



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :
Bouhafs Rawda Amina
Boukhelif Zoulikha

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des polymères

Sujet :

Synthèse et caractérisation de copolymère à base de thiophène /n-
phényle succinimide.

Soutenu le : 28/06/2017

Devant le jury:

M ^r B.Dahou (MAA)	Président	UNIV .Tiaret
M ^{elle} l.Bennabi (MAA)	Examinatrice	UNIV .Tiaret
M ^r H.Chadli (MAA)	Encadreur	UNIV .Tiaret
M ^r DJ.Senouci (MCA)	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciement :

*Ce travail a été réalisé à l'université **IBN KHALDOUN** de **Tiaret**, au niveau de laboratoire du tronc commun de département des sciences de la matière.*

Avant tout Nous remercions notre Dieu qui nous a donné le courage et la volonté de poursuivre nos études ; ainsi que nos parents qui ont sacrifié leur vie pour notre réussite.

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements et le plus grand respect à notre encadreur **Mr. Chadli .H** et pour son compréhension, son disponibilité, de savoir-faire, ses conseils judicieux et toute l'aide qu'il nous a rapporté.*

*Comme nous adressons le grand remerciement à notre co-encadreur **Mr Senouci . D.E** pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.*

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

*Nous exprimons notre reconnaissance envers les enseignants de département de chimie surtout : **melle Bennabi** pour son aide, et nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre enseignant **Mr. bouhajar** qui nous a toujours aidé et apporté ses directives; Et à **Mr. Mahi.A.***

*Mes plus vifs remerciements vont au **Mr A.Larbi**, **Mr A.Hadidi** techniciens et **Mme Kouaderia .S** et **Mme. Sehnoune .N** du laboratoire de chimie et **Benzerouk. KH** du laboratoire de physique pour leur aide.*

Nous désirons remercier tout particulièrement les étudiants de notre promotion qui ont ajouté au travail une ambiance merveilleuse, et qui ont créé des moments de solidarité très magnifiques.

En fin, nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci aussi à tous ceux que j'ai pu oublier.

SOMMAIRE

Liste des abréviations	1
Liste des tableaux	1
Liste des figures	1

Sommaire

Introduction générale	1
Références	1
CHAPITRE I : Étude bibliographique	
I. Introduction	13
II. Généralités sur les polymères organiques conducteurs	14
II.1. Molécules conjuguées	15
II.2. Polymères conjugués	16
III. Structure des polymères conducteurs	17
III.1. Structure chimique	17
III.2. Structure électronique	18
IV. Application des polymères conducteurs	18
IV.1. Electrochromisme	19
IV.1.1. Principes de base	19
IV.1.2. Electrochromes visible	19
IV.1.3. Applications des électrochromisme visibles	20
V. Rappels sur les semi-conducteurs	20
VI.1. Les semi-conducteurs	20
VI.2. Types des semi-conducteurs	21
VI. Dopage chimique et conduction électrique	21
V.1. Dopage chimique	23
V.2. Dopage électrochimique	23
V.3. Dopage photochimique	23
V.4. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semiconducteur	23
Références bibliographiques	25
CHAPITRE II: Synthèse & caractérisation du PTS	
I. Introduction	27
II. Synthèse de monomère	27

II.1. Description des expériences	27
II.1.1. Préparation de l'anhydride succinique	27
II.1.2. Préparation des d'acide succinilique	27
II.1.2.1. Mode opératoire	27
II.1.3. Formation du n-phényle succinimide	28
II.1.2.1. Mode opératoire	28
III. Caractérisation chimique	29
III.1. Caractérisation de l'AS par spectroscopie infrarouge	29
III.2. Caractérisation du n-PS par spectroscopie infrarouge	30
III.3. Caractérisation du n-PS par RMN ¹ H	31
III.4. Caractérisation du n-PS par RMN ¹³ C	33
IV. Synthèse du PTS	34
IV.1. Mode opératoire.....	35
IV.2. Traitement des échantillons et caractérisation.....	35
IV.3. Caractérisation thermique du PTS.....	35
IV.3.1. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) du PTS	35
IV.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) du PTS.....	36
IV.3.3. Caractérisation du PTS par RMN ¹ H	37
IV.3.4. Caractérisation du PTS par DRX.....	38
V. conclusion.....	39

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Techniques d'analyses	41
I.1. Résonance magnétique nucléaire	41
I.2. Spectroscopie Infrarouge (IR-FT).....	41
I.3. Analyses thermiques (DSC/ATG).....	41
I.4. Point de fusion	41
II. Purification des produits utilisés	42
II.1. Aniline.....	42
II.2. Anhydride succinique.....	42
III. Synthèse de n-phényle succinimide	42
III.1. Préparation du réactif (l'anhydride succinique)	42
III.2. Synthèse du monomère (n-phényle succinimide)	42
III.3. Synthèse du PTS	43

Liste des figures

Figure I. 1 : Structures chimiques de polymères conducteurs.....	14
Figure I.2 : Structures de composés possédant un système d'électrons π	15
Figure I.3 : Structures de quelques polymères conjugués	17
Figure I.4 : Structure de bandes des polymères conducteurs.....	18
Figure I.5 : Conductivités électriques de polymères conducteurs.....	22
Figure.I.6 : Principales méthodes de génération de charges au sein des polymères conjugués.....	24
Figure II.1 : Spectre infra rouge de l'acide succinanique.....	30
Figure II.2 : Spectre infrarouge de n-phényle succinimide.....	31
Figure II.3 : Spectre RMN ^1H du n-PS	32
Figure II.4 : Spectre RMN ^1H du n-PS (Zoom $\delta = 7.24-7.50$ ppm).....	32
Figure II.5 : Spectre RMN ^{13}C du n-PS.....	33
Figure II.6 : Spectre RMN ^{13}C du n-PS (Zoom $\delta = 126-133$ ppm).....	34
Figure II.7 : Thermogramme DSC du PTS.....	36
Figure II.8 : Thermogramme ATG du PTS.....	37
Figure II.9 : Spectre RMN ^1H du PTS.....	37
Figure II.10 : Spectre RMN ^1H zone aromatique du PTS.....	38
Figure II.11 : diffractogramme de PTS.....	38
Figure III.1 :Un banc kofler.....	41
Schéma II.1 :Synthèse de l'acide succinanique.....	28
Schéma II.2 : Mécanisme réactionnel de l'acide succinanique.....	28
Schéma. II.3 : Synthèse du n-PS.....	29
Schéma II.4 : Mécanisme réactionnelle n-PS.....	29

Schéma II.5 : Synthèse du PTS.....	35
Schéma. III.1 : Synthèse du n-PS.....	34
Schéma III.2. Synthèse du PTS.....	34

Liste des abréviations

(PTh) :	polythiophène
(PAn) :	polyaniline
(PPy) :	polypyrrole
(PTh) :	polythiophène
(PPp) :	polyparaphénylène
HOMO :	Highest Occupied Molecular Orbital)
LUMO :	Lowest unoccupied Molecular Orbital
AS :	acide succinilique
n-PS :	n-phényle succinimide
PTC :	poly thiophène n-phényle succinimide
IR :	infra rouge
RMN :	résonance magnétique nucléaire
DSC :	analyse entalpique différentielle
ATG :	analyse thermogravimétrique
DRX :	diffraction des rayons X

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats de l'analyse de l'AS par IR	30
Tableau 2 : Résultats de l'analyse du n-PS par IR.....	31
Tableau 3 : Résultats de l'analyse du n-PS par la RMN ¹ H.....	33
Tableau 4 : Résultats de l'analyse du n-PS par la RMN ¹³ C	34

Introduction générale

Introduction

Les polymères organiques conducteurs font partis d'une nouvelle classe de matériaux qui ont été introduits dans les dispositifs électroniques et optiques. Révélés par les travaux de Mac Diarmid, Shirakawa et Heeger (récompensés en 2000 par le prix Nobel) ont permis d'élargir le champs d'applications électroniques et électrochimiques ce qui permet leur utilisation comme afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes), dans le stockage de l'énergie (batteries et piles au lithium), la protection des métaux contre la corrosion, l'électrocatalyse et dans la fabrication des composants électroniques [1-3].

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés nous pouvons citer, le polyacétylène, le polythiophène, le polypyrrole, la polyaniline, etc. En vue de les tester dans de nouvelles applications, il est nécessaire de former des films de copolymères, issus de deux monomères différents comme par exemple, le thiophène et le n-phényle succinimide. Le copolymère obtenu est caractérisé par spectroscopie IR, RMN¹H, RMN¹³C, DSC et ATG.

Parmi les polymères organiques conducteurs, issus des hétérocycles pentagonaux, le polypyrrole et le polythiophène sont les plus largement étudiés. Ces polymères sont synthésés par électro-oxydation des monomères correspondant. Bien que des travaux théoriques ont été rapportés sur le polypyrrole, le polythiophène et le polyfuranne [4,5]. Comparé aux autres polymères, les polyfuranne ont été les moins étudiés en raison des difficultés de leur synthèse, leur comportement électrochimique, spectroscopique, électronique a été très peu rapporté [6].

Le mémoire est divisé en trois chapitres: Le premier chapitre porte sur une étude bibliographique des polymères organiques conducteurs conjugués.

Le second chapitre est consacré à la Synthèse et caractérisation du n-ps qui sera employé pour l'obtention du copolymère ainsi que les différentes méthodes de caractérisation employées (IR, RMN¹H, RMN¹³C, DSC et ATG).

La partie expérimentale fera l'objet du troisième chapitre.

Rappel bibliographique

I. Introduction

Les matières plastiques, à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant. De fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires.

Vers la fin des années 1970, A.J. **Heeger**, A.G. **MacDiarmid** et H. **Shirakawa**, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur de l'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être **conjugué**, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples ; de plus il doit être « dopé » ce qui consiste à enlever des électrons (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces «trous » ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité.

À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène (1977), les recherches portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films ou poudres noirs et insolubles essentiellement. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées :

- D'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques, et la mise en œuvre ;
- D'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Dans le même temps de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non-dopé (semi-conducteur) comme couche active au sein de dispositifs pour l'électronique organique : diodes électroluminescentes (OLED ou PLED), transistors à effet de champ (OFET ou PFET), lasers pompés électriquement ou encore cellules photovoltaïques.

A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa ont fait des polymères conducteurs et des matériaux organiques conjugués de façon plus générale – tant à l'état non-dopé (semi-conducteur) que dopé (conducteur intrinsèque) – un champ de recherche majeur pour les

chimistes comme pour les physiciens. Ces matériaux sont à l'origine d'une activité scientifique intense, aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des applications.

II. Généralités sur les polymères organiques conducteurs

Le terme (polymère conducteur) est aujourd'hui devenu un terme générique qui s'utilise pour l'ensemble des polymères conjugués, que leur conductivité soit remarquable ou pas. Les polymères conducteurs se présentent sous la forme de chaînes polymères qui présentent une conjugaison totale sur chacune d'entre elles. Cette conjugaison leur confère les propriétés communes et induit une structure électronique qui les rapproche des semi-conducteurs. Depuis la synthèse de polyacétylène par Shirakawa, d'autres polymères conjugués ont été synthétisés. Les plus courants restent la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) et ses dérivés, le polyparaphénylène (PPp) (Figure I.1). Cette liste n'est pas exhaustive, chaque monomère pouvant être modifié par greffage de fonctions.

Les polymères conservent alors leur conjugaison, mais leurs propriétés peuvent être modifiées.

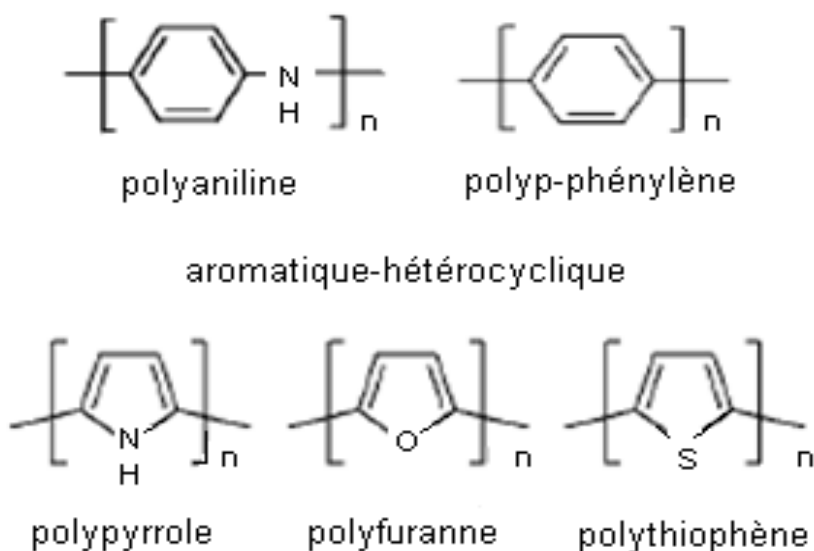
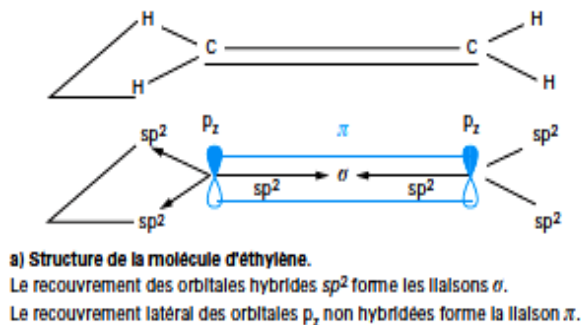


Figure I.1 : Structures chimiques de polymères conducteurs

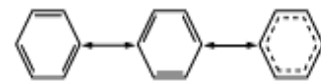
II.1. Molécules conjuguées

Lorsqu'il y a plus de deux atomes de carbone adjacents hybridés sp^2 , chacun possède un orbital p non hybridée, comme par exemple dans le benzène (Figure.1 c). Chaque orbitale $2pz$ se recouvre symétriquement avec ses deux voisines et les électrons π correspondants ne peuvent être assignés à un atome particulier : c'est le phénomène de *conjugaison*.

La structure réelle de la molécule ne peut plus être représentée par la formule chimique classique : la molécule est décrite en faisant appel à des **structures résonantes**. La délocalisation des électrons π entraîne une stabilisation du point de vue énergétique, c'est-à-dire un abaissement de l'énergie interne de la molécule (énergie de résonance).

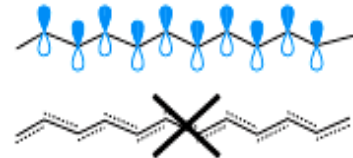


En fait, chacune d'elles se recouvre indifféremment avec l'une ou l'autre de ses voisines immédiates, de sorte que l'on aboutit à la notion d'orbitale moléculaire délocalisée sur l'ensemble de la molécule. Effectivement, toutes les liaisons ont la même longueur.

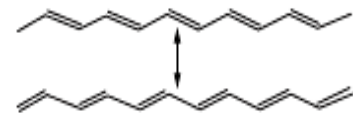


Formule de Kékulé

c) Délocalisation des électrons π

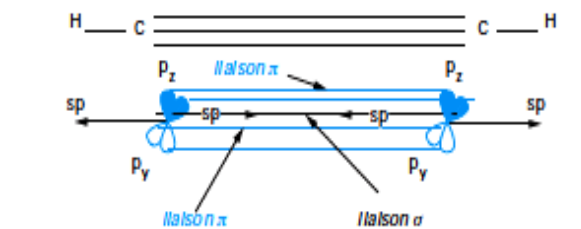


Si l'électron libre de chacune des orbitales p se répartissait sur l'ensemble de tous les sites, les longueurs des liaisons seraient égales. Cette représentation n'est pas correcte, la chaîne est instable (distorsion de Peierls).



Les simples et doubles liaisons sont alternées, donc le *trans*-polyacétylène est un polymère conjugué.

d) Polyène conjugué linéaire : *trans*-polyacétylène



Chaque carbone peut former une double liaison (orbitale π) avec l'un ou l'autre de ses voisins, et la formule de Kékulé, avec ses trois doubles liaisons, correspond à l'hypothèse que les orbitales p se recouvrent deux à deux.



Figure.I.2 : Structures de composés (molécules et polymères) possédant un système d'électrons π .

II.2 Polymères conjugués

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Les **polymères** conventionnels sont dits *saturés* : par exemple dans le polyéthylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ chaque atome de carbone est hybridé sp^3 et ne peut donc former que des liaisons σ avec les atomes voisins. Les transitions électroniques ne peuvent se produire qu'entre le niveau liant σ et le niveau anti-liant σ^* : l'énergie entre les niveaux étant de l'ordre de 6 eV, le polymère est dégradé. Les polymères saturés sont donc des **isolants**.

Idéalement, les **polymères conjugués** sont issus de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π , de manière à obtenir une chaîne ne présentant pas d'interruption de la conjugaison ; le système d'électrons π est complètement étendu sur toute la chaîne. Les structures des principaux polymères conjugués étudiés sont reportées sur la Figure I.3.

Le plus souvent les unités constitutives sont des cycles conjugués ou hétérocycles aromatiques (Figure.1 c). De nombreux polymères substitués, dérivés des précédents, sont également étudiés. Dans certains cas des isomérisations sont possibles lors de la polymérisation. L'alternance de liaisons simples et multiples (ou le doublet libre d'un hétéroatome comme l'azote dans la polyaniline (Figure.2 d)) conduit, par recouvrement – conjugaison – des orbitales π à la formation d'une superorbitale continue où circulent les électrons. Il s'agit là d'une vision idéale dans laquelle la chaîne polymère est infinie, régulière et linéaire. [7]

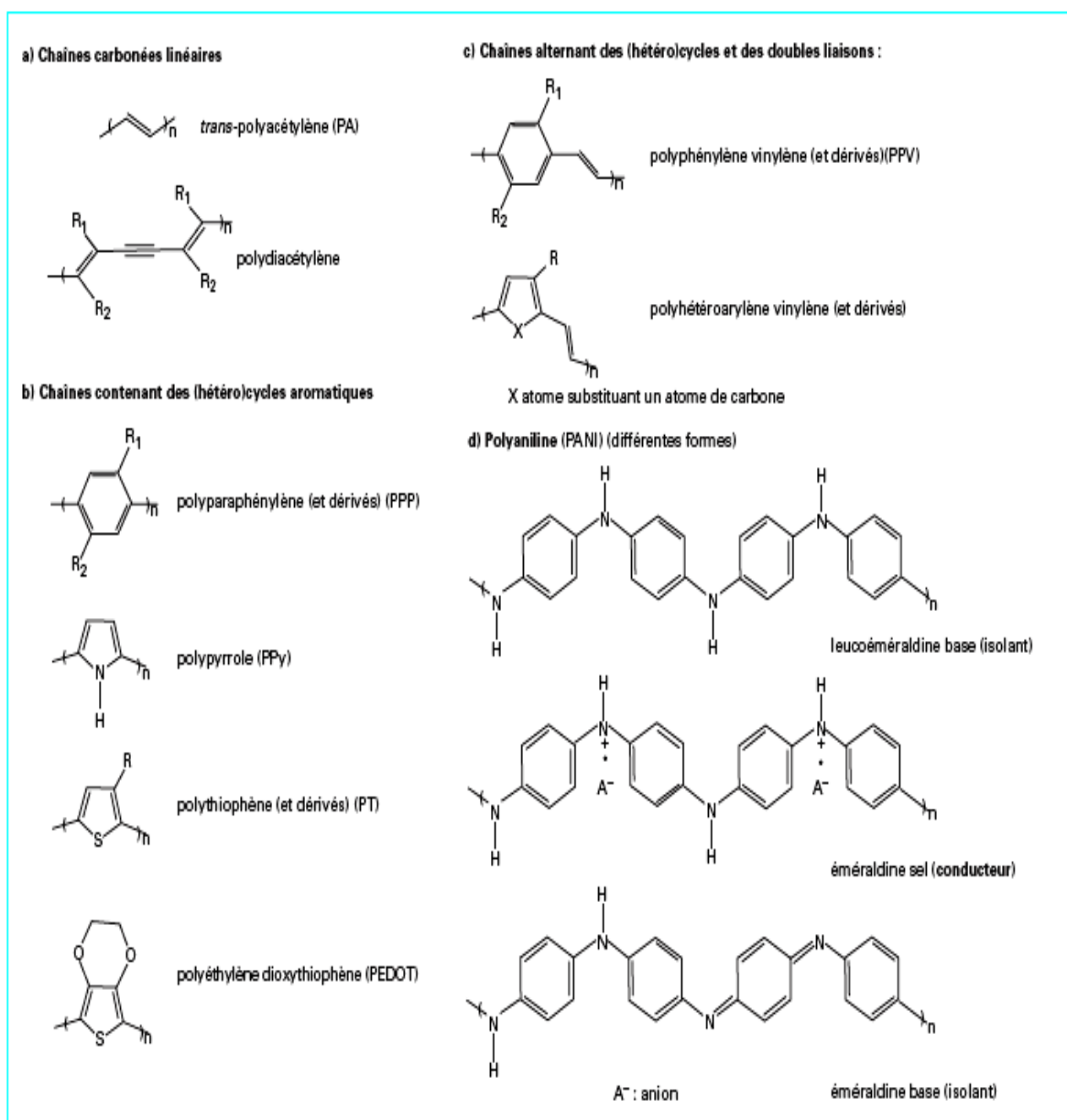


Figure. I.3 : Structures de quelques polymères conjugués

III. Structure des polymères conducteurs

III.1. Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons π). Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort

couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

III.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction (Figure I .4.)

Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ. [8]

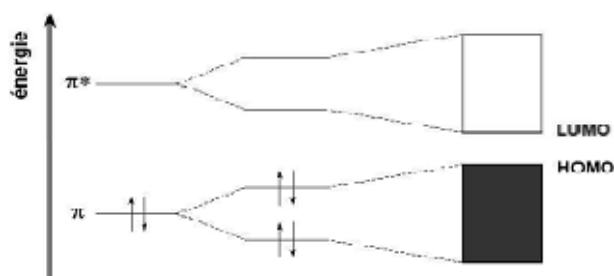


Figure I.4 : Structure de bandes des polymères conducteurs.

IV. Application des polymères conducteurs

Le champ d'application possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au

niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport électrique, l'électrochromisme, la microélectronique, le photovoltaïque. [9]

IV .1.Electrochromisme :

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'ecrans plats pour affichage ou pour télévision

IV .1.1.Principes de base

L'électrochromisme est un couplage de propriétés optiques modulables induites par les propriétés d'oxydoréduction du matériau. Il nous paraît donc indispensable d'introduire et d'expliquer l'absorption de rayonnement électromagnétique et de présenter les principes et les techniques électrochimiques. Nous pourrons alors ensuite exposer les matériaux et les dispositifs électrochromes [10].

IV .1.2.Electrochromes visible

Les polymères conducteurs présentent donc des propriétés électrochromes visibles. Dans le cas de nombreux polymères conducteurs, en particulier ceux à faibles longueurs de chaînes (oligomères), les états énergétiques intermédiaires créés dans la bande interdite sont très localisés et très discrets. Cette discrétion des états intermédiaires permet de faire apparaître des transitions plus circonscrites engendrant des bandes d'absorption assez étroites. Des polymères aux aspects multi couleurs au cours de l'oxydation sont alors possibles.

Les polymères conjugués à gap assez élevé sont colorés dans leur état oxydé (coloration anodique), et les polymères à faible gap assez élevé sont colorée dans leur état oxydé (coloration anodique), et les polymères à faible gap sont colorés dans leur état réduit (colorations cathodique)

Des dispositifs tels que décrits dans la premier partie peuvent alors être réalisés avec des polymères conducteurs comme matériaux électrochromes anodique et cathodique .

Les polymères conducteurs peuvent également être couplés à d'autres matériaux électrochromes : WO₃ , Bleu de Prusse [11].

Un des problèmes majeurs polymères conducteurs reste leur stabilité dans le temps. Ils sont en effet, pour la grande majorité d'entre eux, très sensibles aux UV. Leurs principaux atouts restent les temps de réponse optiques faibles par rapport aux oxydes métalliques et les possibilités d'obtenir plusieurs colorations [12].

IV .1.3.Applications des électrochromisme visibles

Trois applications principales de l'électrochromisme sont évoquées ici : les fenêtres intelligentes (smart windows), les miroirs automobiles et les afficheurs. Chacune de ces applications demande des caractéristiques bien particulières.

Pour les miroirs automobiles et les afficheurs, outre le contraste, le temps de réponse aux sollicitations électriques est un paramètre déterminant.

Les afficheurs électrochromes présentent l'avantage d'une consommation énergétique nettement plus faible que les cristaux liquides, et la possibilité de réaliser des afficheurs souples.

Les miroirs automobiles électrochromes font l'objet de recherches intenses depuis longtemps et de nombreuses conceptions de ces dispositifs ont été proposées. Des rétroviseurs électrochromes réalisés par les sociétés américaines Gentex et Donnelly [13,14] sont actuellement disponibles sur le marché.

V..Rappels sur les semi-conducteurs :

V.1. Les semi-conducteurs :

Ils sont caractérisés d'une part, par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et d'autre part, par une conductivité moyenne. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. La résistivité électrique est comprise entre 10^{-4} et $10^{-6} \Omega.m$; elle est supérieure à celle des conducteurs ($10^{-8} \Omega.m$) et inférieure celle des isolants ($10^{22} \Omega.m$). [15]

V.2. Types des semi-conducteurs :

Un concept important qui intervient pour les semi-conducteurs est celui du niveau de Fermi, E_F . On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est $\frac{1}{2}$. Pour un semi-conducteur de type n , E_F se trouve légèrement au-dessous de la limite de bande de conduction. De même, pour les semi-conducteurs de type p , E_F se trouve juste au-dessus de la limite de la bande de valence.

VI. Dopage chimique et conduction électrique

Le dopage d'un semi-conducteur consiste à modifier la densité des porteurs de charges par addition délibérée d'impuretés, soit en augmentant le nombre des électrons de conduction (dopage n), soit en augmentant le nombre de trous positifs (dopage p). Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution par exemple dans le réseau du silicium, des niveaux d'énergie (E_d) apparaissent dans la bande interdite, soit près de la bande de conduction pour un donneur (dopage n), soit près de la bande de valence pour un accepteur (dopage p). Les impuretés sont facilement thermoionisées (E_d de l'ordre de quelques centièmes d'électron-volt) : soit des électrons passent dans la bande de conduction (dopage n), soit des trous apparaissent dans la bande de valence (dopage p). Une conduction est alors possible grâce aux électrons apportés dans la bande de conduction (ou aux trous introduits dans la bande de valence).

Le terme de dopage a été étendu aux polymères conducteurs puisque c'est lors de l'introduction d'« impuretés » (contre-ions) qu'ils passent de l'état neutre (semi-conducteur) à l'état conducteur. Cependant, comparé au dopage des semi-conducteurs inorganiques, le dopage des polymères conjugués est de nature différente car relevant de processus différents et réalisé à des taux de l'ordre de 10 à 30 % (contre quelques parties par million pour les semi-conducteurs inorganiques).

La Figure.I.5 présente la conductivité électrique de quelques polymères conducteurs. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères et assurent l'électroneutralité de l'ensemble.

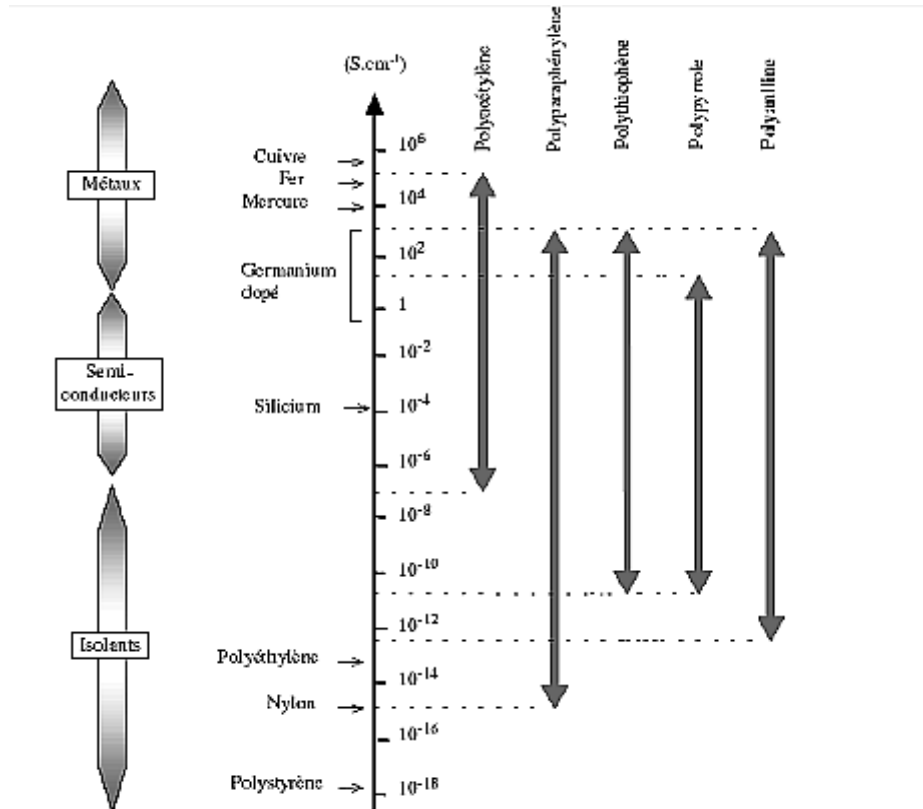


Figure I.5 : Conductivités électriques de polymères conducteurs.

Le dopage peut être effectué selon plusieurs méthodes : dopage chimique, électrochimique, photochimique ou par injection de charges à l'interface Métal/Semi-conducteur.

VI.1. Dopage chimique

Il s'agit d'un dopage redox par transfert de charges entre le dopant et les chaînes du polymère conjugué [13,16]. Au cours du dopage, il y a transfert d'électrons, ce qui modifie le nombre total d'électrons π de ses derniers. Comme toute réaction d'oxydoréduction, ce dopage est réversible.

VI.2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur (difficilement contrôlable par le procédé de dopage chimique). Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de

l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode.

IV.3. Dopage photochimique

Le polymère semi-conducteur est localement oxydé et réduit par photo-absorption et séparation de charges (exposition à un rayonnement d'énergie ($h\nu$) supérieur à son gap). Il y a ainsi création de paires électron-trou et séparation en porteurs de charge libres. A l'issue de cette photo-excitation, une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative donnant ainsi naissance à une photoluminescence (poly(p-phenylene vinylene), poly p-phenyl phenol) ou pas (Polyacétyle, polythiophène).

IV.4. Dopage par injection de charges à l'interface Métal/Semiconducteur

Les électrons et les trous peuvent être injectés à partir de contacts métalliques respectivement dans les bandes π^* et π du polymère conjugué. Le polymère est alors oxydé (les électrons sont ajoutés à la bande π^*) ou réduit (les électrons sont éliminés de la bande π). Contrairement au cas du dopage chimique ou électrochimique, il n'y a pas d'introduction de contre-ions en utilisant cette méthode.

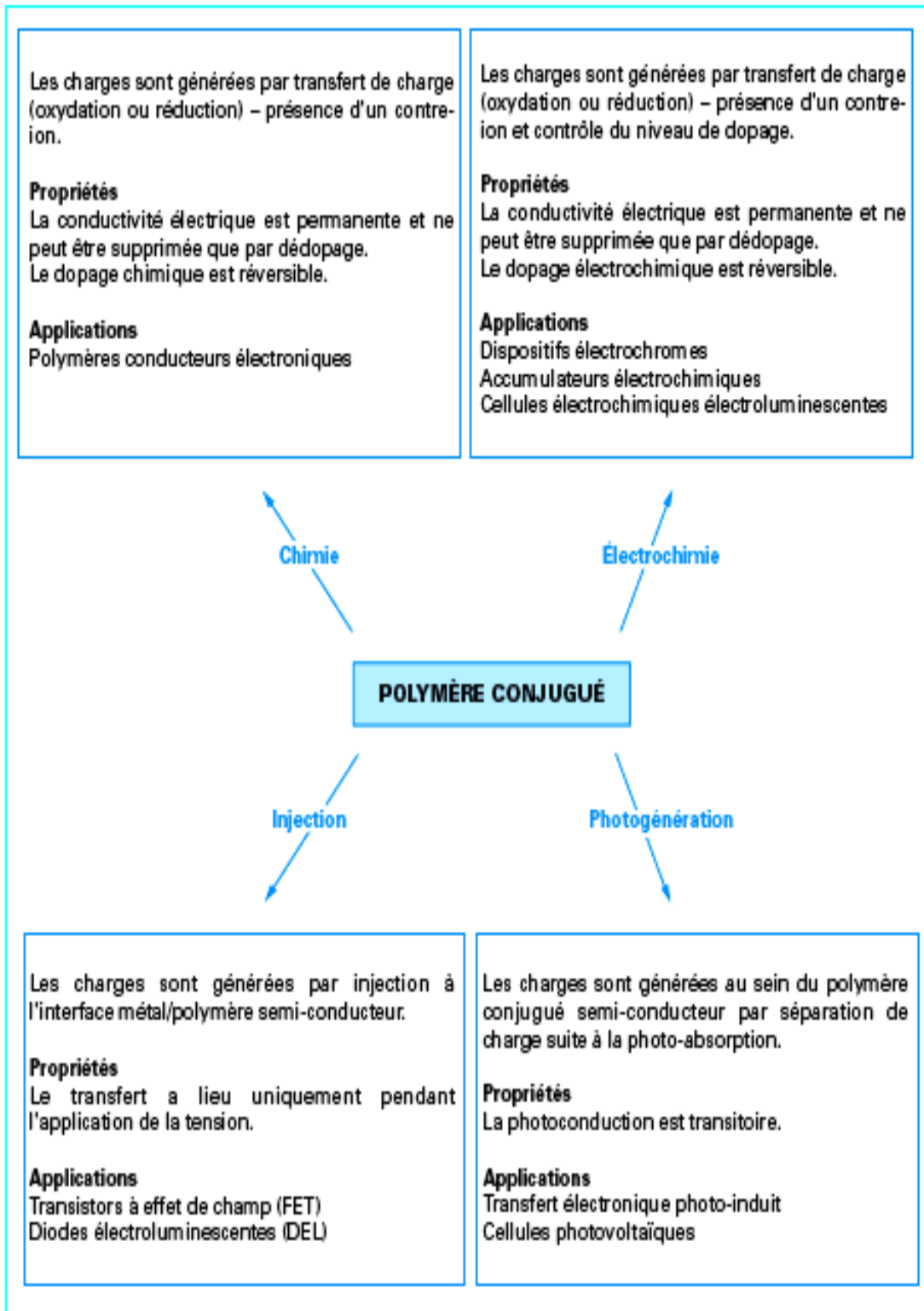


Figure.I.6: Principales méthodes de génération de charges au sein des polymères conjugués

Références bibliographiques

- [1] Zhung Li, Wenbin Zhang and Shaojun Dong, *J. Electroanal. Chem*; 317 (1991) 109-116.
- [2] L. M. Peter, K. G. U. Wijayantha, *Electrochimica Acta*. 45 (2000) 4543-4551.
- [3] LinNiu, Qi uhong Li, Fenghua Wei, Suxiang Wu, Penpeng liu, Xiaoli Cao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 578 (2005) 331-337.
- [4] L. Li, W. Chen, N. Xu, Z.G. Xaio, G. Xue, *J. Mater; Sci*. 39 (2004) 2395.
- [5] G.Zotti, G. Schiavon, N. Commisso, *Synth. Metals*; 36 (1990) 337-351.
- [6] B. Nessark, Z. Kotkowska-Machnik, F. Tedjar, *J. Electroanal. Chem*; 269 (1990) 263.
- [7] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2574 (2001)
- [8] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, *Synth. Met*; 96 (1998) 177.
- [9] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, and J. A. Goitia. *J. Appl. Phys*; 79 (1996) 2745.
- [10]. P.J. Atkins, *Chimie Physique (6ème édition)* ; De Boek Université, Paris (1997)
- [11]. J.S.E.M. Svensson and C.G. Granqvist, *Proc. SPIE*, **502**, 30 (1984).
- [12]. J.M. Bell and J.P. Matthews, *Materials Forum*, **22**, 1 (1998).
- [13]. J.R. Rumsey et al., Gentex Corporation, Patent 6170956, USA (2001).
- [14].. J.P. Desmond et al., Donnelly Corporation, Patent 6183119, USA (2001).
- [15] http://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreau/physique_du_solide, [Online] [Cited: août 14, 2011].
- [16] D.A. Neamen, *Semiconductor physics and devices*, 3 éd., New York, Mc Graw-Hill, 2003.

Synthèse & Caractérisation du PTS

I. Introduction

On désigne par cette partie la description de l'ensemble des manipulations qui sont effectuées dans le cadre de la synthèse du poly (PTS). La partie expérimentale se compose de deux volets, le premier représente la partie chimique proprement parlé, englobant la synthèse du monomère, copolymère et les traitements nécessaires à leur récupération dans les meilleures conditions. Le second volet regroupe l'ensemble des techniques de caractérisation du produit synthétisé (RMN, UV-Visible, ATG.....).

II. Synthèse de monomère

II.1. Description des expériences

II.1.1 Préparation de l'anhydride succinique

Dans un ballon de 150 ml muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, on introduit 1 eq d'acide succinique et 1.33 eq d'anhydride acétique.

- Chauffer à reflux doucement pendant 15 à 20 min
- Laisser d'abord refroidir lentement et observer la recristallisation.
- Introduire le ballon dans la glace.
- Filtrer sur un Büchner et laver à l'aide de petite quantité de l'éther.
- Déterminer le point de fusion de produit ; $T_f = 147C^0$

II.1.2. Préparation d'acide succinanilique :

II.1.2.1. Mode opératoire :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux en mélange 1eq d'anhydride succinique dissout dans 10 ml de toluène avec une quantité de 1eq d'aniline solubilisée dans 16.6 ml de toluène additionner goutte a goutte. Le tout est Chauffé à reflux pendant 170 minutes.

A la fin de la réaction le mélange est filtré et essorer sous vide a fin de récupérer le produit.

Schéma réactionnel :

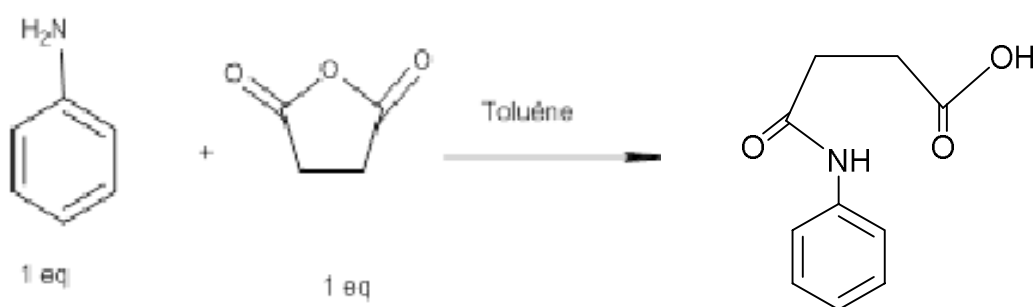


Schéma II.1. Synthèse de l'acide succinamilique

Mécanisme réactionnel :

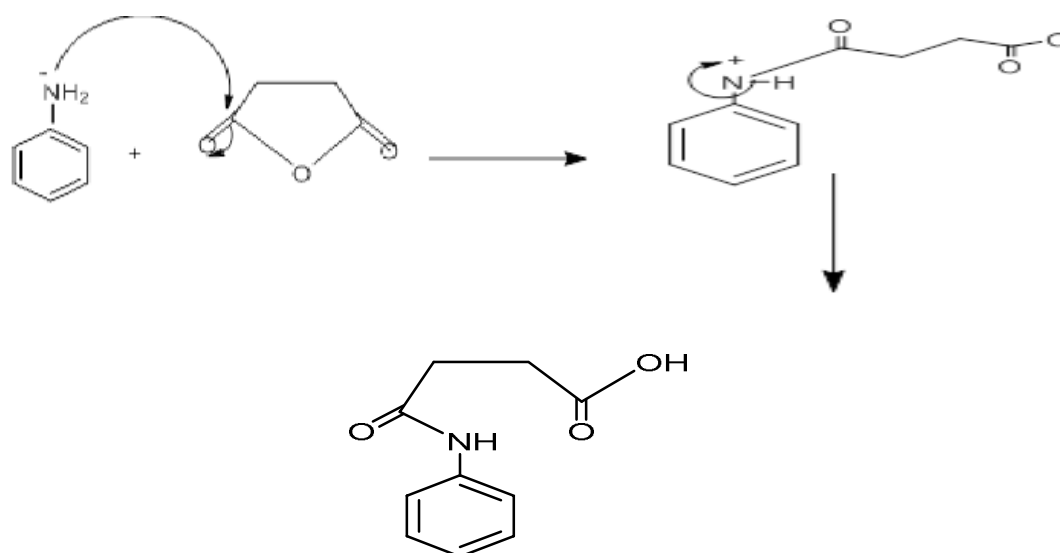


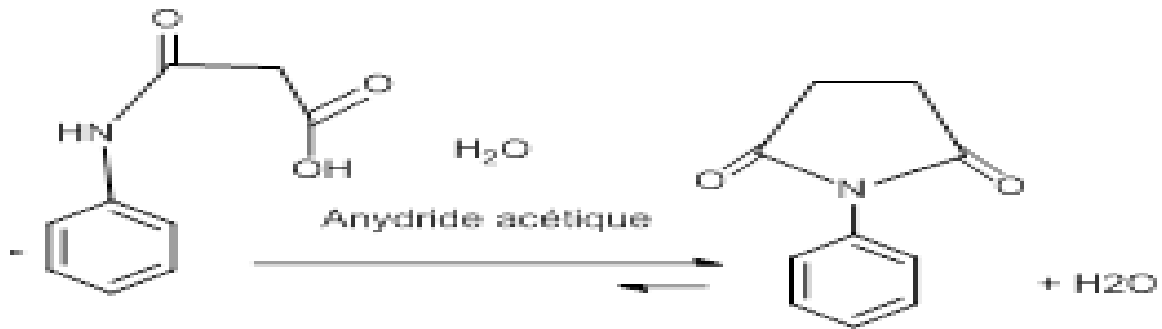
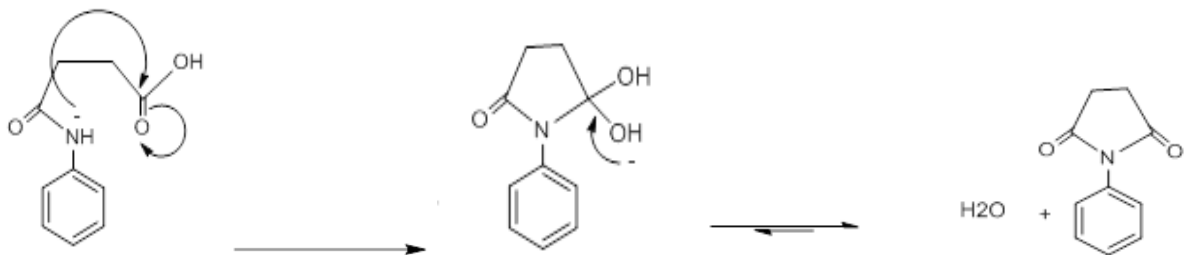
Schéma II.2 : Mécanisme réactionnel de l'acide succinamilique

Le rendement réactionnel est de l'ordre de 75%.

II.1.3. Formation de n-phényle succinimide :

II.1.3.1. Mode opératoire :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux en mélange 1eq d'acide succinamilique, Placer une ampoule à décanter qui contient 2.7eq d'anhydride acétique puis l'ajouter goutte à goutte tout en agitant pendant 150 min.

Schéma réactionnel :**Schéma. II.3 : Synthèse du n-PS****Mécanisme de n-phényle succinimide :****Schéma II.4 : mécanisme du n-PS**

Après le traitement de purification du produit, un rendement de 50% de la réaction est enregistré.

III. Caractérisations chimiques**III.1. Caractérisation de l'AS par spectroscopie infrarouge**

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la région 400-4000 cm⁻¹ avec un spectromètre à transformée de Fourier IFS 66 à l'université des sciences et de la technologie d'Oran.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation

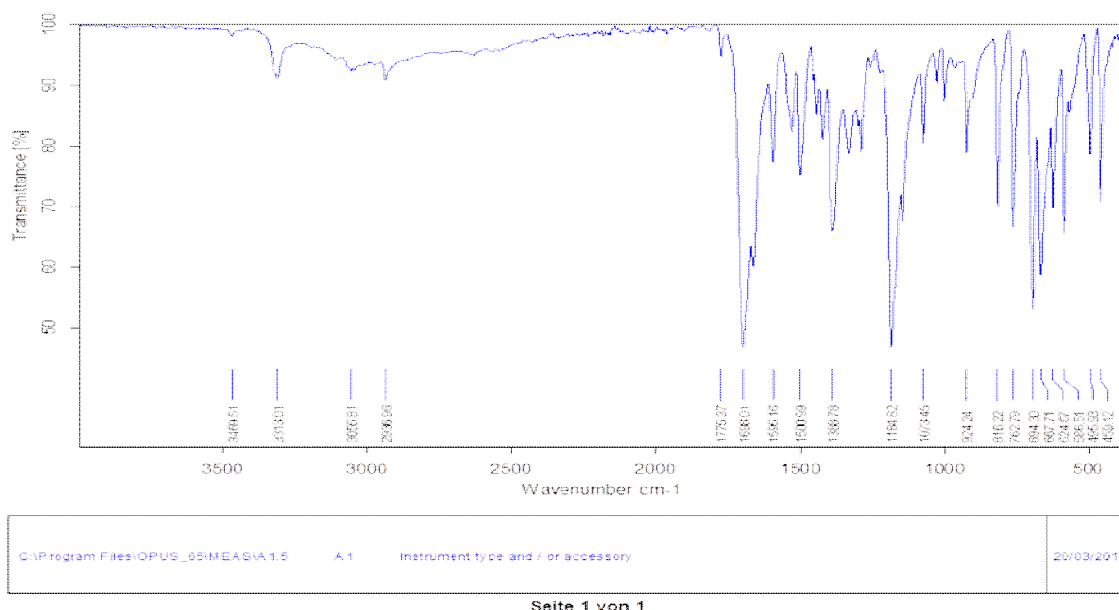


Figure II.5 : Spectre infrarouge de l'acide succinilique

Le spectre IR représenté dans la **figure II.1** montre les bandes caractéristiques regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Résultats de l'analyse de l'AS par IR.

Liaisons	Longueur d'onde
Liaison O-H	3313.01 Cm^{-1}
Liaison N-H	3055.81 Cm^{-1}
Liaison C=O	1698.01 Cm^{-1}
Elongation symétrique de COO^-	1386.76 Cm^{-1}
Elongation asymétrique de COO^-	1595.16 Cm^{-1}

III.2. Caractérisation du n-PS par spectroscopie infrarouge

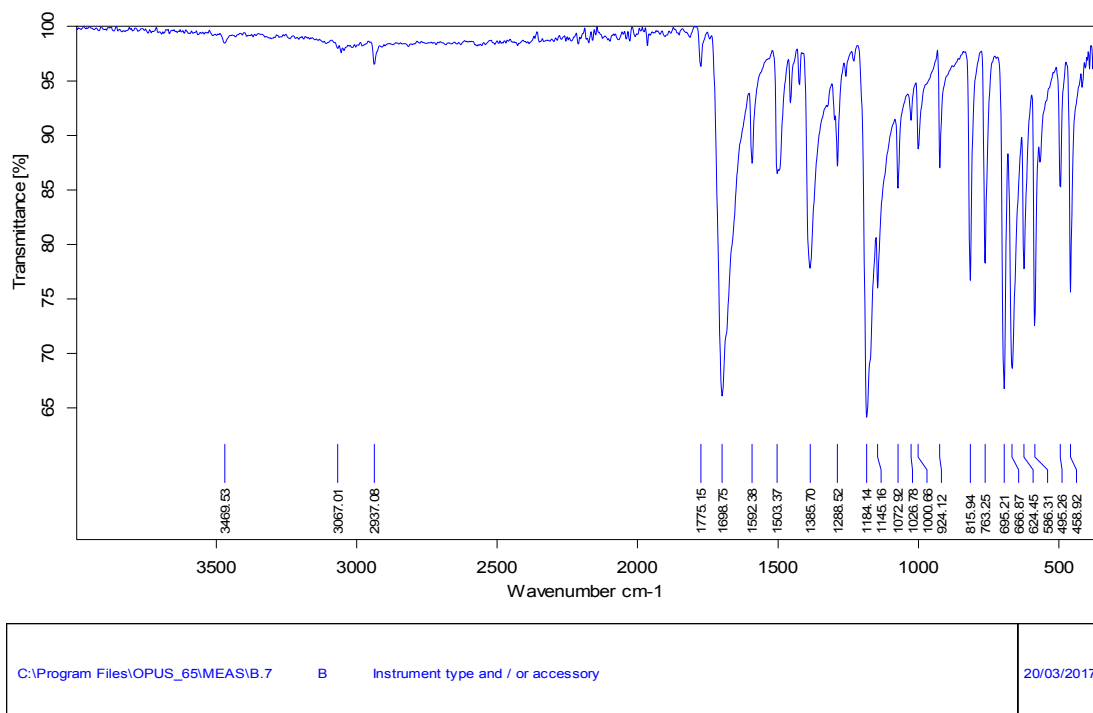


Figure II.6 : Spectre infrarouge de n-phényle succinimide

L'ensemble des résultats fournis par la spectroscopie IR sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Résultats de l'analyse du n-PS par IR

Liaisons	Longueur d'onde
C=O	1688.75 Cm^{-1}
C=C	1592.38 Cm^{-1}
N-C	1184.14 Cm^{-1}

III.3. Caractérisation du n-PS par RMN¹H

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton du n-PS ont été enregistrés à la fréquence de 400 MHz dans le chloroforme deutéré (C.R.A.P.C EXPERTISE).

Chapitre II

Synthèse et caractérisation

L'analyse démontre une série de signaux multiplet (massif large) dans la zone aromatique

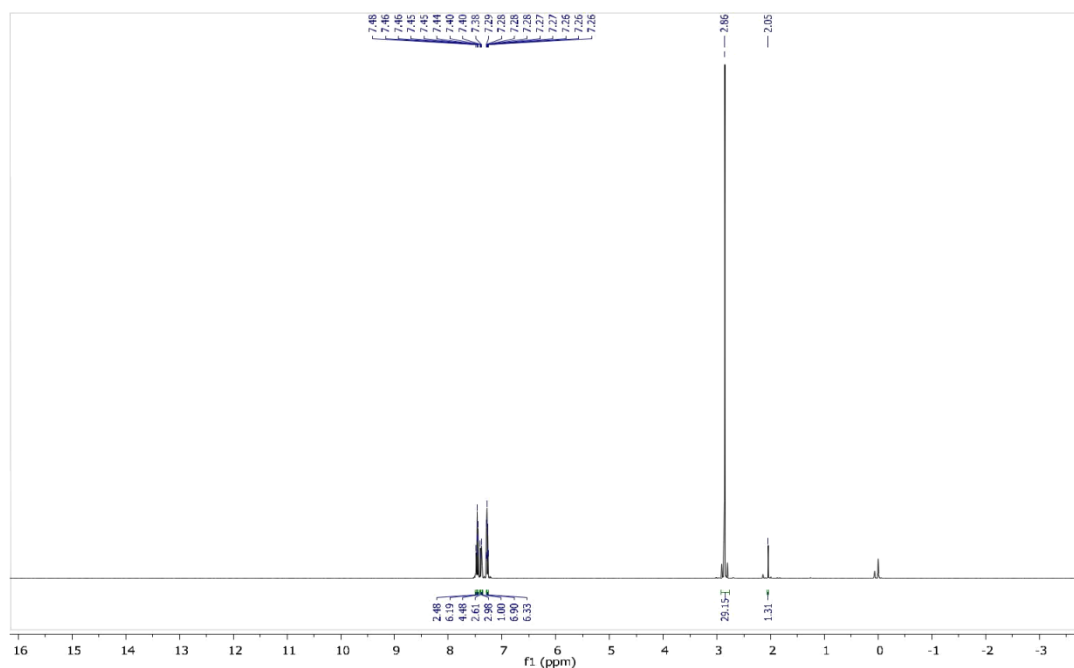


Figure II.7 : Spectre RMN ^1H du n-PS

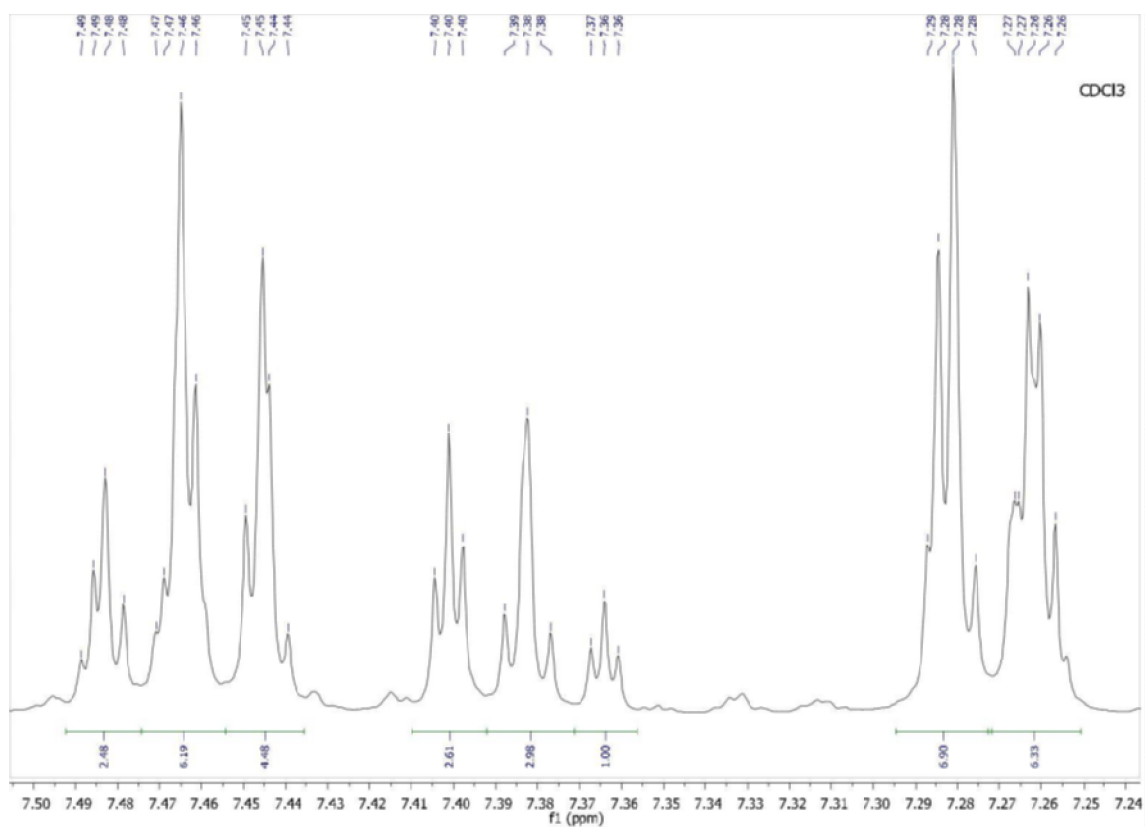


Figure II.8 : Spectre RMN ^1H du n-PS (Zoom $\delta = 7.24\text{-}7.50$ ppm).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Résultats de l'analyse du n-PS par la RMN ^1H

proton		Déplacement (ppm)
CH ₂		2.86 ppm
(C ₂ H ₅) ₂ O CH ₂		2.05 ppm
ZONE AROMATIQUE $\delta = 7.24\text{-}7.50$ ppm		
2H (ortho)	1H (para)	2H (méta)
7.24-7.295ppm	7.355-7.41ppm	7.43-7.50ppm

III.4. Caractérisation du n-PS par RMN ^{13}C

L'analyse du n-PS par la RMN ^{13}C a fait apparaître des signaux clairs dont 04 sont localisés dans la zone aromatique.

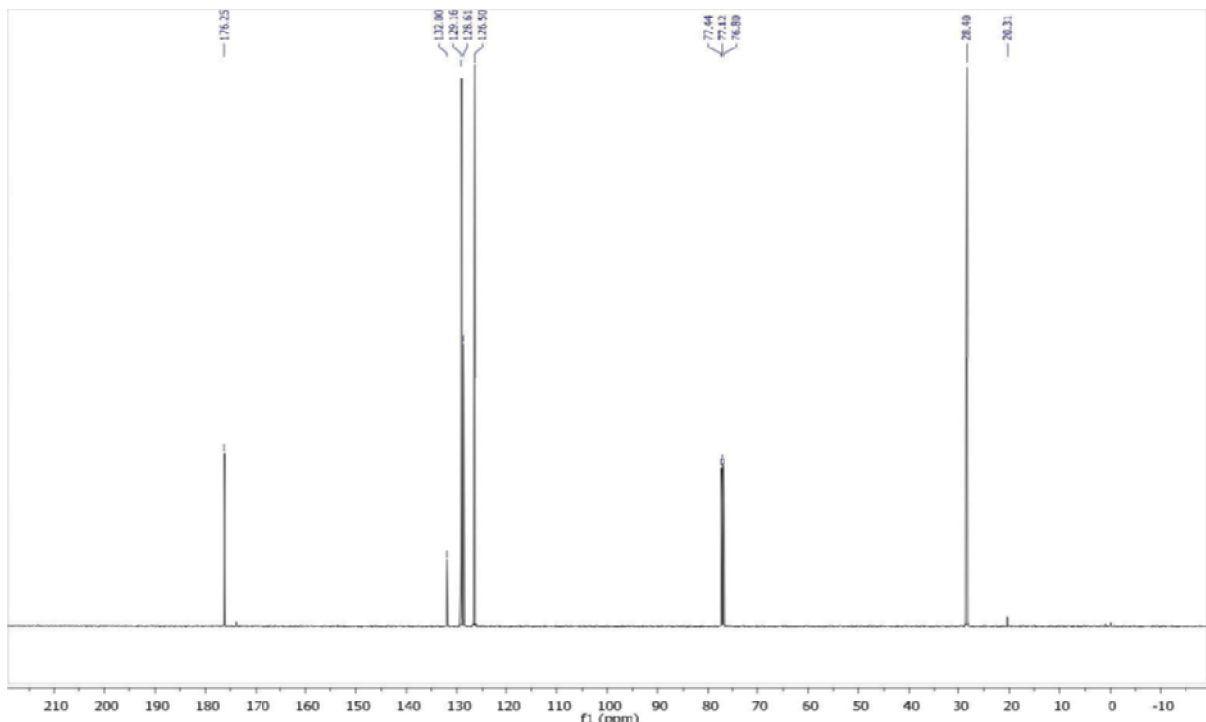


Figure II.9: Spectre RMN ^{13}C du n-PS

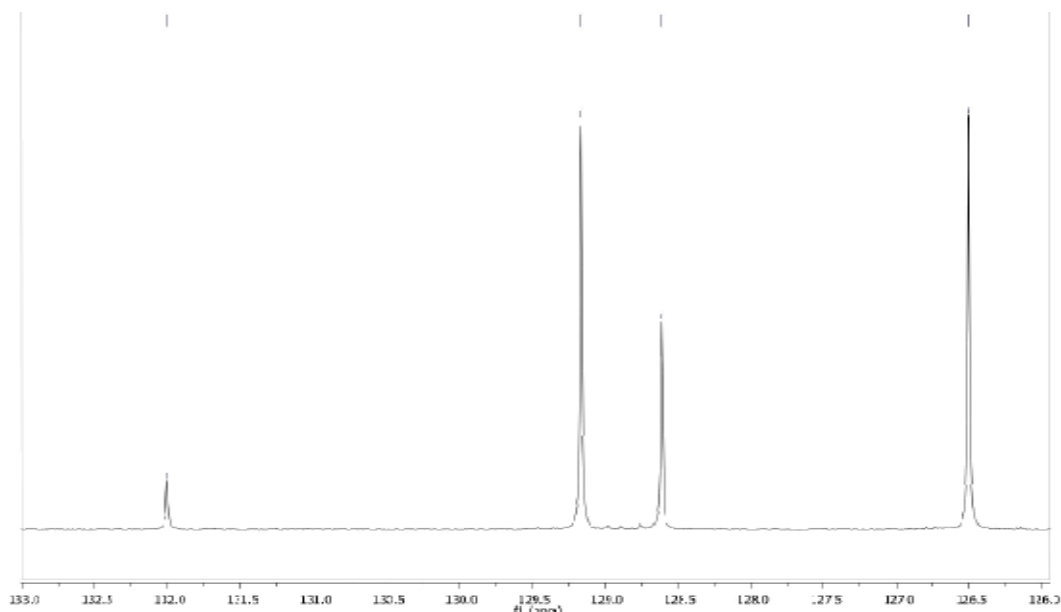


Figure II.10 : Spectre RMN ^{13}C du n-PS (Zoom $\delta = 126-133$ ppm)

Les informations fournies par la RMN ^{13}C sont réunies dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Résultats de l'analyse du n-PS par la RMN ^{13}C

Zone aromatique 126-129.5 ppm	C (méta)	126.5 ppm
	C (para)	128.61 ppm
	C (ortho)	129.16 ppm
C-N	132 ppm	
C=O	176 ppm	
CH ₂	28.40 ppm	

IV. Synthèse du PTS

La Synthèse de copolymère constitue un bon moyen pour moduler les propriétés (Propriétés optiques, propriétés électrochimiques, mobilité des charges, stabilité chimique et thermique...), en jouant sur la nature des monomères, leur composition et la structure des polymères résultant (aléatoire, alterné, bloc...).

IV.1. Mode opératoire

Le Protocol de synthèse adopter pour l'obtention du Copolymérisation est décrit comme suivants:

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux en mélange 4.55 g de n-phényle succinimide dissout dans 20 ml de dichlorométhane avec une point de spatule de FeCl_3 anhydre et avec une quantité de 3.7 ml de thiophène goutte a goutte durant 20min après on less la polymérisation passe durant 78h a température ne dépasse pas 38°C .

VI.2. Traitement des échantillons et caractérisation

A la fin de la réaction le mélange est filtré et lavé avec l' ether comme un solvant pour éliminer le thiophane, le n-phényle succin imide et le FeCl_3 . Le rendement réactionnel est egal à 30 %

Schéma réactionnel:

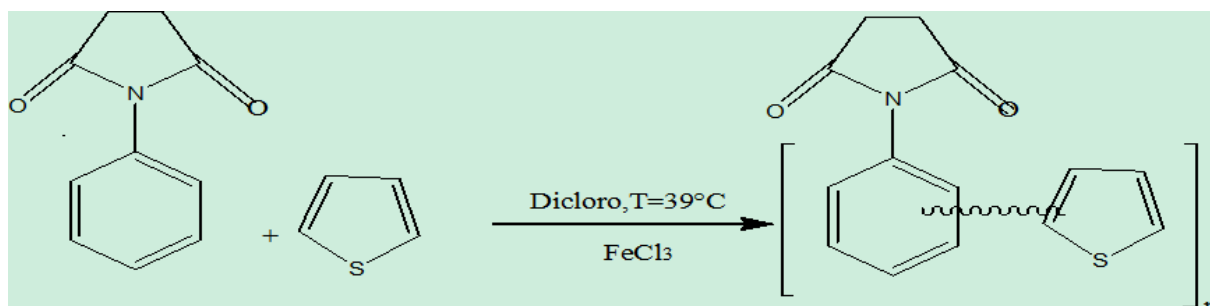


Schéma 5. Synthèse du PTS

VI.3. Caractérisation Thermique du PTS

L'analyse thermique ATG/DSC ont été enregistrés sur un appareil SDT Q600 TA Instrument .

VI.3.1. Analyse Enthalpique Différentielle du PTS

L'analyse thermique Différentielle DSC ont été enregistrés sur un appareil SDT Q600 TA Instrument . Cette expérience est réalisée sous atmosphère inerte (Ne).de 50°C à 250°C avec une vitesse de montée en température de 2°C.min⁻¹.

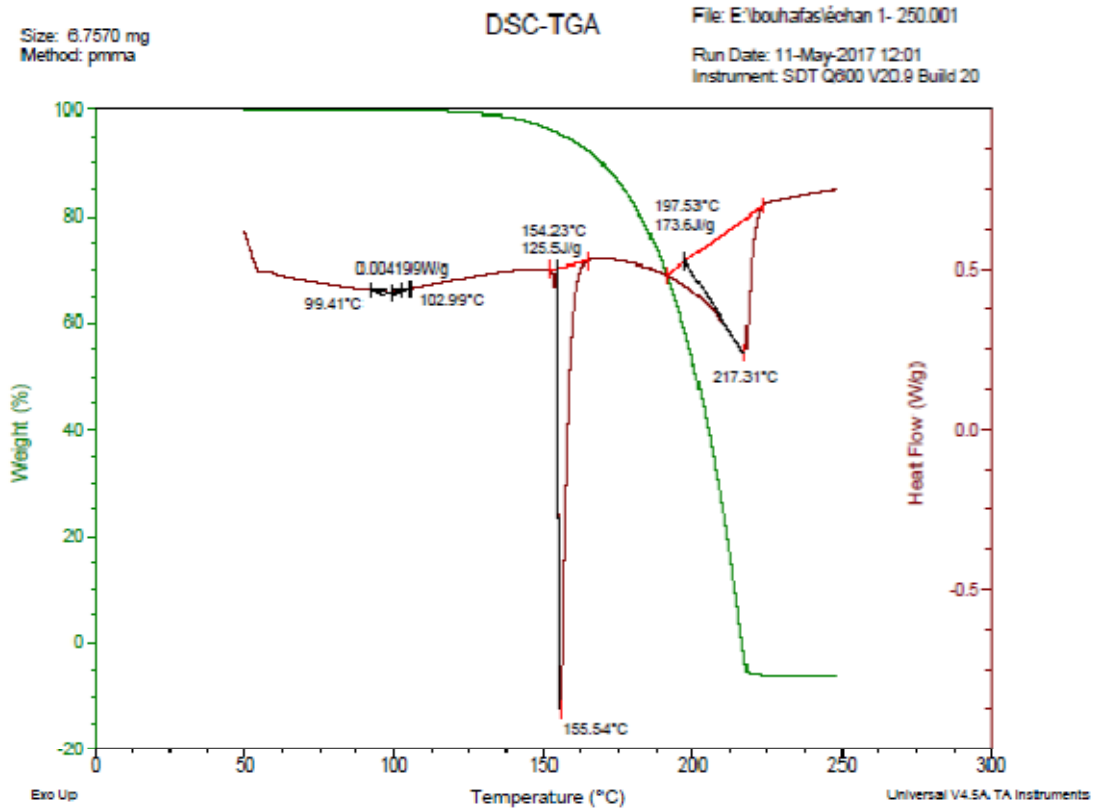


Figure II.7: Thermogramme DSC du PTS

D'après le thermogramme représenté sur la figure on constat la présence de deux pics de endothermique caractéristique a la fusion de la partie cristalline. Les deux températures sont $T_{f \text{ onset}} = 154.23 \text{ }^\circ\text{C}$ et 197.53°C respectivement. La transition vitreuse du copolymere T_g est enregistrée a 99.41°C .

IV.3.2. Analyse thermogravimétrique du PTS:

Cette méthode consiste à enregistrer dans le temps la perte de masse du copolymère lorsque celui-ci est soumis à une température croissante.

L'expérience est réalisée sous atmosphère inerte entre 50 et 250 °C avec une vitesse de 2 k/min.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure 02. Le thermogramme montre que le PTS présente une certaine stabilité lorsque la température est inférieure à 213 °C. Au-delà de cette valeur, il subit une première « Onset » de décomposition thermique.

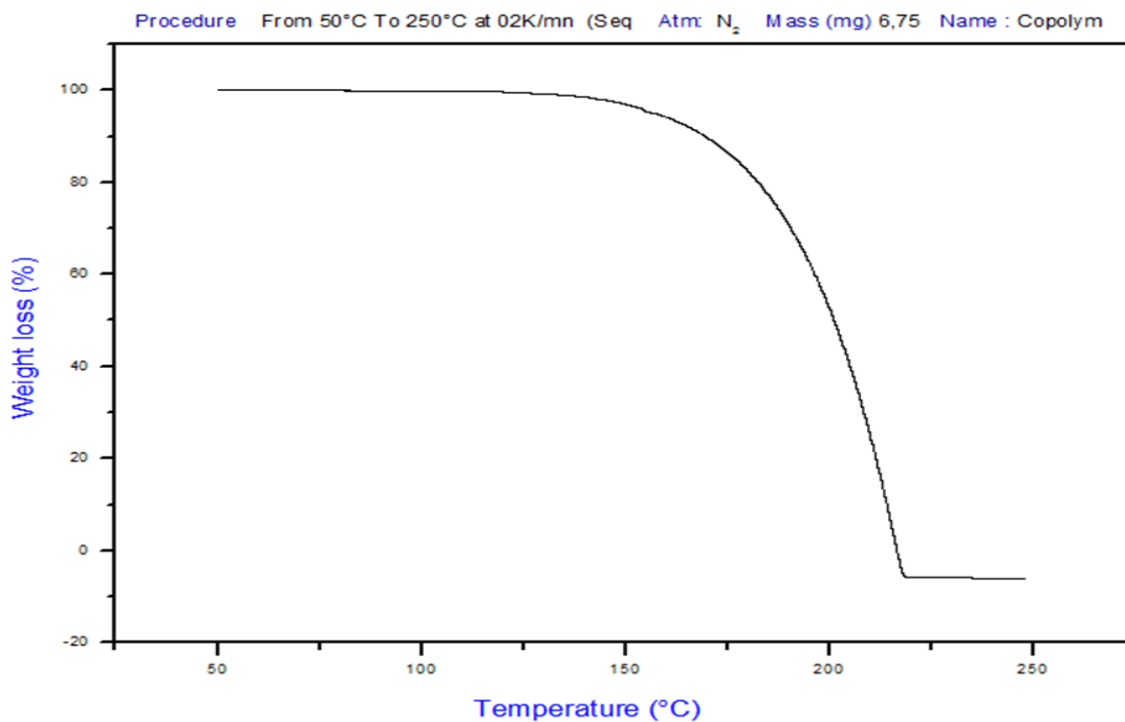


Figure II.8: Thermogramme ATG du PTS

IV.3.3. Caractérisation du PTS par la RMN ¹H.

Les résultats obtenus par la RMN¹H est qui sont représentés dans la figure font apparaitre une série de signaux multiplet (massif large) dans la zone aromatique.

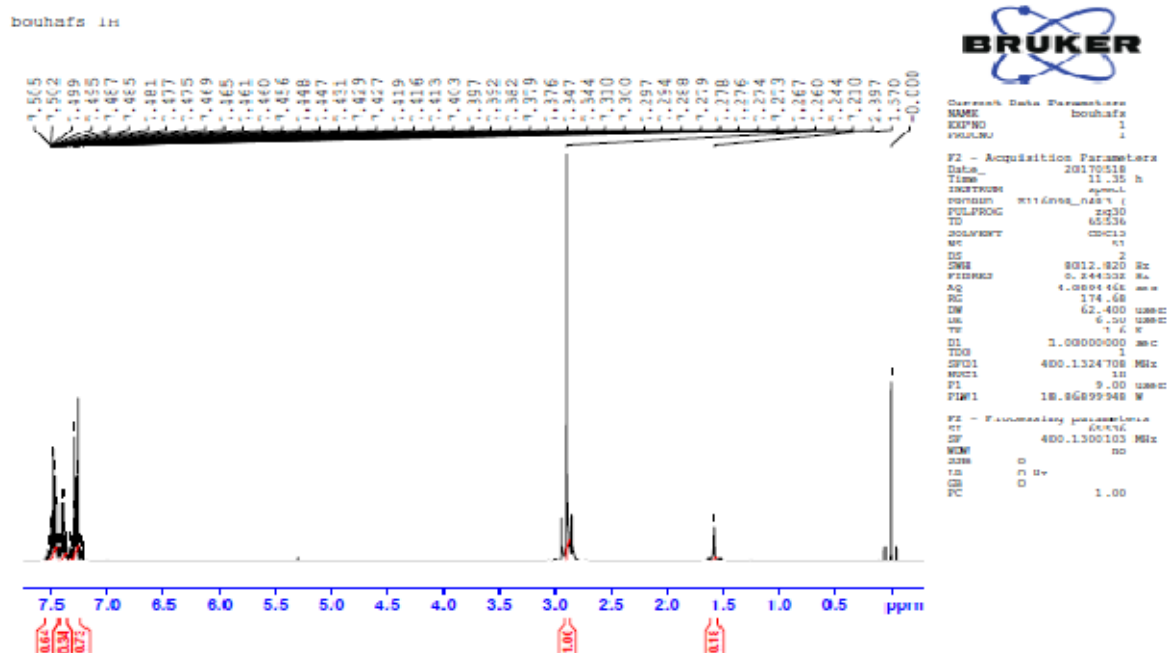


Figure II.9: Spectre RMN ^1H du PTS

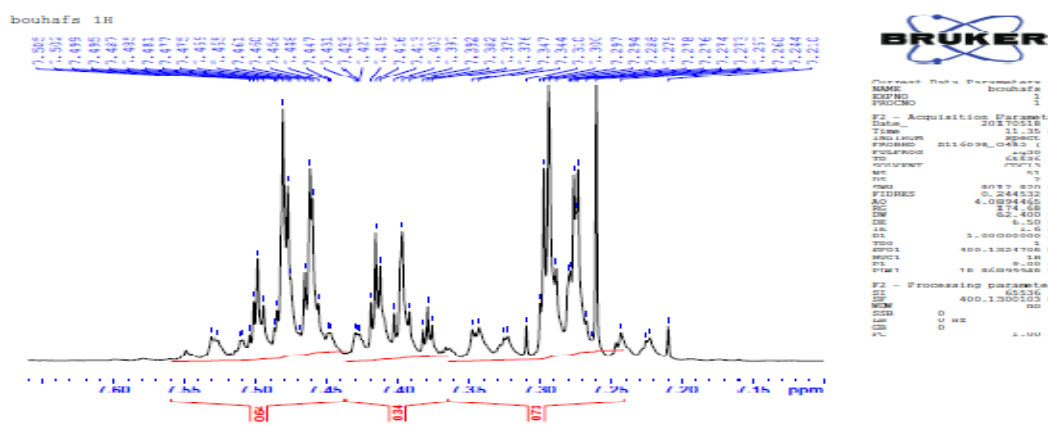


Figure II.10 : Spectre RMN ^1H zone aromatique du PTS

D'après les informations fournis par la RMN ^1H on constate la présence des pics caractéristiques suivants :

Les protons de la succinimide résonne sous forme d'un singulier à 2.9 ppm, ceux de la zone aromatique résonne sous forme des multiplier entre 7.20 et 7.55 ppm. Les protons du thiophène quant a eux résonne à 7.23.

IV.3.3. Caractérisation du PTS par la DRX.

Afin de vérifier la structure de copolymère obtenu, des mesures de diffraction X aux grands angles ont été réalisées sur une poudre de notre copolymère. La **Figure II.11** présente le spectre de diffraction obtenu.

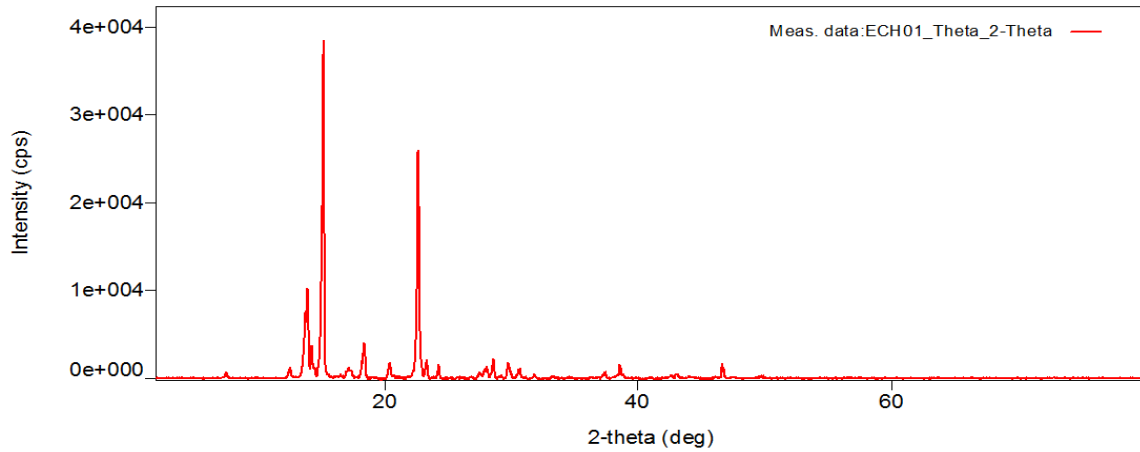


Figure II.11. Diffractogramme du PTS

A partir du spectre de diffraction de rayon X aux grands angles de la poudre de PTS obtenus, on constate la présence des pics de diffraction caractéristique au domaine cristallin ce qui confirme les résultats obtenus par la DSC. Le PTS présente une structure cristalline.

Partie expérimentale

I- Techniques d'analyses

Pour la caractérisation des produits obtenus, nous avons utilisé les techniques de caractérisations usuelles telles que la RMN¹H, RMN¹³C, FTIR et l'analyse enthalpique différentielle (DSC).

I.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil BRUKER-Ascendi (400 MHz) au C.R.A.P.C EXPERTISE. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tetraméthylsilane (TMS).

I.2. Spectroscopie Infrarouge (IR-FT)

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés dans la région 400-4000 cm⁻¹ avec un spectromètre à transformée de Fourier IFS 66 à l'université des sciences et de la technologie d'Oran.

I.3. Analyses thermiques

Les analyses enthalpique différentielles sont effectuées avec un appareil SDT Q600 TA Instrument

I.4. Point de fusion

Le point de fusion du produit est déterminé expérimentalement par l'utilisation d'un banc KOFLER. Cette technique permet l'obtention des résultats précis à plus ou moins un degré Celsius.

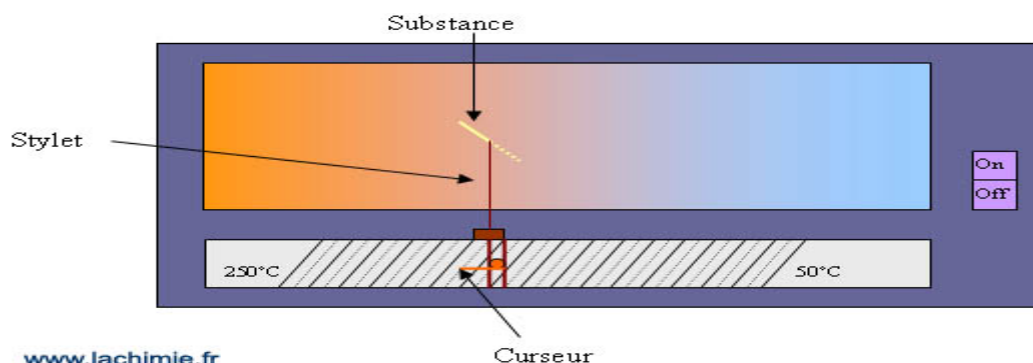


Figure III.1 : Un banc **Kofler**

II. Purification des produits utilisés

II.1. Aniline

Il s'agit de purifier l'aniline disponible dans le commerce par une simple distillation, le produit de départ est incolore et il nécessite une double protection, il doit être conservé à froid (environs 4°C) et à l'abri de la lumière.

II.2. Anhydride succinique

L'anhydride succinique est utilisé sans d'avantage de purification. Les autres réactifs (anhydride acétique et l'acide succinique) et les solvants sont purifiés selon les méthodes classiques.

III. Synthèse de n-phényle succinimide

III.1. Préparation du réactif (l'anhydride succinique)

Dans un ballon de 150 ml muni d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, on introduit 1 eq d'acide succinique et 1.33 eq d'anhydride acétique, le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 min. En fin de réaction le mélange est laissé refroidir, ensuite il sera plongé dans un bain de glace. La récupération du produit se fait par une simple filtration accompagner par un lavage avec l'éther. Le point de fusion du produit est déterminé en fin de purification.

III.2. Synthèse du monomère (n-phényle succinimide)

La synthèse de n-phényle succinimide se fait selon les étapes suivantes :

1. Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux en mélange 1eq d'anhydride succinique dissout dans 10 ml de toluène avec une quantité de 1eq d'aniline solubilisée dans 16.6 ml de toluène additionner goutte a goutte. Le tout est Chauffé à reflux pendant 170 minutes.
2. A la fin de la réaction le mélange est filtré et essorer sous vide a fin de récupérer le produit.

Le schéma réactionnel :

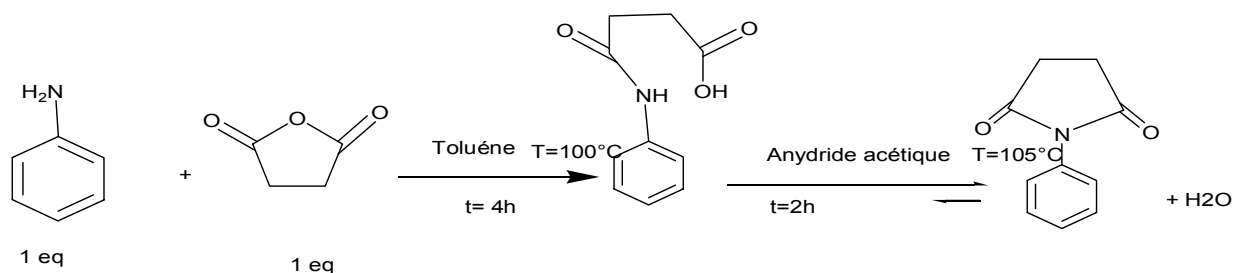


Schéma. III.1 : Synthèse du n-PS

Il est vivement recommandé de manipuler le monomère synthétisé avec des gants lorsque des réactifs nocifs ou toxiques ont été utilisés lors de la synthèse (ces réactifs pourraient être insérés dans le monomère).

III.3. Synthèse du PTS

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux en mélange 4.55 g de n-phénylsuccinimide dissout dans 20 ml de dichlorométhane avec une pointe de spatule de FeCl₃ et avec une quantité de 3.7 ml de thiophène goutte à goutte durant 20min après on laisse la polymérisation passer durant 78h à température ne dépasse pas 38°C .

A la fin de la réaction le mélange est filtré et lavé avec l'ether comme un solvant pour éliminer le thiophane, le n-phénylsuccinimide et le FeCl₃ anhydre . Le rendement réactionnel est égal à 30 %

Schéma réactionnel :

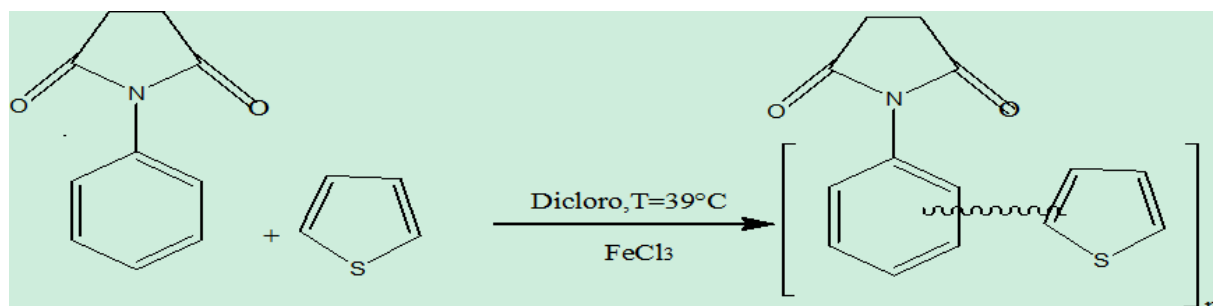


Schéma III.2. Synthèse du PTS

Conclusion :

Au cours de cette étude nous avons montré que le nouveau procédé de copolymérisation adapté à permis la synthèse du PTS.

Les résultats des différentes méthodes d'analyse utilisées dans cette étude : FTIR, RMN¹H, RMN¹³C, DSC et ATG ont permis d'avancer les conclusions suivantes :

La synthèse du PTS est réalisable par la copolymérisation du thiophène et le n-phényle succinimide.

Les résultats de le RMN¹H et RMN¹³C confirme la structure de n-phényle succinimide et le PTS.

Le PTS présente une bonne stabilité thermique au dessous de 213 °C.

- Comme perspectives nous envisageons faire une collaboration avec un laboratoire spécialisé afin de l'impliquer dans une application adéquate dans le domaine photovoltaïque ou électrochromisme.

Résumé

Le présent travail est consacré à la synthèse et caractérisations de polymère semi-conducteurs. A travers cette étude nous avons adapté une nouvelle stratégie de synthèse du copolymère avec des propriétés thermique remarquable en utilisant le thiophène et le n-phényle succinimide.

Ce travail comprend deux volets, le premier est consacré a la synthèse d'un monomère qui fera l'objet d'une réaction de copolymérisation avec le thiophène, le mode opératoire, le traitement des échantillons ainsi que leurs caractérisations seront détaillés dans le deuxième volet de travail.

Des méthodes de caractérisations structurales (RMN^1H , $RMN^{13}C$ et IR), et thermiques (ATG/DSC) ont permis d'identifier les produit obtenus et de maitre le point sur leurs différents propriétés thermiques.

Mots clefs

Polymères semi-conducteurs, faible gap, polymères conjugués, polycondensation.