



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

Mémoire

Présenté par :

-BELMESSABIH BARKAHOUM
-SOFIANE ZINEB

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie
Spécialité: CHIMIE ORGANIQUE

Sujet :

**Synthèse d'un semi-conducteur organique à
base de thiophène**

Soutenu le: 30/11./2020

Devant le jury:

Pr M .Chaib	Président	UNIV .Tiaret
Me^{me} S .Dahane	Examineur	UNIV .Tiaret
Mr Chadli H	Encadreur	UNIV .Tiaret
Mr Senoussi D	Co-Encadreur	... UNIV .Tiaret

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A ma très chère mère **DJOUHAR** et à mon très cher père **MILOUD**
qui n'ont jamais cessé de m'encourager, que Allah les protège*

*A mes très chers frères Larbi, **Massi**, Khaled, Azzedine et moussa*

A mes très chères sœurs

Issmahane Hanane Khiera

Hamida et Dalila.

*Et leurs enfants Zakaria Dounia Hanane Ibrahim Aseel Kamar Yahia
Oussama et Ismail.*

A chaque membre de la famille Belmessabih et Mokhtar,

A mon oncle Bouhamid Ahmed,

A monsieur Chadli Elhadj,

A mes amies Asma et Bouthaina,

A tous ceux que j'aime, et tous ceux qui m'aiment.

BELMESSABIH BARKAHOUM MARWA

اهداء

في ذكرى الشخص الذي سأفتقده دائما, امي رحمها الله , اسال الله العظيم ان يشملك
برحمته الواسعة و ينور قبرك و يسكنك فسيح جناته و يحشرك في زمرة المقربين و
الشهداء الصالحين و ان يرزقك الفردوس الاعلى , الى ابي قره عيني جمال الدين حفظك
الله لنا , الى امي الثانية و اعلى ما لدي اختي الاستاذة فتيحة , ميمونة و كريمة الى اخي
عبد المجيد الزنداني , يوسف , عبدالرحمان الى جدتي الحنونة , الى حبيبة قلبي الدرة
القوية الى شريك الحياة الى عائلتي الثانية عائلة طيبي الذين دعموني, الى استاذنا القدير
شادلي الى كل طلبة الكيمياء العضوية الى اقربائي , احبائي , اصدقائي اكن لكم حبا عظيما

زينب سفيان

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions *ALLAH*, le tout puissant, qui nous a donné la force, la patience et le courage nécessaire pour faire ce travail. Nous remercions également nos chers parents pour leur soutien et leur patience tout au long de nos études. Notre succès reste en grande partie leur langage d'années de sacrifice et d'éducation. Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université IBN KHALDOUN de TIARET, Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à M.Chadli.E. Notre superviseur, qui nous a apporté son soutien et son assistance, notamment sa patience, ses conseils, ses observations et une explication détaillée. Attendu que, nous remercions chaleureusement, A.Mahi. Pour ses conseils et directions du début à la fin de ce travail. Nous remercions les membres du jury, Pr M. Chaib d'avoir accepté de présider notre jury Me^{me} S.Dahane pour son acceptation de juger ce mémoire. Vous trouverez ici l'expression de nos sincères remerciements.

Nos vifs remerciements vont aussi à Mr B.Daho, M^{me} T.Boumethred, Me^{me} L.Bennabi d'avoir accepté notre invitation. Vous trouverez ici l'expression de nos sincères

remerciements. Nous remercions également tout le personnel du laboratoire de l'Université Ibn Khaldoun. Mr A.Hamed Mr M.Aitlamara Mr M.Bouhafes et Surtout le Mr larbi.A. Enfin, nous remercions sincèrement les trois étudiantes lassouani Hadjir ,kharoubi nadia et Bekkouche Assia qui ont partagé le travail avec nous dans le laboratoire, et les deux amies, élonge Radhia , Hawacheen Anfal et OuldHamadouche ikram . Pour honorer tous nos parents Et amies qui nous ont toujours soutenus et encouragés, et tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'achèvement de ce travail. Merci à tous.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I\ Synthèse d'un colorant azoïque	4
I.1\ Les colorants azoïques	4
I.1.1\Composé azoïque	4
I.1.2\Méthodes utilisées	5
I.1.2.1\Diazotation	5
I.1.2. 2\Copulation diazoïque	6
II\ Clivage réducteur des composés azo	6
II.1\Réaction de Clemencenne	6
II.2\Mécanisme plausible de clivage réducteur du composé azo	7
III\ La réaction de formylation	7
III.1\ Introduction	7
III.2\Réaction de formylation	8
III.3\Formylation des hétérocycles	8
III.4\ Méthodes de formylation	8
III.4.1\ Réaction de vilsmeier-Haack	8
III.4.2\ Mécanisme réactionnel	8
III.5\ La réaction de Riemer-Tiemann	9
III.5.1\ Mécanisme réactionnel	10
IV\ Bases Schiff	10
IV.1\ Procédure générale de la synthèse des bases de Schiff	11

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE :

Objectif.....	15
I\Préparation de Benzeneazo-2- naphtol (Sudan I).....	17
I.1\Matériel et des produits utilisés:	17
I.2\ Protocole expérimental	17
I.2.1\Préparation du sel de diazonium.....	17
I.2.2\Préparation de sodium-2-naphtalate	18
I.2.3\ Synthèse de benzenazo-2-naphtol.....	18
I.2.4\ Analyse par chromatographie sur couche mince.....	19
I.2.5\ Analyse par spectroscopie IR	19
I.2.6\Benzenazo-2-naphtol.....	21
II\ Synthèse et caractérisation d'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol.....	21
II.1\ Matériel et produits utilisés	21
II.2\Protocole expérimental.....	21
II.2.1\Matériel et produits utilisés.....	22
II.2.2\ Mode opératoire:.....	22
II.2.3\Analyse par CCM	23
II.2.4\Test chimique.....	23
II.2.4.1\Test au chlorure ferrique	23
II.2.4.2 \ Test au benzaldéhyde ou salycaldéhyde	23
II.2.5\ Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)	23
III\ Synthèse et caractérisation de 2-thiophène carboxaldehyde.....	25
III.1\ Préparation de 2-thiophène carboxaldehyde	25
III.1.1\ Matériel et produits	25
III.1.2\ Protocole expérimental	25

III.2\ Caractérisation de 2-thiophène carboxaldehyde	26
III.2.1\ Test chimiques	26
III.2.1.1\ Test de Tollens	26
III.2.1.2\ Test de DNPH	26
III.2.2\ Etude par spectroscopie IR	26
III.2.3\ Caractéristiques physique... ..	27

Liste de tableau :

Tableau 1:Liste des réactifs	16
Tableau 2 : Liste des solvants.....	17
Tableau 3 : Rapport frontal du bènzenazo-2-naphtole.....	19
Tableau 4 : Résultats du spectre IR enregistré.....	20
Tableau 5 : Rapport frontal de 1-amino-2-naphtole.....	23
Tableau 6 : Résultat de spectre IR enregistré de hydrochlorure 1-amino -2-naphtol...24	
Tableau 7 : Résultat de spectre IR du 2-thiophène carboxaldéhyde.....	26

Liste des figures et schémas

Figure 1 : L'azobenzène.....	4
Figure 2 : Mécanisme plausible de clivage réducteur du composé azo	7
Figure 3 : Réaction de formylation des hétérocycles.....	8
Figure 4 : Mécanisme réactionnel de Réaction de vilsmeier-Haack.....	9
Figure 5: Mécanisme réactionnel de réaction Riemer-Tiemann	10
Figure 6: Structure général des bases de Schiff	11
Figure 7 : Procédure générale de la synthèse des bases de Schiff.	12
Figure 8 : Préparation de solution de diazonium	18
Figure 9 : Préparation du solution du naphthalate de sodum	18
Figure10 : Réaction de formation de benzenazo-2-naphtol	19
Figure 11 :Benzenazo-2-naphtol (Sudan I) recristallisé	19
Figure 12 :Spectre IR de benzenazo-2-naphtol	20
Figure 13: Réaction de préparation d'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol	21
Figure 14:Réaction de préparation de 1-amino-2-naphtol.....	22
Figure 15: Spectre IR d'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol.....	24
Figure16: Réaction de Vilsmeier-Haack.....	25
Figure 17 : Spectre IR de 2-thiophène carboxaldehyde.....	26

ABREVIATIONS

CCM : Chromatographie sur couche mince

DMF : N,N-diméthylformamide

IR : Infrarouge

POCl₃: Oxychlorure de phosphore

PV : Photovoltaïque

Rf: Rapport frontale

Rdt: Rendement

SC : Semi-conducteur

Sn : l'étain

SnCl₂ : chlorure d'étain

Tf: Température de fusion

V-H: Vilsmeier-Haack

Oop; Out of plan

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'électricité est un facteur essentiel au développement économique, dans tous les pays du monde. Son importance relative s'accroît avec les progrès techniques, l'industrialisation, la croissance démographique et le besoin de confort moderne. Les besoins en électricité sont donc en constante augmentation¹. La majeure partie de l'électricité produite provient des ressources fossiles avec plus de 2/3 de l'ensemble de la production (68.1%), l'énergie nucléaire se situant à plus de 10%. Or ces ressources existent en quantité limitée et leurs utilisations causent de nombreuses pollutions, gaz à effet de serre, déchets radioactifs¹. Il est donc nécessaire de diversifier les ressources énergétiques en augmentant la part des énergies plus propres et renouvelables. L'énergie solaire photovoltaïque offre un moyen très prometteur de production d'électricité car le soleil est présent de manière abondante, gratuite et illimitée sur la terre.

Son utilisation pour la production d'électricité reste faible à cause principalement de son coût de production assez élevé. La baisse des coûts de production est donc une condition nécessaire à l'utilisation massive de l'énergie solaire photovoltaïque. De nombreux types de cellules solaires ont été utilisés pour cette fin mais la technologie utilisant le silicium demeure de loin la plus répandue. le silicium ne présente pas de problème du fait de son abondance dans la croûte terrestre (25% en masse)¹, son procédé d'élaboration reste onéreux et coûteux en énergie. Cela a un impact important sur le coût de la cellule solaire. Pour pallier ces problématiques, l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les matériaux organiques est prometteuse.

La classe la plus répandue dans cet axe c'est les polymères, le problème majeur confronté c'est la forte dépendance de la conduction électrique aux problèmes de structure voire la planéité des systèmes conjugués qui assurent la mobilité des charges².

Dans cette optique nous avons adopté dans notre étude SCOM dont le thiophène est le squelette de base, et cela à cause de sa stabilité et son pouvoir comme semi-conducteur.

¹Fthenakis, V.Alsema, E.Prog.Photovolt.Press.Appl.14, 275-280(2006)

²Roncali,j.Chem.Revue.1997,97,173.

INTRODUCTION GENERALE

L'idée générale de ce projet de mémoire est de développer autour du cycle aromatique (thiophène) de nouveaux fragments moléculaires comme facteurs de stabilité et en outre améliorer la mobilité des charges ce qui accroît la conduction. La voie de synthèse doit être simple en utilisant des réactifs peu coûteux. La conception de notre matériau s'inspire du thiophène ce qui permettra de conserver les bonnes propriétés relatives à cette référence.

Le travail de ce mémoire se divise en deux parties :

- 1- Une partie bibliographique dédiée aux techniques, et réactions mises en jeu ainsi que leurs mécanismes.
- 2- Une partie expérimentale qui traite la synthèse, la caractérisation des produits obtenus.
- 3- Enfin une conclusion générale.

CHAPITRE I

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

I Synthèse d'un colorant azoïque :

Introduction :

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau.³

I.1 Les colorants azoïques :

Les colorants "azo" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N = N-) qui unit deux groupes alkyles ou aryles identiques ou différents (azo symétrique et asymétrique). Ces structures, qui dépendent généralement du squelette de l'azobenzène, sont des systèmes pseudo aromatiques ou aromatiques associés au groupement azo-chromophore. [2]

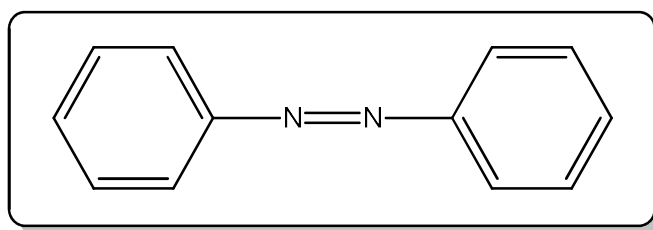


Figure 1 :Azobenzène

I.1.1 Composé azoïque :

Il s'agit de colorant dans lesquels les systèmes aromatiques sont liés par l'intermédiaire d'un chromophore -N=N- appelé groupe azoïque. C'est la famille la plus importante sur le plan de l'application que sur celui de la multiplicité des structures étudiées.⁴

Les colorants azoïques obtenus par deux étapes successives : la diazotation d'une amine primaire aromatique suivie d'une copulation du sel diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine.⁵

³M.CAPON, V.COURILLEAU, C.VALETTE, Chimie des couleurs et des odeurs, Jan. (Association Culture Technique), (1993).

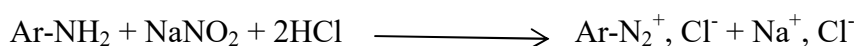
⁴S.HAMMAMI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (2008).

⁵A.HABBATI, Synthèse et propriétés d'azo-structures chromogènes (2009).

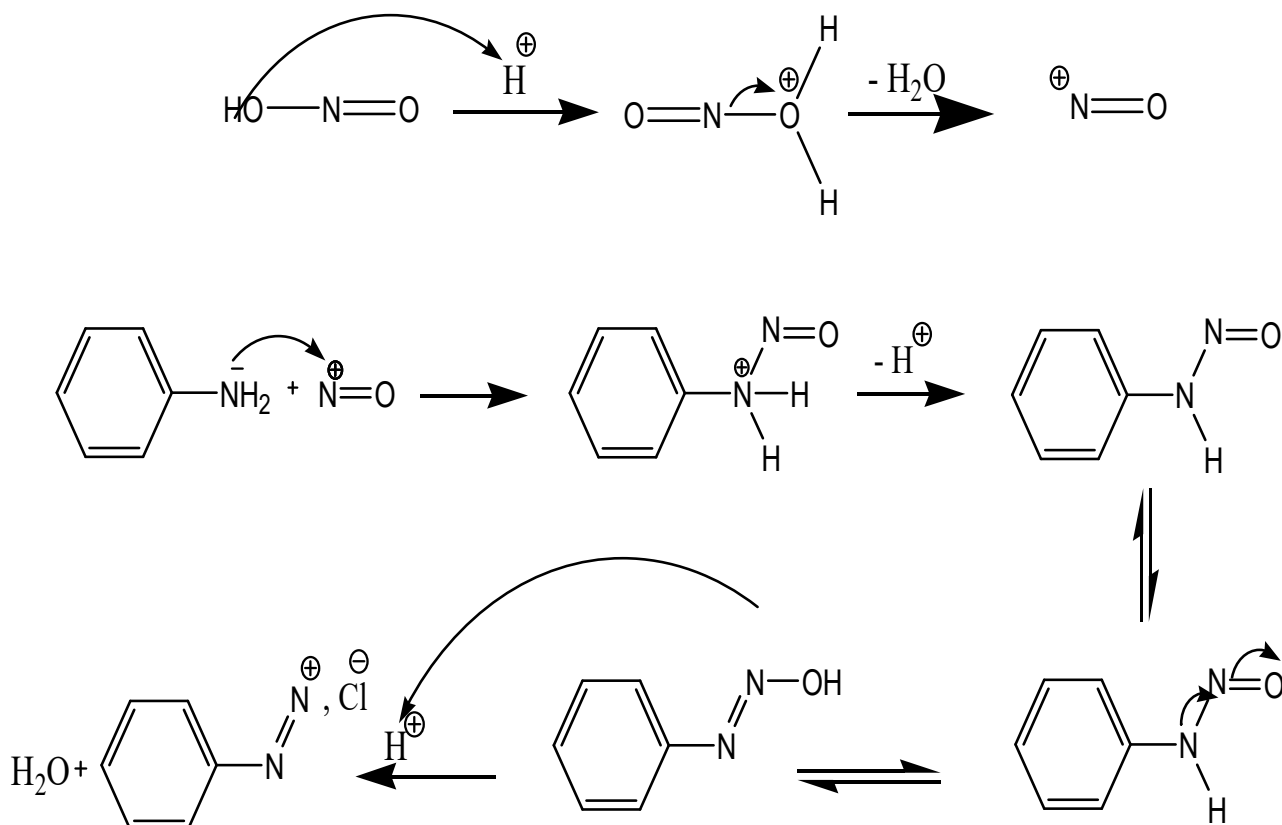
I.1.2\Méthodes utilisées

I.1.2.1\ Diazotation :

Correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques primaire à froid (0-5°C). La diazotation passe par plusieurs étapes ; l'amine qui est un groupe nucléophile attaque l'azote de l'ion nitrosonium. Celui-ci est formé après une élimination d'une molécule d'eau de l'acide nitreux (instable) dans une réaction catalysée par un acide. Le produit obtenu par l'attaque nucléophile est stabilisé par élimination d'un proton de l'amine, pour donner une nitrosamine.⁶ Selon la réaction suivante :



Cette réaction se fait en quatre étapes successives.⁷



⁶BENAOUIDA M.A.; mémoire de magister Université Mentouri Constantine (2010).

⁷KHELIL.L, RAHMI.L « 2-hydroxy arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques 2017» Université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU

I.1.2.2\Copulation diazoïque :

La réaction de copulation azoïque est une substitution électrophile du cation diazonium ArN^{2+} avec toute substance possédant un hydrogène activé. Les substances qui copulent avec les sels de diazonium sont: les phénols, naphtols, aminophénols, aminonaphtols et certaines substances à groupe méthylénique actif, telles que les pyrazolones en milieu aqueux.⁸

II\ Clivage réducteur des composés azo :**II.1\Réaction de Clemmencen :**

Le clivage réducteur des composés azo est souvent une étape clé dans la manipulation de la fonctionnalité de l'organisation. Étant généralement utile pour l'interconversion de groupes fonctionnels, le clivage azo peut être utilisé pour le démasquage des synthons d'amine. Les méthodes standards pour le clivage réducteur des composés azo sont examinées par des pairs (métalloïde\source d'hydrogène). Récemment, les complexes (Sn /HCl) et l'étain sont utilisés avec succès pour la réduction des composés azo.⁹

⁸G.Champetier et H.Rabaté, « Chimie Des Peintures Vernis Et Pigments » Paris, ed Dunaud, tome II, p.456-476, (1955)

⁹reductive cleavage of azo compounds

II.2\ Mécanisme plausible de clivage réducteur du composé azo :

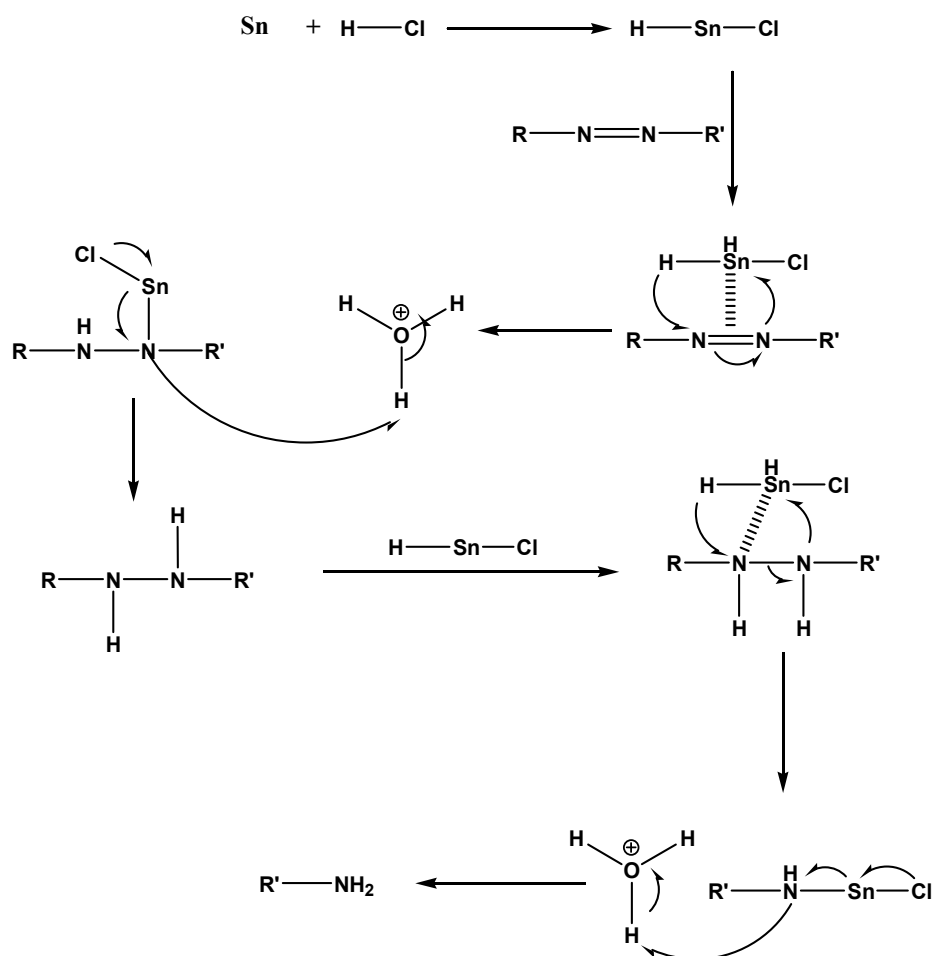


Figure 2 : Mécanisme plausible de clivage réducteur du composé azo

III\ Réaction de formylation :

III.1\ Introduction:

La réaction de Vilsmeier a été un sujet de grand intérêt pour les chimistes organiques et continues d'être d'un grand intérêt. Depuis sa découverte. La réaction de Vilsmeier a été utilisée initialement pour introduire le groupement formyle dans des composés actifs aromatiques et hétérocycliques. Ensuite, elle a été utilisée pour la chloration, chloroforme,

chloroformyle, aromatiques, cycles, Arrangements, Déshydratation, de notre part nous avons choisi la formylation de vilsmeier.¹⁰

III.2\Réaction de formylation

La formylation est une réaction dans laquelle un composé organique est fonctionalisé par un groupe formyle (CH=O), menant à la synthèse d'un aldehyde.¹¹

III.3\ Formylation des hétérocycles :

La formylation du pyrrole, du thiophène, du furane et leurs dérivés se fait généralement dans la position α .

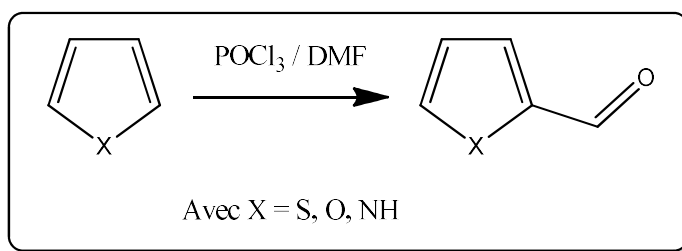


Figure 3 : Réaction de formylation des hétérocycles.¹²

III.4\ Méthodes de formylation :

III.4.1\ Réaction de vilsmeier-Haack :

Cette réaction est une méthode classique de formylation de cycle aromatique et hétéro aromatique, en présence de POCl_3 et d'un formamidedisubstitué souvent le DMF, ce dernier s'appelle réactif de vilsmeier (sel d'iminium). La température utilisée pour la formation du réactif de Vilsmeier est généralement comprise entre 0 et 25°C.

III.4.2\ Mécanisme réactionnel :

La réaction de l'amide avec l'oxychlorure de phosphore produit un électrophile iminium, la suite de substitution électrophile aromatique produit un ion iminium intermédiaire, qui est hydrolysé pour donner l'aldéhyde aryle désiré

¹⁰Su. W, Y. Weng, "Recent Progress in the Use of Vilsmeier-Type Reagents."(2010).

¹¹O-K.CHEHAM ,Synthèse et étude théorique de nouveaux dérivés hétérocyclique en série imidazo [1,2-a]pyridine : application à la corrosion (2016)

¹²K.E. Borbas, H.L. Kee, D. Holten and J. S. Lindsey, *Org. Biomol. Chem.*, **6**, 187 (2008)

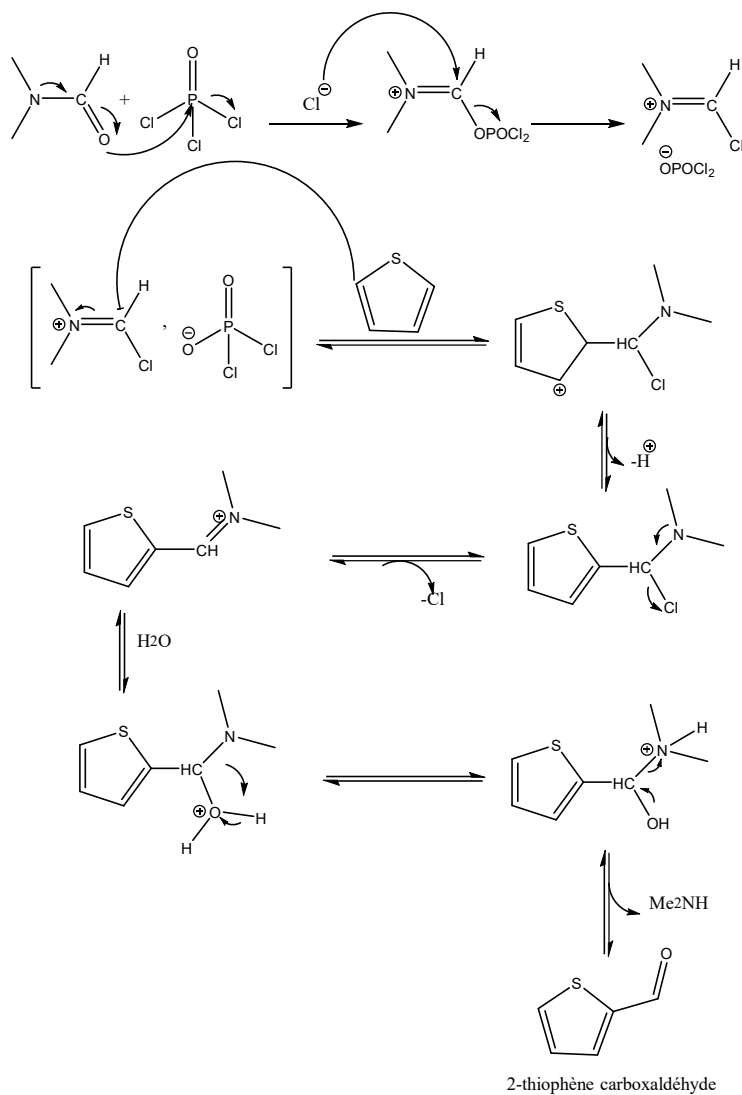
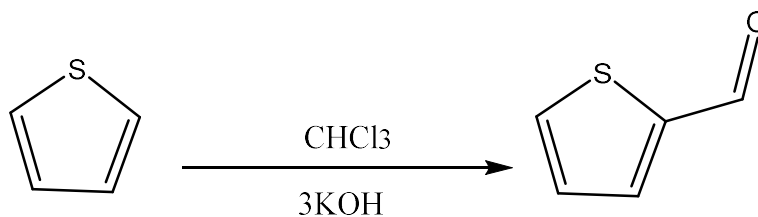


Figure 4 : Mécanisme réactionnel de Réaction de vilsmeier-Haack.

III.5\ Réaction de Riemer-Tiemann :

C'est une méthode de formylation des phénols, elle met en jeu du chloroforme en présence d'une base forte soude NaOH ou potasse KOH



Réaction Riemer-Tiemann

III.5.1\ Mécanisme réactionnel :

Le chloroforme réagit avec une base forte KOH ou NaOH pour former le carbanion chloroforme, qui sera rapidement alpha – éliminé pour donner le carbène qui réagit dans la position alpha dans le thiophène afin d'obtenir le thiophène substitué dichlorométhyle après hydrolyse basique, l'aldéhyde est formé.

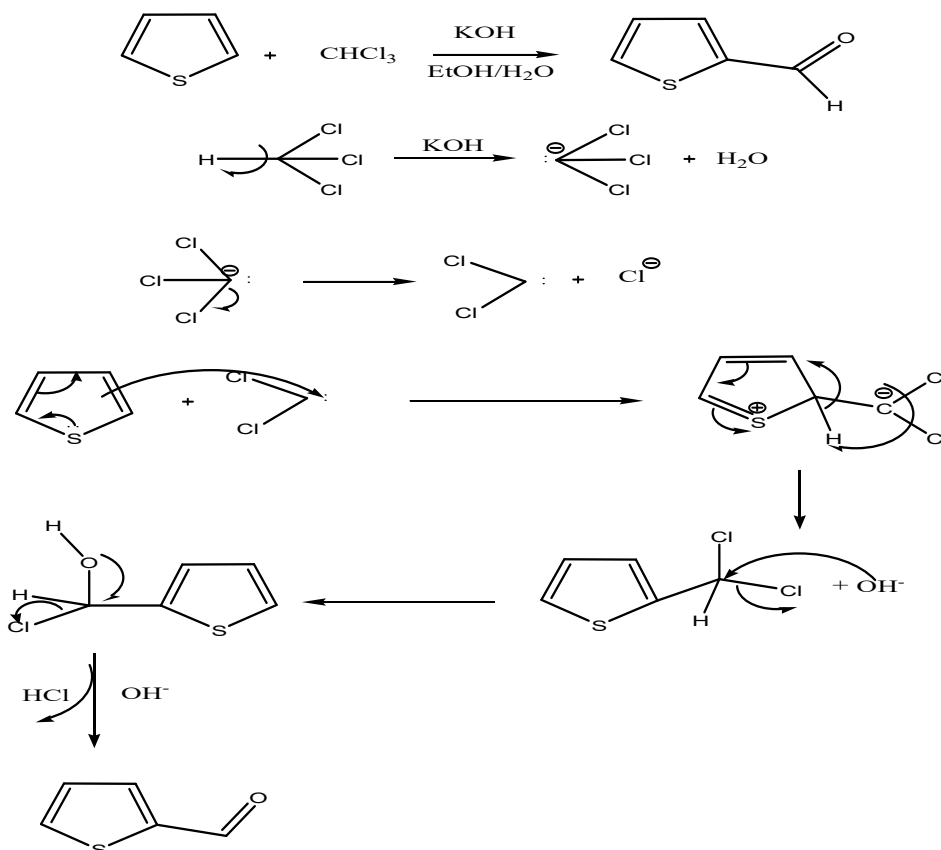


Figure 6 : Mécanisme réactionnel de réaction Reimer-Tiemann.

IV\ Bases de schiff :

Les bases de Schiff sont des produits de condensation d'amines primaires avec des composés carbonyles, et elles ont été découvertes par un chimiste allemand, prix Nobel hugoschiff en 1864. La caractéristique structurale commune de ces composés est le groupe azométhine avec une formule générale $R_2R_1C=N-R_3$ (Figure 8), où R_1, R_2 et R_3 sont des

groupes alkyle, aryle, cycloalkyle ou hétérocycliques qui peuvent être diversement substitués.¹³

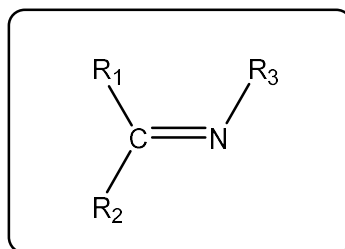


Figure 7: Structure générale des bases de Schiff.

Ces composés sont également appelés d'anils, d'imines ou d'azométhines. Plusieurs études ont montré que la présence d'une seule paire d'électrons dans une orbitale hybridée sp² d'un atome d'azote du groupe azométhine est d'une importance chimique et biologique considérable. En raison de la relative facilité de préparation, de la flexibilité de synthèse et de la propriété particulière du groupe C=N, les bases de Schiff sont généralement d'excellents agents chélateurs, en particulier lorsqu'un groupe fonctionnel comme -OH ou -SH est présent à proximité du groupe azométhine de manière à former un cycle à cinq ou six chaînons avec l'ion métallique.¹⁴

IV.1\Procédure générale de la synthèse des bases de Schiff:

L'ammoniac NH₃ ou les amines primaires R—NH₂ donnent avec les aldéhydes ou les cétones des imines, suite d'une addition sur le groupe carbonyle conduisant, dans un premier temps, à un amino-alcool, qui libère ensuite une molécule d'eau selon le mécanisme réactionnel suivant :

¹³K BRODOWSKA, E ŁODYGA-CHRUŚCIŃSKA Schiff bases - Interesting range of applications in various fields of science University of Technology, Lodz, Poland (2014)

¹⁴S. Kalavani, N. Padma Priya and S. Arunachalam "SCHIFF BASES: FACILE SYNTHESIS, SPECTRAL CHARACTERIZATION AND BIOCIDAL STUDIES " (2012)

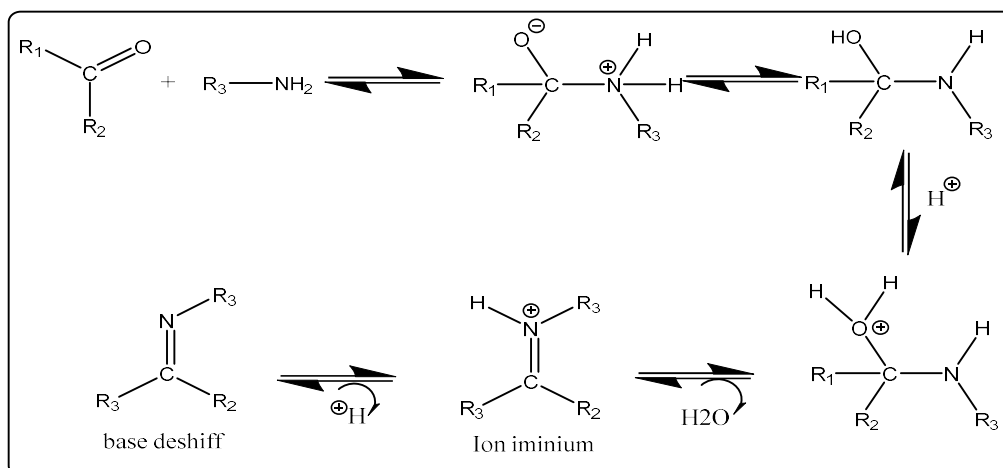


Figure 8: Procédure générale de la synthèse des bases de Schiff.

Les imines ne sont pas stables en série aliphatique, ils deviennent stables en série aromatique lorsqu'elles se forment entre un aldéhyde aromatique et une arylamine.¹⁵

¹⁵T. DOUAD étude du pouvoir complexant et inhibiteur de nouveaux ligands base de Schiff Université Ferhat Abbas Sétif 1 (2016)

CHAPITRE II

Partie *expérimentale*

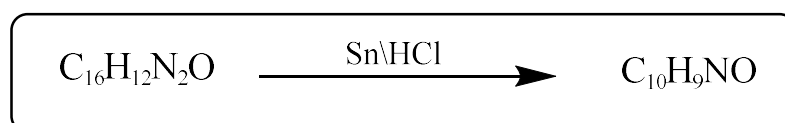
/

Résultat et discussion

En vue de la littérature et les différentes applications des semi-conducteurs organiques. Nous allons exploiter cette étude par fabrication d'un composé semi-conducteur organique par réaction de condensation d'amine primaire le 1-amino-2-naphtol sur les composé hétérocyclique le 2-thienaldehyde (2-thiophenecarboxaldehyde).

I. Objectif

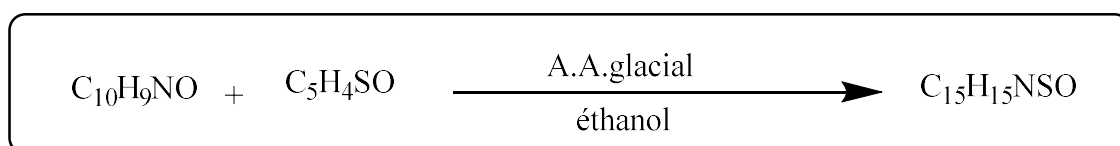
Le premier objectif fixé de ce mémoire est de réaliser un composé organique ayant un caractère semi-conducteur entre une amine primaire le 1-amino-2-naphtol dérivée du composé azoïque le Benzeneazo -2- naphtol.



Et le 2-thienaldehyde (2-thiophene-carboxaldehyde) synthétisé via la réaction de Vilsmeier-Haack



La condensation entre le 1-amino-2-naphtol et le 2-thiophene-carboxaldehyde donne une base de Schiffa savoir son caractère semi-conducteur.



Conditions opératoires

Liste de réactifs

Réactif	Pf (°C)	Pureté %	Origine
Aniline	/	99,5	BIOCHEM
NaNO ₂	271	/	MERCK
β.naphtol	120,85	/	/
NaOH	318	97-100	/
SnCl ₂	37	/	/
Sn	231,9	/	MERCK
Thiophene	/	98	FLUKA
DMF	/	99	FLUKA
HCl	/	37	/

Tableau 1: Liste des réactifs.

Liste des solvants

Solvant	T _{éb} (°C)	Pureté %	Origine
Ethanol	78,37	99,8	Riedel-de Haën
Methanol	64,7	99,8	Riedel-de Haën
Dichloromethane	39,6	99,8	BIOCHEM
Diethyl ether	34,6	100	VWR CHEMICALS
Acetone	56	99,5	Riedel-de Haën
Ammoniac	/	25	Riedel-de Haën
1,2Dichloroethane	83,47	98	FLUKA
Chloroform	61,2	99,4	SIGMA- ALDRICH

Tableau 2 : Liste des solvants.

I Préparation de Benzeneazo-2- naphthol (Sudan I):

I.1 Matériel et produits utilisés:

Cristallisoirs, béccher en verre, Verre de montre, pipette graduée, Thermomètre, Aniline, Chlorure d'hydrogène (HCl), Nitrite de sodium (NaNO₂), 2-Naphtol, hydroxyde de sodium (NaOH), eau, La glace.

I.2 Protocole expérimental

I.2.1 Préparation du sel de diazonium :

Dans un béccher, on dissout 4.5 ml d'aniline dans un mélange de 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl 37%) et 20 ml d'eau. On refroidit la solution jusqu'à 5 °C, et on fait la diazotation par l'ajout de 4g de nitrite de sodium (NaNO₂) dissous dans 20 ml d'eau.

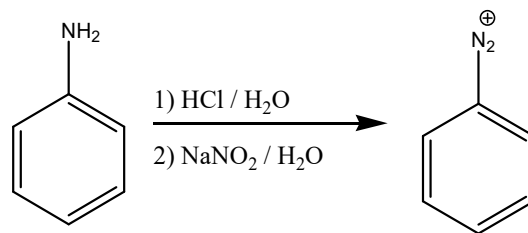


Figure 9: Préparation de solution de diazonium.

I.2.2 Préparation de sodium-2-naphtalate:

On Dissout 7g de 2- Naphtol dans 60 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10% contenue dans un bécher de 200 ml et on refroidit cette solution à 5C° par refroidissement externe, suivi par addition directe d'environ 20 à 30g d'eau glacée.

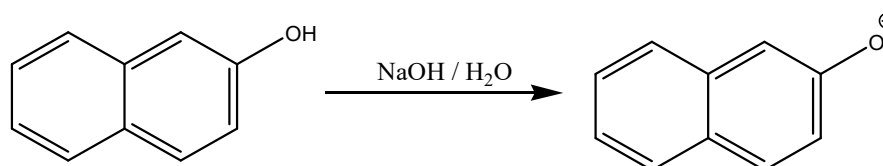


Figure 10 : Préparation de solution du naphtalate de soduim.

I.2.3 Synthèse de Benzeneazo -2- naphtol (Sudan I):

Après diazotation, onajoute la solution diazotégoutte à goutte à la solution de naphthalate de soduimen agitant bien le mélange, les solutions mélangées développent immédiatement une couleur rouge foncée, et le benzeneazo-2- naphtol se sépare rapidement sous forme de cristaux rouges. Si la solution de diazonium est ajoutée trop rapidement, le composé azoïque peut se séparer dans un premier temps sous forme d'une masse visqueuse épaisse, qui cependant, cristallisée plus tard et pourra ensuite être facilement rompue avec l'agitateur.

Quand l'ajout de la solution de diazonium est terminé, on laisse le mélange reposer dans un bain glace-Sel pendant 30min avec une agitation occasionnelle, puis on filtre la solution à l'aide d'un entonnoir Buchner sous légère aspiration, laver bien le Benzeneazo -2- naphtol avec l'eau.

Recristalliser dans l'acide acétique glacial, (le composé azo à l'état sec est soluble dans l'acide acétique, mais lorsqu'il est humide, il n'est que modérément soluble, environ 40 ml d'acide acétique est nécessaire pour la portion recristallisée mentionnée ci-dessus), après filtration et lavage avec l'éthanol on laisse sécher à l'air libre. Le benzeneazo -2-naphtol est obtenu sous forme de cristaux rouge foncé.

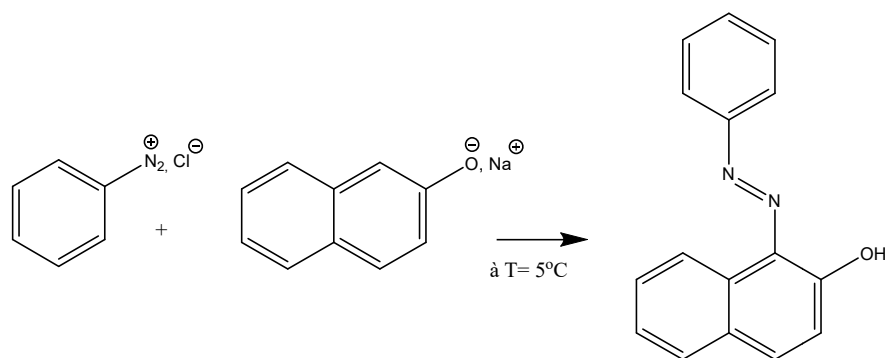


Figure 11: Réaction de formation de benzenazo-2-naphtol.



Figure 12: Benzeneazo-2- naphtol (Sudan I) recrystallisé.

I.2.4\ Analyse par chromatographie sur couche mince :

La réaction a été suivie par CCM pour contrôler le déroulement, le produit a été dissout dans l'éthanol. La présence d'une seule tache confirme la pureté de notre produit. Le R_f est calculé dans le tableau ci-dessous.

Composé	Eluant benzène/éthanol (5/5)
R_f	0.80

Tableau 3:Rapport frontal du bènzenazo-2-naphtole

I.2.5\ Analyse par spectroscopie infrarouge (IR):

L'analyse a été réalisée au laboratoire de synthèse université Ahmed ben bella –Oran avec un appareil IR-FT JACSO 4200 le spectre IR est comme suit.

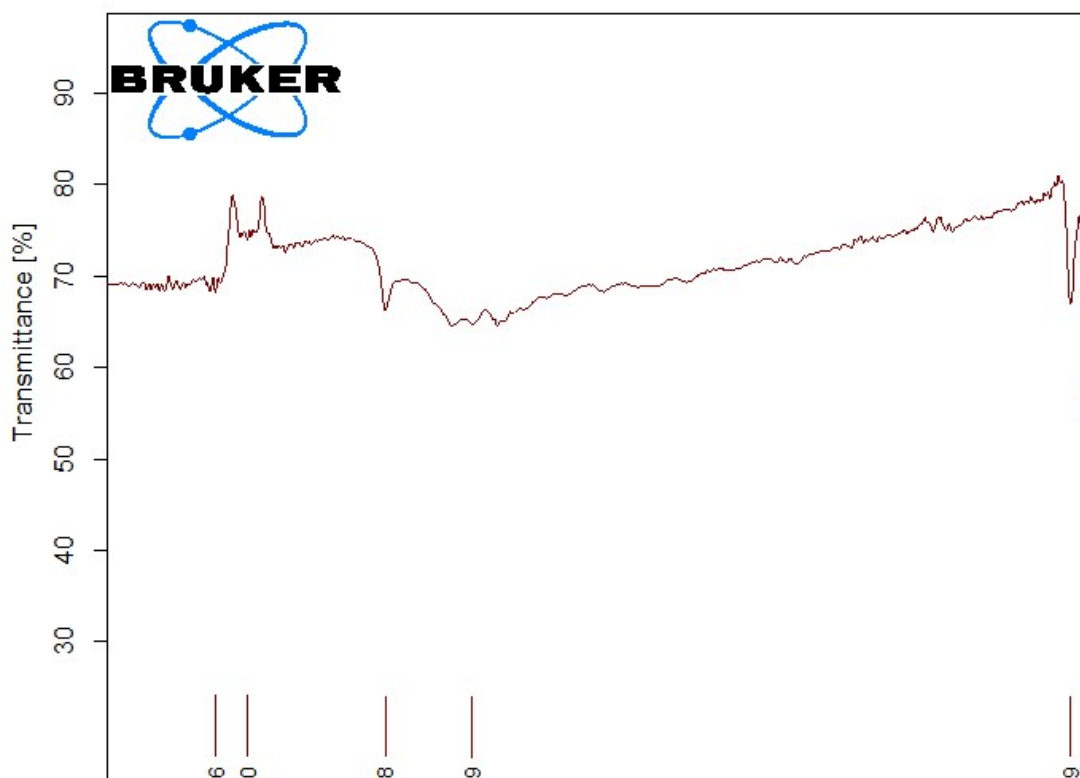


Figure 13: Spectre IR du benzèneazo-2-naphtol.

D’après le spectre et suivant les tables de la littérature nos résultats figurent dans le tableau ci-dessous.

Attribution	OH _{elg}	CH _{elg}	C=C _{elg}	OH _{def}	N=N _{elg}	C-O _{elg}	C-N	1,2 disubstitué
Bandes/cm ⁻¹	3318	3106	1651	1225	1442- 1498	1225	1383	743-761

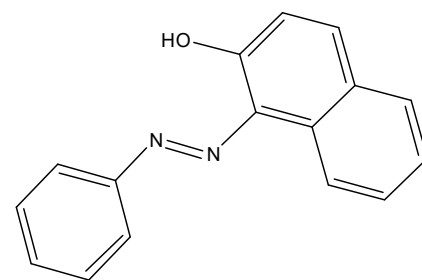
Tableau 4 : Résultats du spectre IR enregistré

Interprétation

- 1- une augmentation du nombre d’onde pour le C-O et C-N est cela à cause de l’engagement des doublets libres dans la mésomérie d’où l’augmentation de la constante de force vue que $\nu = K \sqrt{k/\mu}$
- 2- La bande à 3654 est probablement due aux traces de H₂O après séchage.

I.2.6\ Benzèneazo-2-naphtol :

Aspect	Rendement	T _f
Solide rouge orange	75%	131 °C



benzèneazo-2-naphtole

II \ Synthèse et caractérisation d'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol:

II.1\ Matériel et produits utilisés:

Ballon de 250 ml, Bécher (250 ml), Cristalliseur, Thermomètre, méthanol, éthanol, SnCl₂, HCl (37%), Benzèneazo-2-naphtol, eau, et la glace.

II.2\ Protocole expérimental:

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre. Ajouter 1.22 g de benzèneazo-2-naphtol non recristallisé à 100 ml de (5ml méthanol + 95ml éthanol) et, on chauffe doucement au reflux jusqu'à ce que la plus grande partie de l'azo soit dissoute.

Pendant ce temps on dissout 22g de chlorure stanneux dans 60ml d'acide chlorhydrique concentré (réchauffer doucement si nécessaire pour obtenir une solution claire) on ajoute cette solution à celle du composé azoïque, et poursuivre l'ébullition à reflux pendant 30 min. le composé azoïque se dissout rapidement et sera réduit par le chlorure d'étain, la couleur rouge disparaît et la solution prend une couleur marron pâle permanente. Une fois l'ébullition achevée, on décante la solution dans un bécher et après refroidir dans l'eau glacée. Normalement et suivant les modes opératoires référés on aura des cristaux incolores.¹⁶

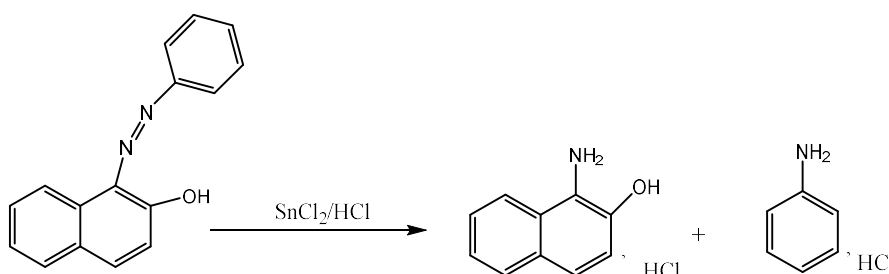


Figure 14: Réaction de préparation d'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol.

¹⁶F. GEORGE MANN, B. CHARLES SAUNDERS, Practical organic chemistry (1974)

Vraisemblablement, la réaction a marché, en raison du changement de couleur, mais l'étape finale (la formation des cristaux blancs) a échoué, il est possible que l'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol est soluble dans la solution. Nous avons préparé une solution de NaOH une base forte pour libérer le 1-amino-2-naphtol de son sel selon la réaction suivante

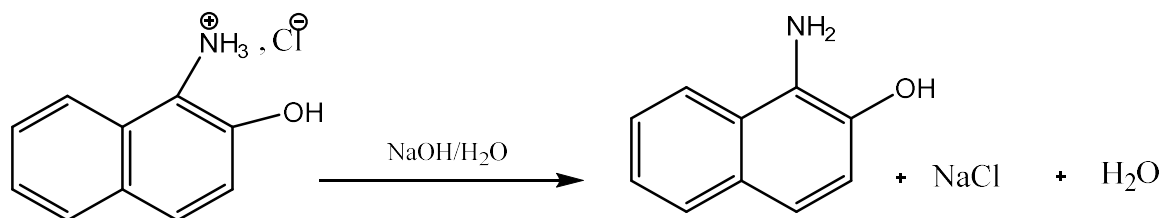


Figure 15: Réaction de préparation de 1-amino-2-naphtol.

Dans un tube à essai on ajoute une petite quantité de la solution obtenue, et on dissout 24g de NaOH dans 76 ml d'eau distillée (24% - 76%). Ajouter cette solution à celle du tube à essai goutte à goutte, le produit 'X' se sépare rapidement sous forme de précipité blanc. Filtrer le produit 'X', laver avec l'eau distillée, et sécher. Le test au banc Köfller révèle une teinte marron foncée à $T = 188\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pas de température de fusion.

En raison d'absence de précipité blanc du protocole précédent après des nombreux essais, nous avons choisis un autre protocole.

II.2.1\ Matériel et produits utilise:

Plaque chauffante, 2 bécher en verre 300ml, 100ml, Pipette plastique, Benzenazo-2-naphtol 1g, L'étain Sn 2,8 g, Acide chlorhydrique HCl 57 ml, Ethanol absolu 57 ml

II.2.2\ Mode opératoire:

On dissout 1g du benzenazo-2-naphtol recristallisé, dans 57 ml d'éthanol bouillant et à cela sont ajouté 2.8 g d'étain Sn dissous dans 57ml d'acide chlorodrique HCl(37%) commercial goutte à goutte jusqu'à la décoloration. On laisse le mélange refroidir au bain de glace, jusqu'à l'apparition de précipité blanc, la solution est filtrée rapidement, l'hydrochlorure du 1-amino-2-naphtol se sépare en fines aiguilles. Après recristallisation dans l'eau chaude contenant quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, filtration et séchage à l'air libre.

II.2.3\ Analyse par CCM :

Composé dissout dans l'éthanol	Eluant (Acétone /éthanol/ ammoniac) (2/2/1)
R _{f1}	0.25
R _{f2}	0.87

Tableaux 5 : Rapport frontal de 1-amino-2-naphtole**II.2.4\ Tests chimiques:****II.2.4.1\ Test au chlorure ferrique :**

C'est un test qualitatif qui consiste à prendre une quantité catalytique de l'amine préparée. Faire réagir avec FeCl₃ dissout dans H₂O. une couleur mauve implique l'existence d'OH aromatique.

II.2.4.2\ Test au benzaldéhyde ou salycaldéhyde :

Comme précédemment prendre une quantité catalytique de l'amine préparée dissoute dans l'éthanol faire réagir avec le benzaldéhyde dissous dans le minimum d'éthanol, chauffer dans un tube à essai on remarque une couleur jaune due à la formation d'hydrazone preuve de l'existence d'amine primaire.

II.2.5\ Analyse par spectroscopie infrarouge (IR) :

L'analyse IR a donné ce qui suit :

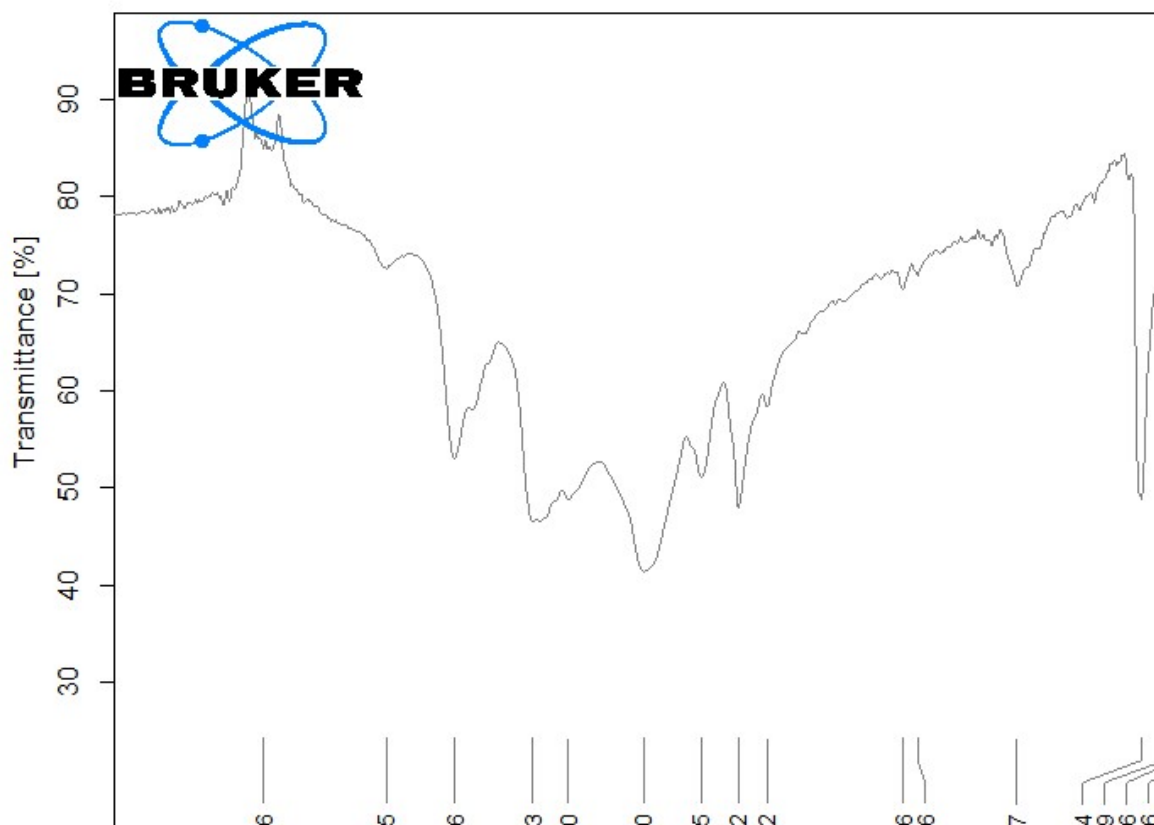


Figure 16: Spectre IR d'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol.

Attribution	CH _{elgasy-sy}	C=C _{elg}	OH monomère	OH dimère	N-H ammonium	OH def dans le plan	C-O elg	C-H def dans le plan	C-H defoop
Bande/cm⁻¹	3039-2956	1602	3653	3372	3217	1359	1278	1475	737

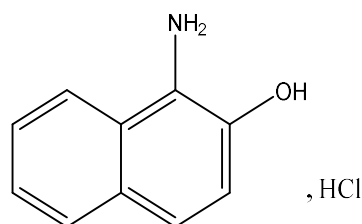
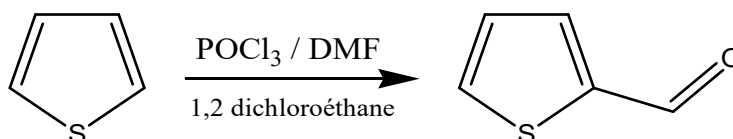
Tableau 6: Résultat de spectre IR enregistré de hydrochloride 1-amino -2-naphtol

Interprétation :

La présence de N-H à 3217 et suivant la littérature (silverstein : identification spectrométrique). Le composé est un sel et non une amine primaire, ce qui explique peut-être sa calcination en mesurant sa température de fusion.

L'hydrochlorure 1-amino-2-naphtol :

Aspect	Rendement	T _f
Cristaux blancs	30%	/

**III\ Synthèse et caractérisation de 2-thiophène carboxaldehyde :****Figure 17 : Réaction de Vilsmeier-Haack.****III.1\ Préparation de 2-thiophène carboxaldehyde :****III.1.1\ Matériel et produits :**

Ballon à fond rond tricol de (500ml), cristalliseur, éprouvette graduée, ampoule à décanter, thermomètre, pipette graduée, plaque chauffante, réfrigérant à boules, montage de distillation sous pression réduite, thiophène, diméthylformamide DMF, 1,2 dichloroéthane, oxychlorure de phosphore POCl_3 , CaCl_2 .

III.1.2\ Protocole expérimentale :

La réaction est effectuée dans un ballon tricol de 500 ml. On introduit respectivement (19,3 ml, 0,25 mol) de thiophène, (24 ml, 0,315 mol) de diméthylformamide et 80 ml de 1,2 dichloroéthane comme solvant, refroidir à 0°C , on ajoute lentement (29 ml, 0,313 mol) d'oxychlorure de phosphore sous agitation, puis on chauffe soigneusement dans un premier temps, puis au reflux pendant 2 heures. Refroidir, neutraliser la solution avec de l'acétate de sodium 2M. La couche aqueuse est séparée et extraite avec trois portions de 40 ml d'éther. Après décantation, on lave les phases organiques combinées avec de l'hydrogénocarbonate de sodium aqueux puis on sèche avec le sulfate de magnésium, enfin on distille le résidu sous pression réduite et recueille le 2-formylthiophène à $85-86^\circ\text{C}$ et 22-28 mmHg.

III.2\ Caractérisation de 2-thiophène carboxaldéhyde :

III.2.1\ Tests chimiques :

Le test de Tollens et de DNPH font sujet pour confirmer la présence d'aldéhyde.

III.2.1.1\ Test de Tollens :

L'apparition d'un film mince argenté sur la surface intérieure du verre implique un test positif.

III.2.1.2\ Test de DNPH : changement de couleur en orange- jaune Test positif.

III.2.2\ Etude par spectroscopie infrarouge (IR):

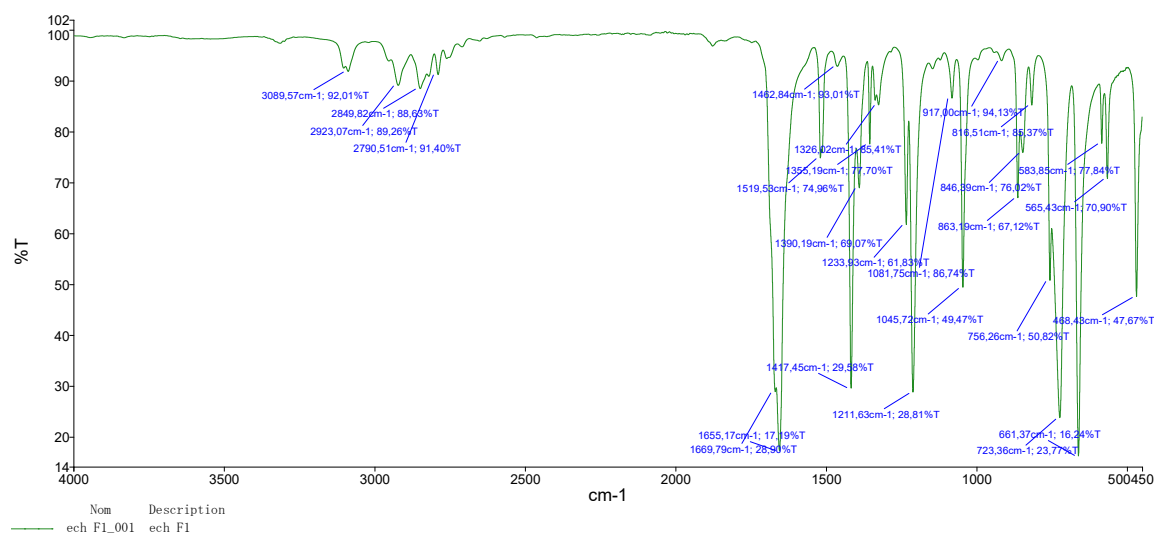


Figure18 : Spectre IR de 2-thiophène carboxaldéhyde

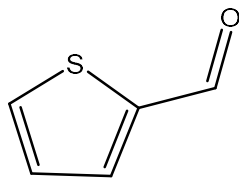
Attribution	C-H elgaldehyde	C=O elg	C-H def dans le plan	C-H defoop	C-H elgsp ²
Bandes /cm ⁻¹	2790	1669	756-816	621-723	3089

Tableau 7: Résultat de spectre IR du 2-thiophène carboxaldéhyde

La présence de CH à 2790 et C=O à 1669 et le test positif de Tollens confirme que le produit est un aldéhyde. La bande C-S à cause de sa faible absorption et sa position variable entre (600-700 cm⁻¹) n'est pas significative.

III.2.3\ Caractéristiques physique :

Aspect	Rendement
Liquide noir	39,89%



2-thiophène carboxaldéhyde

CONCLUSION

Conclusion générale

Au cours de ce travail nous avons cherché à synthétiser un semi-conducteur organique. Notre sujet était la base de Schiff issue de la condensation du 2-carbaldehyde et 1-amino-2-naphtol. Pour se faire nous avons mis en œuvre différentes voies de synthèse.

Avec la première voie, basée sur la synthèse du 1-amino-2-naphtol via le clivage réductif de Clemmensen du composé azo, plusieurs essais ont été requis, nous avons rencontré des difficultés lors de sa synthèse. L'analyse spectrale IR n'était pas concluante.

Avec la deuxième voie, visant la synthèse du 2-carbaldehyde thiophène via la réaction de Vilsmeier-Haak et Reimer –Tiemann. La première a donné un résultat acceptable. L'analyse IR et les tests de Tollens et DNPH ont confirmé la présence de la fonction sur l'aldéhyde.

La condensation entre les deux produits synthétisés afin d'avoir la base de Schiff désirée, est réalisée avec un montage de Dean-Starck, on a eu un solide de couleur orange dont la caractérisation reste inachevée.

Comme perspective finaliser la condensation et caractériser le produit afin d'évaluer son pouvoir de conduction et son application en photovoltaïque.

ملخص

مكّن البحث في الخلايا الكهروضوئية العضوية من التحسين المستمر في أداء الخلايا الشمسية وذلك عن طريق أشباه الموصلات العضوية. تعتبر أشباه الموصلات العضوية ذات الطبيعة الجزيئية بديلاً مبتكراً لنظيرتها البوليمرية في الخلايا الشمسية. لذلك، فإن الهدف من عملنا هو تصنيع مركب قائم على قاعدة شيف عن طريق تكثيف الأمينات الأولية، بين 1-أمينو-2-نافثول و 2-ثيوفين كاربوكسالديهد 1-أمينو-2-نافثول تم الحصول عليه بواسطة تفاعل كليمينسين لمركب - نافثول، ويرجع هذا الأخير إلى اقتران أيون الديازونيوم مع نفتالات الصوديوم. 2 بنزين الأزو و 2-ثيوفين كاربوكسالديهايد عبر تفاعل vilsmeier .

ينقسم هذا العمل إلى جزئين: الجزء الأول مخصص لوصف التفاعلات المتضمنة مثل ديازوتاسيو ، كوبيلاسيو ، تفاعل كيمسن، Vilsmeier-Haak ، و التكثيف و آلياته .

الجزء الثاني مخصص لتكثيف وحتي الأمين والألدهيد، والتكثيف بينهما عن طريق جهاز دين-ستارك وتحليل الأشعة تحت الحمراء .

الكلمات المفتاحية: قاعدة شيف ، أشباه موصلات عضوية ، ديازوتيزيشن ، اقتران ، تشكيل ، تكثيف.

Résumé

La recherche du photovoltaïque organique a permis une amélioration continue du rendement des cellules solaires à base de semi-conducteurs organiques. Les semi-conducteurs organiques de nature moléculaire sont considérés comme une alternative innovante à leurs homologues polymères dans les cellules solaires. Par conséquent, le but de notre travail est de synthétiser un composé à base de schiff à caractère semi-conducteur par condensation des amines primaires , entre 11-amino-2-naphtole et 2-thiophène carbocaldéhyde le 1-amino-2-naphtole par la réaction de Clemmencen du composé azoïque, le benzenazo 2-naphtol .Ce dernier est dû à la copulation de l'ion diazonium et du naphtalate de sodium Et le 2thiophène carbocaldéhyd Via la réaction vilsmeier.

Ce travail est divisé en deux parties: La première partie est consacrée à la description des réactions impliquées telles que la diazotation, copulation ,clivage reductif de Vilsmeier-Haak et la condensation.

La seconde partie est didiée à la synthèse des motifs amine et aldéhyde de départ et la condensation entre eux par montage de dean-starck et à leurs caractérisations infrarouges.

Mots clés: base de Schiff, semi-conducteurs organiques, Diazotation , copulation, formylation, condensation

Abstract:

Research into organic photovoltaics has enabled a continuous improvement in the performance of solar cells based on organic semi-conductors. Organic semiconductors of molecular nature are considered an innovative alternative to their polymer counterpart in solar cells. Therefore, the aim of our work is to synthesize a schiff-based compound with semi-conductor character by condensation of primary amines, between 1-amino-2-naphthole and 2-thiophene carbocaldehyde 1-amino-2-naphthole by the Clemmencen reaction of the azo compound, benzenazo-2-naphthol .The latter is due to the coupling of the diazonium ion, sodium naphthalate and 2-thiophene carbocaldehyde via the vilsmeier reaction.

This work is divided into two parts: the first part is devoted to the description of the interactions involved such as diazotization, copulation, reductive cleavage, Vilsmeier-Haak and the condensation of its mechanisms, and the second part is devoted to the synthesis of the starting amine and aldehyde units and the condensation between between them by dean-starck assembly and their infrared characterizations.

Key words: Schiff base, organic semiconductors, Diazotization, coupling, formylation, condensation.

