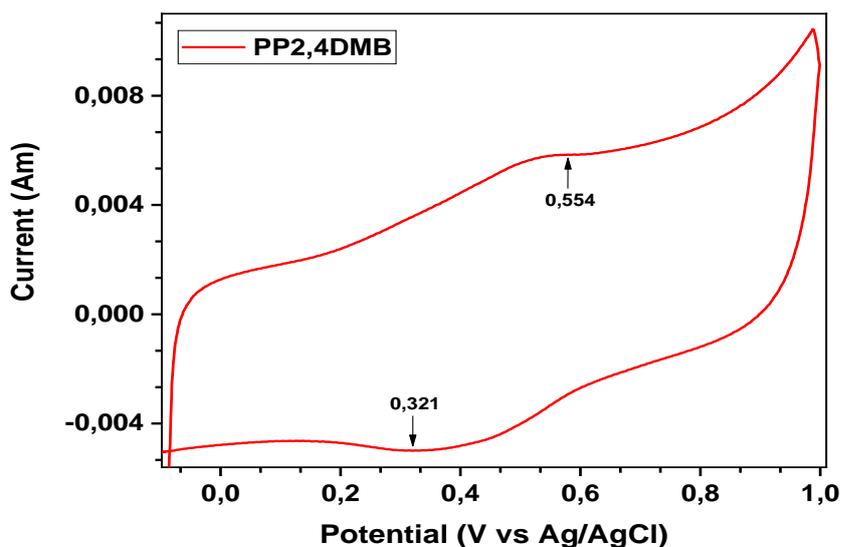


Figure V.14: Spectre de La voltamétrie cyclique du PPDMEB

Les potentiels d'oxydation (E_{Ox}) et de réduction (E_{Red}) permettent ensuite d'obtenir les valeurs de l'HOMO et du LUMO grâce aux formules suivantes [24-27] :

$$HOMO = E_H + E_{ref} + E_{Ox} = 4.4 + E_{Ox}$$

$$LUMO = E_H + E_{ref} + E_{Red} = 4.4 + E_{Red}$$

E_H = potentiel de l'électrode d'hydrogène

E_{ref} = potentiel de l'électrode de référence (Ag/AgCl)

Dont: $E_{HOMO} = -e(E_p + 4.4)$ et $E_{LUMO} = -e(E_n + 4.4)$ $E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$,

ce qui donne : $E_g \text{ PPDMB} = -(4.4 + 0.321) - (-(4.4 + 0.554)) = 0.233 \text{ eV}$

V 3.6 Calcul d'énergie du gap:

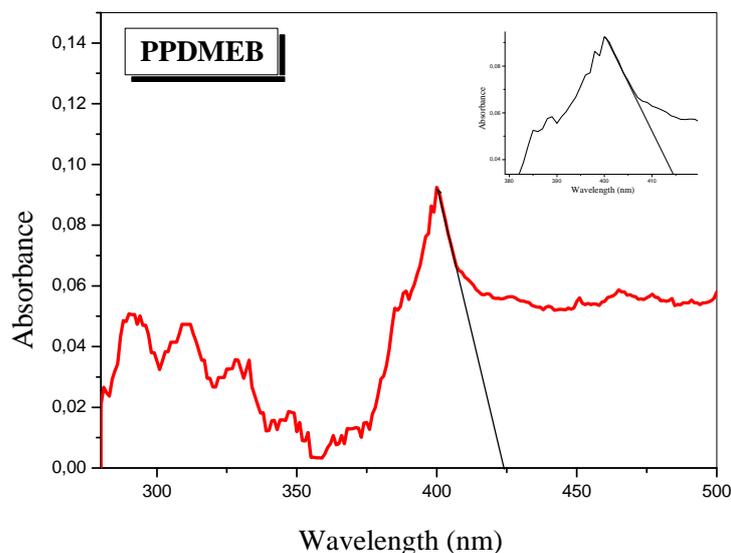


Figure V.15 : Spectre d'adsorption en UV du PPDMEB.

L'énergie du gap déterminée par extrapolation linéaire pour le PPDMEB à température ambiante présentée dans la **Figure V.15** peut être estimée selon l'équation :

$$Eg = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{a.e}} = \frac{1240}{\lambda_{a.e}(nm)}$$

est de l'ordre de 3.00eV ; $\lambda = 413\text{nm}$. Ce qui montre que ce polymère a un caractère d'un semi-conducteur.

V.4L'influence des différents paramètres de la synthèse sur le rendement

Nous avons effectué une série d'expériences pour voir l'effet de quelques paramètres cinétique sur le rendement des réactions du copolymère obtenu, on a varié à chaque fois un des paramètres cinétique et on fixe les autres

V.4.1 Effet de la quantité du catalyseur sur le rendement

L'évolution du rendement du polymère PPDMEB, à différents pourcentages en poids du catalyseur a été suivie, à température ambiante en solution dans le CHCl_3 , pendant 24 heures, en maintenant le rapport molaire de (50/50). Le rendement est calculé par simple pesé. Les polymères obtenus sont purifiés. Pour cela, nous avons dissout les produits obtenus dans le chloroforme (CHCl_3), filtré les solutions pour éliminer la Magnite- H^+ , finalement le polymère

est alors précipité par lavage plusieurs fois avec le méthanol, donc le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire. Les résultats obtenus sont illustrés sur le (Tableau 04).

Tableau 4: Rendement en fonction de la quantité de Maghnite-H⁺ sur la réaction de synthèse de poly(pyrrole-co-2,4-diméthylbenzaldéhyde).

Expérience	Quantité du Catalyseur (%)	Temps (h)	Rendement (%)
PPDMB 1	5	24	11.11
PPDMB 2	10	24	59.52
PPDMB 3	15	24	80.82
PPDMB 4	20	24	82.09

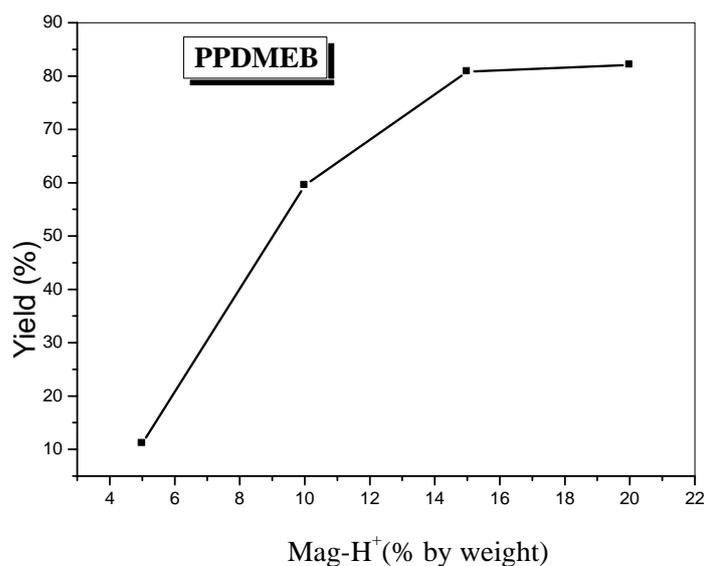


Figure V.16 :Rendement massique de synthèse de poly (pyrrole-co-2,4-méthylbenzaldéhyde).

D'après la Figure V.16 la copolymérisation est lente pour de faibles quantités de la maghnite-H⁺, puis elle devient rapide. Un rendement de 82.09 est atteint pour 20% de maghnite-H⁺.

Nous constatons que plus la quantité de catalyseur est grande plus le rendement est grand, cela est expliqué par la surface spécifique du catalyseur mis en jeu, plus cette dernière est grande plus le rendement est grand, donc il y'a plus de possibilités de contact avec les monomères.

V.4.2 Effet du temps sur le rendement

L'effet du temps de polymérisation sur le rendement du copolymère PPDMEB est illustré dans le (**Tableau 5**). Le temps de réaction de la polymérisation a été varié de 3 à 24 heures. La réaction a été réalisée à température ambiante (température de laboratoire) et en solution CHCl_3 , le rapport entre les monomères (pyrrole /2,4-méthylbenzaldéhyde) est de [50/50] , avec une quantité massique de Magnite- H^+ [10%].

Tableau 5 : Effet du temps sur le rendement massique de polymérisation de PPDMEB.

Expérience	Temps(h)	Rendement %
PPDMB 01	3	18.18
PPDMB 02	6	23,70
PPDMB 03	12	36.77
PPDMB 04	18	42.73
PPDMB	24	59.52

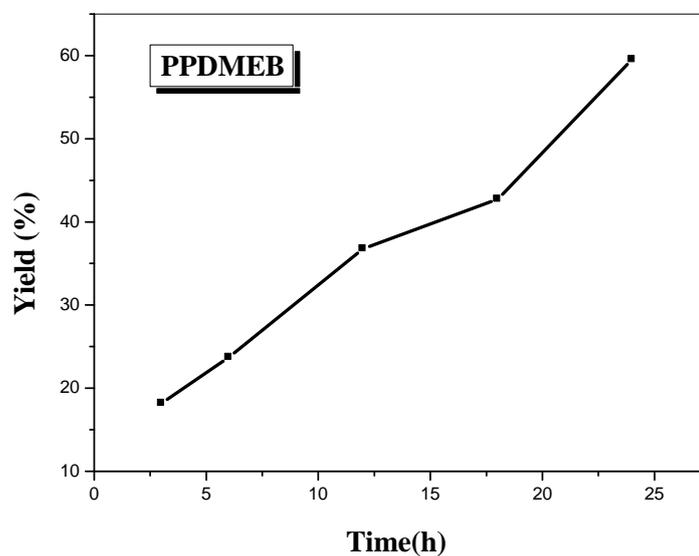


Figure V.17 : Effet de temps sur le rendement massique de la synthèse de poly (pyrroleco-2,4-méthylbenzaldéhyde).

D'après la **Figure V.17**, on remarque que la réaction accélère et le rendement augmente rapidement pour finalement atteindre une valeur maximale de 59.52 % après 24 heures de réaction.

V.4.3 Influence de la température sur le rendement de la polymérisation :

Le facteur de température est connu pour son influence sur le rendement. De ce fait, nous avons décidé d'étudier son effet sur la polymérisation du PPDMEB, nous avons réalisés des polymérisations catalysées par 20% de la maghnite-H⁺ avec mélange équimolaire des monomères, pour une série de température 20, 40 et 60°C. Les valeurs du rendement massique en fonction de la température sont portées dans le **tableau 6**.

Tableau6: Effet de la température sur le rendement massique de polymérisation de PPDMEB.

Température (°C)	20	40	60
Rendement(%)	82.09	76.71	69.43

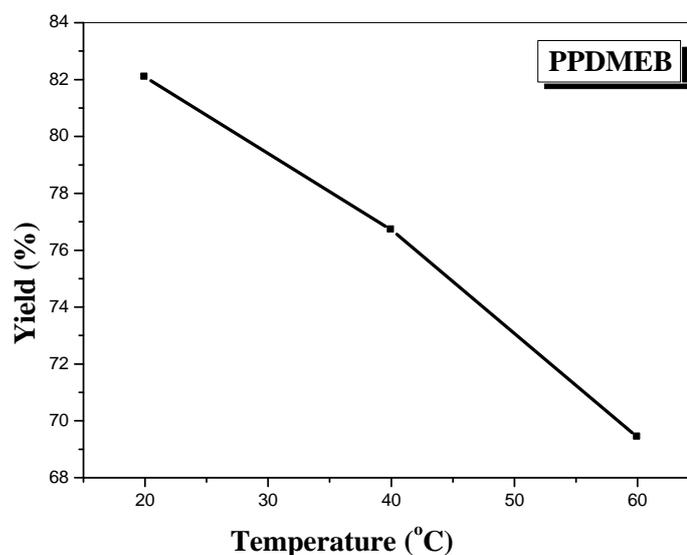


Figure V.18 :Effet de la température sur le rendement de la synthèse du PPDMEB.

Le graphique présenté dans la **Figure V.18** de rendement pour chaque température indique qu'un accroissement de cette dernière entraîne une diminution du rendement de la

polymérisation. Il atteint une valeur maximale de 82.09 % à une température de 20°C puis diminue pour des températures supérieures.

Cela peut être expliqué par la technique de purification employée qui a permis de précipiter les chaînes polymères de grande masse et éliminer les oligomères d'une part et d'autre part, les températures élevées favorisent la formation des macrocycles qui ne sont pas récupérables par cette technique.

V.4.4 L'effet du solvant :

On a utilisé une série de solvant à différentes constantes diélectriques la copolymérisation a été réalisée à température ambiante, le rapport molaire est équimolaire entre les monomères (pyrrole/2,4-diméthylbenzaldéhyde), durant 24 heures et 20% Maghnite-H⁺.

Tableau 7 : Variation du rendement de la polymérisation de PPDMEB en fonction du solvant.

Solvants	chloroforme	dichlorométhane	Acétone
Constante diélectrique à 25°C	4.81	8.93	20.7
Rendement(%)	82.09	84.19	86.41

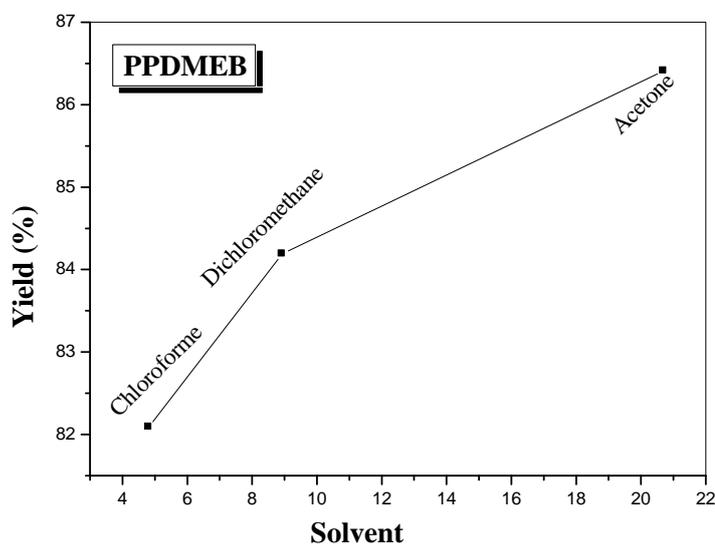


Figure V.19 : Effets des solvants sur le rendement de la synthèse du PPDMEB.

À la suite de la **Figure V.19**, la constante diélectrique du solvant influe sur le rendement, ce dernier est de tant plus grand plus la constante diélectrique est plus grande. Le rendement maximum 86.41% est obtenu quand on utilise l'acétone comme solvant.

V.4.5L'effet du rapport entre les deux monomères ([PY] / [2,4-DMEB]) :

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à la quantité de pyrrole et de 2,4-diméthoxybenzaldéhyde PY/2,4-MB et nous avons observé son effet sur le rendement, en fixant les autres paramètres de synthèse: la durée de la réaction (24h), la température ambiante et la quantité de la Maghnite-H⁺ (de 20%).

Tableau 8: Effet du rapport PY/ 2,4-DMEB sur le rendement de la copolymérisation.

PY / 3,5-DMB %	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
Rendement %	71.51	78.97	82.09	79.01	64.88

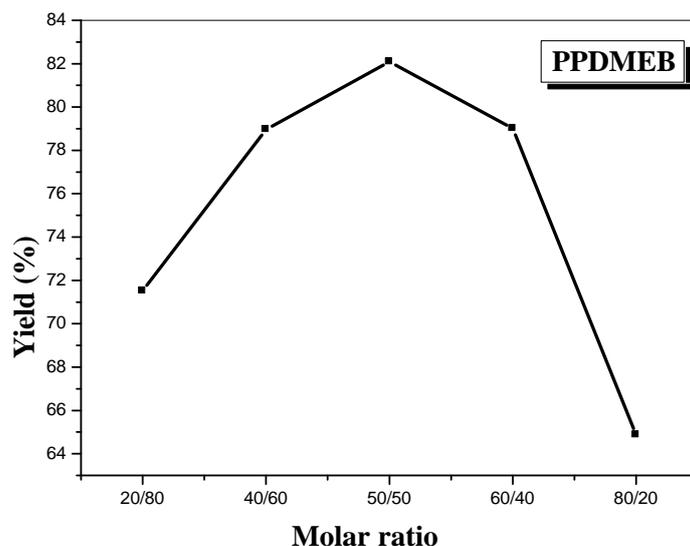


Figure V.20:Rendement en fonction du rapport molaire.

Les résultats obtenus (**Tableau 8** et **Figure V.20**) montrent l'évolution du rendement de la copolymérisation en fonction de rapport molaire, il atteint un maximum de 82.09% pour un rapport molaire de 1.0 puis diminue jusqu'à 64.88% pour un rapport de 2.0. Cela peut être

expliquer par le fait que c'est une polycondensation de type 1:1 c'est à dire mole à mole. Des résultats semblables ont été trouvés dans la littérature [28]

V.4.6 Test de solubilité

Les résultats des tests de solubilité effectués sur les polymères obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 9: Test de solubilité dans différents solvant.(+) : soluble ; (-) : insoluble

Solvant	Polymères (PPDMEB)
Acétone	+
Ethyl acetate	+
Chloroforme	+
dichlorométhane	+
Ethanol	-
Méthanol	-
Eau	-

V.5 Conclusion :

Dans cette étude, nous avons abordé la copolymérisation du pyrrole avec 2,4-méthylebenzaldéhyde en solution, mettant en jeu un catalyseur naturel activé (Maghnite-H⁺).

La structure des polymères préparés et analysés par IR, UV, RMN-H⁺ est celle attendue compte tenu du mécanisme de ce type de polymérisation qui est connu pour donner lieu à une consommation de la fonction aldéhyde et l'apparition d'une nouvelle liaison [C=C].

L'étude cinétique des polycondensations montre que :

- La réaction de la polymérisation se fait dans des conditions douces (température ambiante).

- Les conditions de la réaction de polymérisation sont : 20% de Maghnite-H⁺, un rapport molaire de pyrrole et 2,4-diméthylbenzaldéhyde ([PY] / [2,4-DMEB]) de 50/50, l'acétone comme solvant 24 h de temps et une température égale à 20°C semble être les bon conditions pour obtenir un excellent rendement.

- Les polymères préparés sont solubles dans la plupart des solvants organiques tels

Que : le chloroforme, Acétone, Ethylacétate , dichlorométhane.

-La maghnite- H^+ est un catalyseur naturel, plus efficace, moins couteux, d'une conservation plus facile et moins polluant pour l'environnement.

- L'analyse optique par UV-visible montre que le PPDMEB , la bande vers $\lambda_{max} = 413.31$ nm, cette dernière correspond au gap optique du matériau : $E_g = 3.00$ eV. Cette valeur de gap nous a permis de classer le polymère PPDMEB parmi les polymères semi-conducteurs.

- L'analyse par DRX indique que notre produit est un copolymère amorphe.

V.6. Référence Bibliographiques :

- [1] H. Addadi, A. Kenada, *Chimie des matériaux organique, Polymérisation cationique du THF catalysée par la maghnite-H⁺*, (2016).
- [2] F. Chiha, *Option , Génie chimique. « Etude théorique de la polymérisation de monomère de réactivité inférieure à l'unité : Système (ra=0,22) et Acide méthacrylatique (rb=0,64) »*, (2016).
- [3] M. Laridjani , J.P . Pouget , E.M. Scherr , A. G. MacDiarmid , M.E. Jozefowicz, A.J. Epstein , *Macromolecules* , 25, 4106, (1992).
- [4] Spectral data base for organic compounds SDBS Site Web.
- [5] Z. Zhang, H. Wu et W. Yi, *Chem. Res. Chinese U.* 21(2) , 220-223, (2005).
- [6] I. Tiffour, A. Dehbi, A.I. Mourad, et al, *Synthesis and characterization of a new organic semiconductor material. Mater Chem Phys*, 178: 49–56, (2016).
- [7] I. Tiffour, S. Bassaid, A. Dehbi, et al, *Realization and characterization of a new organic thin film semiconductor. Surf Rev Lett*; 26(1): 1850127(1–6), (2019).
- [8] N. Colaneri, M. Kobayashi, A.J. Heeger, *Electrochemical and opto-electrochemical properties of poly (isothianaphthene). Synthetic Metals* 14: 45-52, (1986).
- [9] A. Dehbi, A. H. I. Mourad, *Durability of mono-layer versus trilayers LDPE films used as greenhouse cover: Comparative study. Arab J Chem*, 9: S282-S289, (2016).
- [10] K. Djakhdane, A. Dehbi, A. H. I. Mourad, et al, *The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof. MacromolEng*, 45(8): 346-352, (2016).
- [11] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. Lorenzo, et al, *Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. Mater Des*, 111: 279-290, (2016).
- [12] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. L. Lorenzo, et al, *Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering films during their service life. Polym Test*, 66: 146-154, (2018).
- [13] R.M. Silverstain, G.C. Bassier , T.C. Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*. Chichester: Wiley, pp. x p 419, (1991).
- [14] H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, et al, *Synthesis and characterization of poly(2,5-diyl pyrrole-2-pyrrolyl methine) semiconductor copolymer. J. Semiconduct*; 39(10): 102001(1–7), (2018)

- [15] W. C. Chen, S. A. Jenekhe, Small-bandgap conducting polymers based on conjugated poly (heteroarylenemethines). 1. Precursor poly (heteroarylenemethylenes). *Macromolecules*, 28:454-464, (1995).
- [16] A. H. I. Mourad, R. O. Akkad, A. A. Soliman, et al, Characterization of thermally treated and untreated polyethylene-polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques. *Plastics, Rubber and Composites.MacromolEng*, 38: 265-278, (2009).
- [17] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. Lorenzo, et al, Photodegradation characterization and heterogeneity evaluation of the exposed and unexposed faces of stabilized and unstabilized LDPE films. *Mater Des*, 111: 279-290, (2016).
- [18] M. I. Babaghayou, A. H. I. Mourad, V. L. Lorenzo, et al, Anisotropy evolution of low density polyethylene greenhouse covering films during their service life. *Polym Test*, 66: 146-154, (2018).
- [19] B. Dahoa, C. Fontanesi, M. Messori, A. Dehbi, A. Belfedal, Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂, *Semiconductors*, 53, No. 12: 1656–1664, (2019).
- [20] A. Rahmani, A. Harrane, M. Belbachir, 1H-NMR spectra of conductive, anticorrosive and soluble polyaniline exchanged by an eco-catalyst layered (Maghnite-H⁺), *World J Chem*, 8:20-26, (2013).
- [21] H. Gherras, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, poly(pyrrole-co-2-nitrocinnamaldehyde) (PPNC), a new copolymer for solarcells applications, *Polymers and Polymer Composites* , 28:1–8,(2019).
- [22] U. Shukla, K.V. Rao, A.K. Rakshit, Thermotropic liquid-crystalline polymers: synthesis, characterization, and properties of poly (azomethine-ester)s. *J ApplPolymSci*, 88:153 60, (2003).
- [23] K. Aly, A.A. Khalaf, I.A. Alkskas, Liquid crystalline polymers,VII Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidene derivatives in the main chain. *EurPolym J* , 39:1035–44, (2003).
- [24] S. Chandrsekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, Liquid crystals of disc-like molecules.*Pramana*, 7: 471-480, (1977).
- [25] S. Janietz, D.D.C. Bradley, M. Grell, C. Giebeler, M. Ibasekaran, E.P. Woo, Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene).*Appl. PhysLett*,73(17): 2453-24-55, (1998).
- [26] A. Remil, Y. Mouchaal, A. Bendoukha Reguig, A. L. Toumi, H. Gherras, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, A. khelil, Synthèse of new nitro benzylidene derivatives and pyrrole-based

copolymers for dye-sensitized solar cells: effect of substituent on opto-electrical properties of dip-coated thin films. *Surface Review and Letters*, 1850116 :1-9, (2017).

[27] L. K. Mukhamed, V. K. Dmitry, Y. F. Ying, Y. X. Zhi, H. G. Yan, S. K. Vitaly, R. K. Alexei, Thienopyrazine or dithiadiazatrindene containing low band gap conjugated polymers for polymer solar cells *Chinese J PolymSci*, 32, 844-853, (2014).

[28] O. Melad, H. Alhendawi, M. Fayyad, *Research and Reviews: Journal of Material Sciences* 2, 2347-2278, (2014).

*Conclusion
générale
et Perspectives*

Conclusion générale :

Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et caractérisation d'un composite Hybride organique/Inorganique semi-conducteur pour l'optoélectronique. L'objectif principal de ce projet de recherche était de synthétiser des nouveaux copolymères conducteurs π -conjugués à base de pyrrole avec les dérivés de benzaldéhyde par catalyse hétérogène pour des applications en photovoltaïque organique (OPV).

Le catalyseur utilisé Mag-H⁺ amorce la copolymérisation et nous a permis d'avoir les copolymères de pyrrole avec les monomères suivants :2-méthoxybenzaldéhyde ,3,5-diméthoxybenzaldéhyde et 2,4-diméthylbenzaldéhyde. Ce catalyseur accélère énormément les réactions et permet ainsi à celles-ci de se produire dans des conditions très douces. La Mag-H⁺ est éliminée par simple filtration et peut être recyclée de 4 à 5 fois après un simple lavage.

L'étude cinétique des polycondensations dans le but de optimisé les conditions de polymérisation montre que :

- L'augmentation du temps entraîne une augmentation du rendement du polymère.
- La réaction de la polymérisation se fait dans des conditions douces (température ambiante).
- Un rapport molaire de (50/50) semble être le bon rapport pour obtenir un excellent rendement.
- Les solvants dont les constantes diélectriques sont élevées favorisent la copolymérisation.
- Les polymères obtenu ont été parfaitement caractérisés par les méthodes d'analyse utilisées FTIR-ATR, UV-vis, RMN-H⁺ et CV. Les polymères synthétisés sont électriquement et optiquement actifs cela revient à dire qu'ils peuvent être introduits dans l'élaboration des cellules solaires. Après un test de solubilité, ces polymères sont solubles dans une série de solvants organiques ce qui a permis d'élargir leur domaines d'application.
- A partir des analyses effectuées par la DRX on peut conclure que le poly pyrrole-co- 2-méthoxybenzaldéhyde et le poly pyrrole-co- 3,5-diméthoxybenzaldéhyde et présente une structure amorphe, alors que le poly pyrrole-co- 2,4-diméthylbenzaldéhyde présente une structure semi cristalline.

Perspectives :

Comme perspectives, nous pensons de effectué une étude thermique afin de s'assurer de la stabilité des polymères pour préciser le domaine d'application.

L'étude de la couche mince des matériaux est une étape primordiale pour prouver leurs applications dans le domaine de l'optoélectronique.

Ce travail peut être complété par une étude biologique puisque les polymères présentent d'intéressantes propriétés dans les domaines biomédical et pharmaceutique, nous pensons de évaluer ces propriétés biologiques des produits synthétisés.

Pour terminer, il serait très intéressant l'emploi ces polymères synthétisés dans l'extraction des métaux.

Partie
expérimentale

I. Traitement de la maghnite

Dans un erlenmeyer de 500ml, 30g de maghnite broyée sont dispersés dans 120ml d'eau distillée, une agitation de deux heures favorise une homogénéité de la solution. On y ajoute 100ml de solution d'acide sulfurique 0,5 M, le tout est laissé sous agitation à température ambiante pendant deux jours .

Le produit obtenu est filtré, puis lavé avec de l'eau distillé jusqu' à neutralisation, en suite séché dans l'étuve à 105°C pendant 12 heures. Après on s'assure que notre catalyseur soit bien conservé dans des flacons scellés à l'abri de toutes traces d'humidité ou d'impureté.

Avant chaque usage la maghnite doit être séchée à une température de 105°C pendant 30 min pour éliminer le max d'eau.

II. Monomères utilisés :

1. **Pyrrole** : c'est un hétérocycle aromatique à cinq dont un atome d'azote, la formule moléculaire est C₄H₅N.

• Les propriétés physiques :

Masse molaire : 67.09 g/mol

Densité : 0.9691 g/ml à 20°C

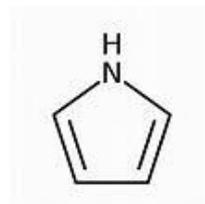
Point d'ébullition : 131°C

Point de fusion : -23°C

• Principaux synonymes :

Français : "1-AZA-2,4-CYCLOPENTADIENE"

Anglais : AZOLE / 1H-PYRROLE / IMIDOLE



Il s'agit de purifier le pyrrole disponible dans le commerce par une simple distillation, le produit de départ est de couleur brune et il nécessite une double protection, il doit être froid (environs 4°C) et à l'abri de lumière. La distillation s'opère de façon progressive : il convient

d'augmenter lentement la température de façon à ne vaporiser que le pyrrole et à ne pas sécher complètement le contenu du ballon .

Ce produit est inflammable dans les conditions suivantes :

Peut s'enflammer s'il est chauffé modérément et en présence d'une source d'ignition.

2. **2-Méthoxybenzaldéhyde :** est un composé organique aromatique, constitué d'un cycle benzénique portant un groupe méthoxyle et un groupe formyle.



• **Les propriétés :**

Formule : $C_8H_8O_2$

Synonymes : Anis aldéhyde

Masse molaire : 136,15 g / mol

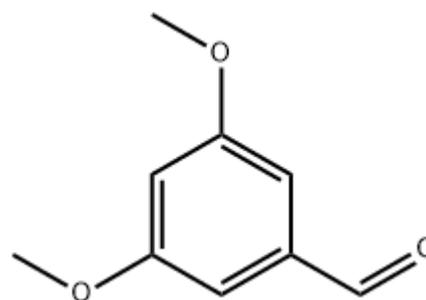
État : Liquide

T° fusion : 37,5 ° C

Solubilité : Pratiquement insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et l'éther

Masse volumique : 1,127 g/cm

3. **3,5-Diméthoxybenzaldéhyde:** est un composé organique aromatique constitué d'un cycle benzénique portant deux groupe méthoxyle et un groupe formyle la formule moléculaire est $C_9H_{10}O_3$.



• **Les propriétés :**

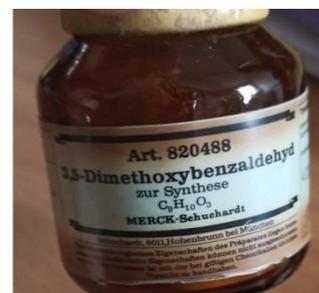
La formule moléculaire : $C_9H_{10}O_3$

Masse molaire : 166.17 g/mol

État physique : Solide cristallin jaune

Densité : 1.114 g/ml

Point de fusion : 44 °C



Point d'ébullition : 115 °C

Pourcentage de pureté : 98%

Indice de réfraction : 1,5260

• **Utilisation et sources d'émission :**

Fabrication de produits organiques

• **Applications**

Le 3,5-diméthoxybenzaldéhyde est utilisé comme élément constitutif de la synthèse organique. Il est utilisé pour préparer des polyéther cétones hyperbranchées isomères.

• **Remarques**

Sensible à l'air. Incompatible avec les agents oxydants forts, les bases fortes et les agents réducteurs forts.

Soluble dans le méthanol chaud. Insoluble dans l'eau.

4. 2,4-diméthylbenzaldehyde : est un composé organique aromatique constitué d'un cycle benzénique portant deux groupe méthyle et un groupe formyle.

• **Les propriétés :**

La formule moléculaire : C₉H₁₀O

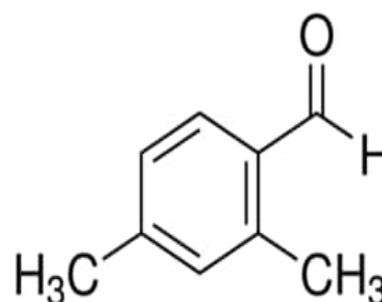
Masse molaire : 134.18 g/mol

État physique : Liquide incolore

Densité : 1.02g/ml

Point de fusion : -11°C

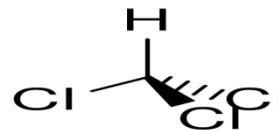
Point d'ébullition : 215-216 °C



Pourcentage de pureté :99.7%

III. Les solvants utilisés

I. Le chloroforme (trichlorométhane) CHCl_3



Le chloroforme ou trichlorométhane est un composé chimique organochloré, le chloroforme est un liquide hautement volatil. Toutefois les vapeurs de chloroforme ne forment pas de mélanges explosifs avec l'air. Le chloroforme est un excellent solvant pour de nombreux matériaux organiques tels que graisses, huiles, résines, cires, etc. Il est complètement miscible avec de nombreux solvants organiques.

• Les propriétés :

Formule : CHCl_3

Masse molaire : 119,378 g/mol

Diamètre moléculaire : 0,502 nm

T° fusion : $-64\text{ }^\circ\text{C}$

T° ébullition : $62\text{ }^\circ\text{C}$

Masse volumique : $1,4892\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

T° d'auto-inflammation : à $20\text{ }^\circ\text{C}$ Ininflammable

La densité d : 1,498 **La pureté** : 99%



II. Le méthanol

Le méthanol (ou alcool méthylique, carbinol, alcool de bois, naphte de bois ou esprit de bois). C'est le plus simple des alcools. C'est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique Avec une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol (Alcool éthylique).

• Les propriétés :

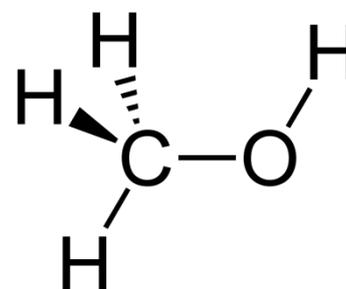
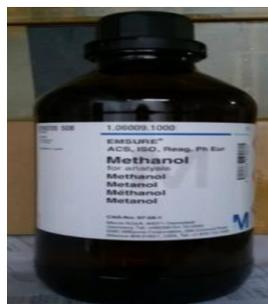
Formule : CH_3O

T° fusion : $-98\text{ }^\circ\text{C}$

Masse molaire : $32,0419\text{ g/mol}$

pKa : 15,2

Diamètre moléculaire : $0,408\text{ nm}^3$



T° ébullition : 65 °C

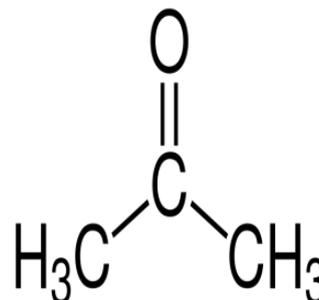
Miscibilité : Miscible dans l'eau et dans l'acétone en toute proportion .

Masse volumique : 0,791 g.cm⁻³

Point critique : 239,35 °C, 8,08 MPa, 0,117 l.mol⁻¹

III. L'acétone

L'acétone (nom féminin) est en chimie le composé le plus simple de la famille des cétones. De formule brute C₃H₆O, c'est un isomère du propanal. Son nom officiel UICPA est propanone mais elle est aussi connue sous les noms de diméthylcétone et béta-cétopropane,



L'acétone est un liquide Transparent, inflammable, d'odeur caractéristique plutôt fruitée. Sa température de fusion est de -94,6 °C. C'est un composé très soluble dans l'eau (C'est une molécule polaire à chaîne carbonée Courte).

• Les propriétés :

Formule :C₃H₆O

Masse molaire :58,0791 g /mol

pKa : 20

Diamètre moléculaire : 0,482 nm

T° fusion : -94,6 °C

T° ébullition : 56,05 °C

Solubilité : Miscible avec l'eau, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, les esters, le benzène, le diméthylformamide, le chloroforme, la plupart des huiles.



IV. Synthèse des copolymères

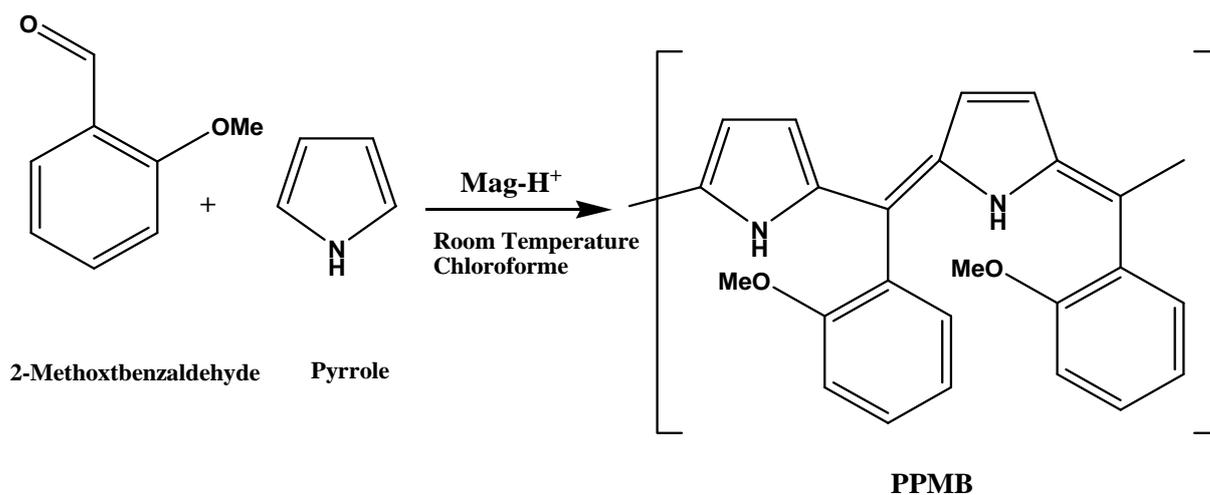
IV.1 Synthèse de poly (Pyrrole-co-2-MéthoxyBenzaldéhyde) PPMB

La synthèse du poly **Pyrrole-co-2-MéthoxyBenzaldéhyde** PPMB se fait en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique des deux monomères (pyrrole, 2-méthoxybenzaldehyde), une quantité de magnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans un bain glacé et laissé sous agitation pendant 24 heures.

A la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la magnite-H⁺, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noir.



IV.2 Synthèse de poly (Pyrrole-co-3,5-diMéthoxyBenzaldéhyde) PPDMB

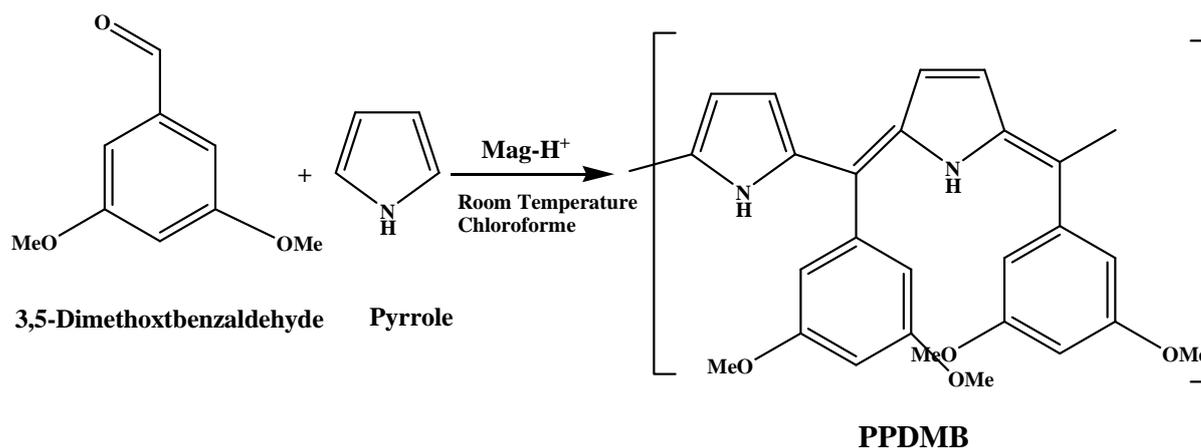
La synthèse du poly (Pyrrole-co-3,5-diMéthoxyBenzaldéhyde) PPDMB

se fait en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique des deux monomères pyrrole, 3,5-diméthoxybenzaldéhyde, une quantité de maghnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans un bain glacé et laissé sous agitation pendant 24 heures.

A la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la Maghnite-H⁺, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noir.



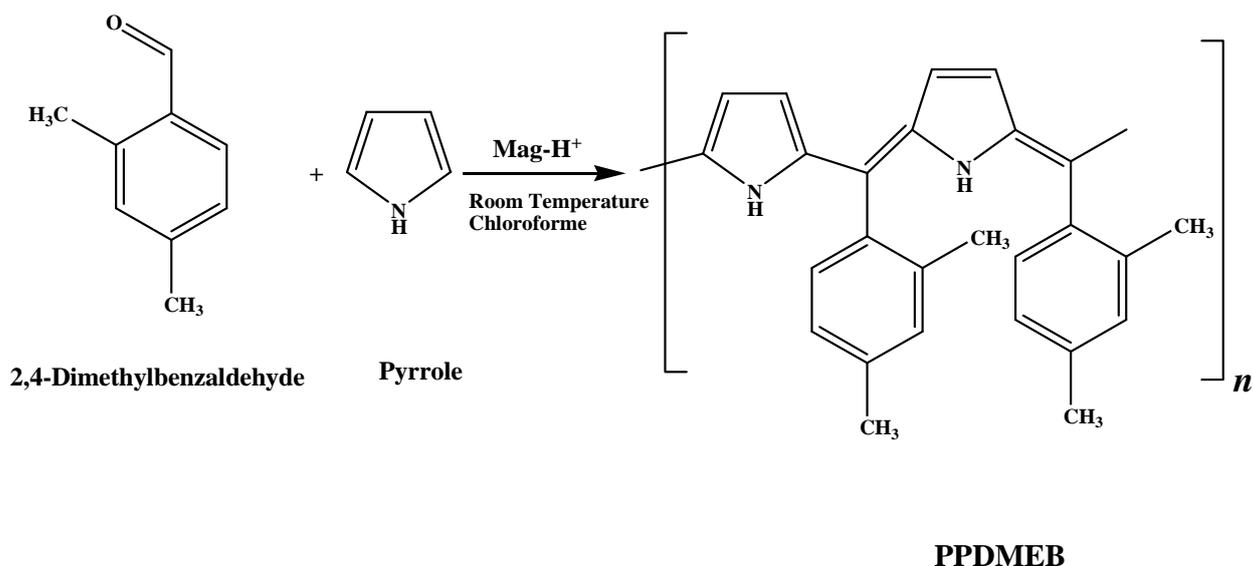
IV.3 Synthèse de poly (Pyrrole-co-2,4-diMéthylBenzaldéhyde) PPDMEB

La synthèse du poly (Pyrrole-co-2,4-diMéthylBenzaldéhyde) PPDMEB se fait en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique des deux monomères pyrrole, 2,4-diméthylbenzaldehyde, une quantité de maghnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans un bain glacé et laissé sous agitation pendant 24 heures.

A la fin de la réaction le mélange est filtré afin d'éliminer la maghnite-H⁺, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noir.



• Mode opératoire

La synthèse se fait en solution selon les étapes suivantes :

Dans un ballon on mélange une quantité identique des deux monomères, une quantité de magnite activée est ajustée au mélange, le tout est immergé dans un bain glacé et est laissé sous agitation pendant une durée.

À fin de la réaction le mélange est filtré d'éliminer la Magnit-H⁺, la solution filtrée est additionnée goutte à goutte au méthanol pour faire précipiter le polymère.

Le polymère obtenu est sous forme d'une poudre noire.

Le rendement est calculé par une simple pesée selon l'équation :

$$R(\%) = \frac{m}{(m_0 + m_1)} \cdot 100$$

- m₀ : poids initial du pyrrole .
- m₁ : poids initial du monomère

- m: poids final du polymère.

V. Technique d'analyse

Pour la caractérisation des produits obtenus, nous avons utilisé les techniques de caractérisations usuelles telle que : spectroscopie ultraviolet (UV), la spectroscopie infrarouge (IR).

• Spectroscopie ultraviolet UV :

L'analyse par spectroscopie UV permet de détecter les doubles liaisons (C=C) présentes dans le polymère. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre SP-UV 2005 au laboratoire de l'hydraulique, ST de l'université Mustapha Stambouli de Mascara

• Spectroscopie Infrarouge IR :

Les spectres d'absorption ont été enregistrés dans la région $4000-400\text{ m}^{-1}$ Avec un spectromètre transformé de Fourier IFS 66 au de chimie organique, macromoléculaire et des matériaux de l'université Mustapha Stambouli de Mascara.

• La RMN-¹H

Les spectres RMN du proton et du carbone ont été enregistrés sur un appareil BRUKER AC 300MHz dans CDCl_3 , cette méthode permet l'identification des produits obtenus, l'analyse a été faite dans le chloroforme deutéré, le TMS a été utilisé comme référence.

• Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse des échantillons ont été effectuées en poudre, à l'aide d'un diffractomètre des rayons X de type Philips, contrôlé par microprocesseur PW 1710.

Résumé:

L'utilisation de polymères conducteurs en remplacement des conducteurs métalliques et des semi-conducteurs a attiré beaucoup d'attention dans la littérature. En particulier, les polymères hétérocycliques aromatiques constituent une classe importante car ils possèdent des propriétés chimiques et la stabilité électrique à la fois à l'état oxydé (dopé) et neutre (non dopé). nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères conducteurs dérivés du poly (pyrrole-co-3,5-Diméthoxybenzaldéhyde)}(PPDMB), poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldéhyde)(PPMB),poly(pyrrole-co-2,4-Diméthylbenzaldéhyde)} (PPDMEB) par polycondensation des hétérocycles aminés conjugués et du 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde et du 2-Méthoxybenzaldéhyde, dans le chloroforme en présence de la Maghnite échangée comme catalyseur qui a fait preuve d'une bonne efficacité en copolymérisation plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques, due à sa bonne stabilité thermique et chimique, ces polymères sont solubles dans tous les solvants organiques,. Ces polymères seront utilisés dans l'élaboration des cellules photovoltaïques. Afin d'améliorer la productivité de la polymérisation, nous avons particulièrement étudié l'influence de la quantité de catalyseur, du temps, de la température, du solvant et du rapport molaire sur le rendement .Les copolymères conjugué ont été caractérisé utilisant la résonance magnétique nucléaire du proton, la spectroscopie ultraviolet-visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et Voltamétrie Cyclique, DRX.

Mots clé :

Copolymère, Maghnite-H⁺, polymère conjugué, Pyrrole, 3,5-Diméthoxybenzaldéhyde, 2-Méthoxybenzaldéhyde, poly (pyrrole-co- 3,5-diméthoxybenzaldéhyde), poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldéhyde).

Abstract:

The use of conductive polymers as replacements for metallic conductors and semiconductors has attracted great attention in recent years. In particular, heterocyclic aromatic polymers are an important class because they possess chemical properties and electrical stability in both oxidized (doped) and neutral (undoped) states. In this paper, we present a detailed study of the synthesis and characterization of new conductive polymers derived from poly (pyrrole-co-3,5-Dimethoxybenzaldehyde)}(PPDMB), and poly (pyrrole-co-2-Methoxybenzaldehyde) (PPMB), poly (pyrrole-co-2,4-Dimethylbenzaldehyde)}(PPDMEB), by polycondensation of conjugated amine heterocycles and 3,5-Dimethoxybenzaldehyde and 2-Methoxybenzaldehyde, in chloroform in the presence of exchanged Maghnite as a catalyst. The latter has shown good efficiency in copolymerizing several vinyl and heterocyclic monomers, due to its good thermal and chemical stability. These polymers are soluble in all organic solvents and they present a good candidates for the development of photovoltaic cells. In order to improve the productivity of the polymerization, we particularly studied the influence of catalyst quantity, time, temperature, solvent and molar ratio on the efficiency. The conjugated copolymers were characterized using proton magnetic resonance nuclear, ultraviolet-visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and cyclic voltammetry

Keywords:

Copolymer synthesis, Maghnite-H⁺, Conjugated polymer, Pyrrole, 3,5Dimethoxybenzaldehyde, 2-Methoxybenzaldehyde, poly (pyrrole-co- 3,5-dimethoxybenzaldehyde), poly (pyrrole-co-2-Méthoxybenzaldehyde).