



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

Mémoire

Présenté par :

-LASSOUANI HADJIR

-BEKKOUCHE ASSIA IMEN

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: CHIMIE ORGANIQUE

Sujet :

Synthèse d'un semi-conducteur organique à base de furane

Soutenu le: 26/11/2020

Devant le jury:

Pr L .Bouhadjar	Président	UNIV .Tiaret
M^{me} S .Dahane	Examineur	UNIV .Tiaret
Mr. Chadli E	Encadreur	UNIV .Tiaret
Mr. Senoussi D	Co-Encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciements

*En premier lieu, nous tenons à remercier ALLAH, notre créateur pour nous avoir donné la force pour accomplir ce travail. Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à Laboratoires de sciences de la matière de l'Université Ibn Khaldoun-Tiaret. Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre encadreur de mémoire Monsieur **CHADLI El Hadj**. Nous le remercions de nous avoir encadrée, orientée, aidée et conseillée. Et pour sa compréhension, sa patience, sa compétence. Nous remercions également, le président de jury Mr. **BOUHADJAR** et le membre du jury M^{me}. **DAHANE** pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger et d'évaluer nos travaux. Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et à toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions au cours de nos études surtout Mr. **MAHI**, Mr. **DAHO**, Mr. **BOU HAFES**, M^{me} **BENNABI**, M^{me} **BOUMETHRED**, M^{me} **DAALACHE**, M^{me} **AMINA G** et Mr. **ROMAINE**.*

*Nous tiens à adresser nos remerciements aux techniciens de laboratoire de sciences de la matière et surtout Mr. **LARBI**.*

*Enfin, nous exprimons nos vifs et sincères remerciements à nos collègues **MAROUA**, **NADIA**, **ZINEB**, **IKRAM** et **FATIMA** pour leur aide ; et à Tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.*

Dédicaces

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail : A ceux qui m'ont encouragé et soutenue moralement et matériellement pendant les moments les plus difficiles et durant toute ma vie. A mon très cher père qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie, puisse ALLAH faire en sorte que ce travail porte son fruit ; merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de vous, et ma très chère mère qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude, Que ALLAH ait pitié d'elle.

A mon très cher frère (MOHAMED) et mes très chères sœurs (AMINA et IMANE)

A mon amie MERIEM.

LASSOUANI Hadjir

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail spécialement à la femme qui m'a aidé dans tous mes pats de ma vie, son amour, son encouragement pour compléter mes études je te

dis c'est pour toi chère mère

A mon cher père, qu'ALLAH ait son âme

A ma sœur et mon frère

A mon mari Khaled

A ma grand-mère et grand père

A tous mes enseignantes de Quoran

A mes amis et ma famille Et a tous les personnes ayant m'aider de loin ou de prés.

BEKKOUCHE AssiaImen

Sommaire

I.	Introduction Generale.....	9
II.	Partie Experimentale/ Résultats et discussion	10
1.	Introduction	11
2.	Methode d'analyse	11
3.	Conditions opératoires.....	11
3.1	Les réactifs.	11
3.2	Les solvants.	12
3.3	Matériel utilisé.....	12
3.4	Appareillage	12
4.	Molécule cible	13
4.1	Synthèse de l'amine.....	14
4.1.1	Réaction de williamson.....	14
4.1.2	Réaction d'hydrolyse	14
4.2	La condensation.....	15
5.	Protocole expérimental.....	16
5.1	Synthèse de l'amine.....	16
5.1.1	Réaction de Williamson (essai)	16
5.1.2	Réaction d'amidation	17
5.1.2.1	Analyse par spectre IR.....	20
5.1.3	Réaction de Williamson.....	21
5.1.3.1	Analysepar spectre IR.....	26
5.1.4	Réaction d'hydrolyse.	27
5.1.4.1	Analyse par spectre IR.....	29
5.2	Reaction de condensation	30
III.	Conclusion générale	32
	ملخص	33
	Résumé	34
	Abstract.....	35

Liste des tableaux

Tableau 01 : liste des réactifs	11
Tableau 02 : liste des solvants	12
Tableau 03 : liste des résultats obtenus (Paracétamol).....	19
Tableau 04 : Les bandes présentes dans le spectre IR de Pc.....	20
Tableau 05 : liste des résultats obtenus (P-Acétanisidine).....	24
Tableau 06 : Les bandes présentes dans le spectre IR de Ac.....	26
Tableau 07 : liste des résultats obtenus (P-Anisidine).....	28
Tableau 08 : Les bandes présentes dans le spectre IR de An	29

Liste de figures

Figure (1) : Schéma réactionnel d'obtention l'An(essaie).....	16
Figure (2) : Schéma réactionnel d'obtention de Pc.....	18
Figure (3) : La plaque CCM de Pc.....	19
Figure (4) : Schéma réactionnel d'obtention d'Ac.....	24
Figure (5) : Photo de résultat du test Chlorure ferrique.....	25
Figure (6) : La plaque CCM d'Ac.....	25
Figure (7) : Schéma réactionnel d'obtention d'An.....	28
Figure (8) : Plaque CCM d'An.....	29
Figure (9) : Montage de DEAN STARK.....	31

Liste des spectres

Spectre 1 : Spectre IR de Paracétamol.....	20
Spectre 2 : Spectre IR de P-Acétanisidine.....	26
Spectre 3 : SpectreIR de P-Anisidine.....	29

Abréviation

CCM: Chromatographie sur Couche Mince

Rd : Rendement

SN: Substitution nucléophile

R_f: Rapport frontal

Tf: Température de fusion

EtOH :Ethanol

Pc :Paracétamol

Ac : P-Acétanisidine

An : P-Anisidine

A.A : Acide actique

Introduction générale

La découverte en 1977 par Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa de la propriété de conduction d'un film de polyacétylène¹ a ouvert un nouveau domaine en microélectronique, l'électronique organique. Les capacités de conduction des matériaux organiques n'ont cependant été réellement exploitées que dans les années 1990 pour offrir la possibilité de fabriquer des composants plastiques bas coût. Le champ d'application est vaste : cellules photovoltaïques organiques OPVs, diodes électroluminescentes OLEDs et transistors OFETs.

Les semi-conducteurs organiques (SCO) sont à la base du développement de l'électronique plastique. Leurs nombreuses applications en font des matériaux de choix pour la conversion d'énergie. Ils proposent des coûts de production moins élevés que leurs homologues inorganiques et polymériques où la structure voire la planéité des systèmes conjugués a une grande influence sur la mobilité des électrons qui assurent la conduction², tout en atteignant parfois leur efficacité.

Cette situation, à contre-courant, a provoqué l'apparition de nouvelles méthodologies ayant pour objectifs de réduire les coûts de production, tout en maintenant les principes de la chimie parmi ceux la stabilité des systèmes aromatiques, la présence des hétéroatomes aux seins de ces derniers afin de les activer constitue une nouvelle voie à explorer. Durant les travaux réalisés au cours de ce mémoire, nous avons synthétisé l'amine, réaction de condensation de Schiff pour construire des systèmes conjugués aux propriétés électroniques intéressantes.

Ce mémoire se présente en un seul chapitre qui se divise en trois parties :

La première décrit d'une façon abrégée les réactions ainsi que les techniques mises en jeux.

La deuxième porte sur le protocole opératoire pour l'obtention des produits désirés.

La troisième discute les résultats spectroscopiques.

On termine par une conclusion générale qui englobe les résultats obtenus doublée d'une perspective.

¹MARIAME, Coulibaly et EL RHAZI, Mama. LES POLYMERES CONDUCTEURS.

²RONCALI, Jean. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chemical reviews*, 1997, vol. 97, no 1, p. 173-206.

Partie Expérimentale
/
Résultats et discussion

1. Introduction

Ce chapitre porte un caractère descriptif sur le type de réactions exploitées, réactifs et solvants ainsi que les techniques de caractérisation mises en jeu. Nous décrivons la synthèse d'une molécule organique semi-conducteur à base de furfural passant par deux étapes :

1. Synthèse de l'anisidine
2. Réaction de condensation

2. Méthodes d'analyse

Cette partie est dédiée à la présentation des méthodes de préparation des produits utilisés lors de cette étude.

- a) Chromatographie sur couche mince (CCM)
- b) Banc Köfler
- c) Spectroscopie Infrarouge (IR)
- d) Spectrométrie UV

3. Conditions opératoires

3.1 Liste de réactifs

Réactif	Pf (°C)	Pureté %	Origine
Para aminophenol	185-189	98	BIOCHEM Chemopharma
Acide acétique glacial	/	100	
L'anhydride acétique	/	99	SIGMA-ALDRICH
Iodure d'éthyle	/	100	LABOSI
l'hydroxyde de sodium	318	97-100	/
solution aqueuse de Chlorure d'hydrogène	/	37	/
H2SO4	/	95	VWR CHEMICALS
Furfural	/	98	MERCK- Schuchardi

Tableau 01 : Listedesréactifs.

Les réactifs commerciaux sont utilisés dans la majorité des cas sans purification préalable.

3.2 Liste des solvants

Solvant	T _{éb} (°C)	Pureté %	Origine
Acétonitrile	82	99,5	BIOCHEM Chemopharma
Ethanol	78.37	99,8	Riedel-de Haën
L'éther diéthylique	34.6	100	VWR CHEMICALS
L'ammoniac	/	25	Honeywell
Toluène	110,6	99	BIOCHEM Chemopharma
Acétone	56	99,5	Riedel-de Haën

Tableau 02 :Liste des solvants.

3.3 Matériel utilisé

Ballon de réaction – Réfrigérant –Cristalliseur –Bain d'huile –Eprouvette graduée – Ampoule de coulée _ Becher _ Papier filtre _ Erlenmeyer –Barreau magnétique –Agitateur Magnétique –Balance électrique–Pipette pasteur – la lampe UV–Montage de DEAN STARK.

3.4 Appareillage

- Plaque chauffante
- La chromatographie sur couche mince (CCM)

Elle est réalisée sur des plaques de silice de 0.2 mm Et révélées par une lampe UV VILBER LOURMAT réglée sur 365 nm. Elle dépend de

- 1- L'éluant : est en général un mélange de deux solvants. Au début de l'élution, on commence par le solvant le moins polaire qui entraîne les substrats les moins retenus par l'adsorbant (les moins polaires). Ensuite on fait varier la composition de l'éluant en additionnant graduellement le solvant le plus polaire. Ainsi les composés les plus polaires, retenus sur l'adsorbant, ne migrent que graduellement vers le bas de la colonne³.
- 2- La vitesse d'élution : elle doit être la plus constante possible. Il faut qu'elle soit suffisamment lente pour que le soluté soit au plus près de l'équilibre entre les phases liquide et adsorbée. Elle ne doit pas être trop lente car sinon les substances

³ LI, Hua-Bin et CHEN, Feng. Preparative isolation and purification of six diterpenoids from the Chinese medicinal plant *Salvia miltiorrhiza* by high-speed counter-current chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2001, vol. 925, no 1-2, p. 109-114.

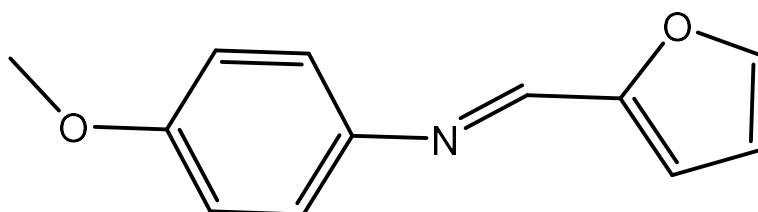
diffusent dans le solvant et on obtient des bandes de plus en plus larges et une séparation médiocre.

- Les points de fusion, exprimés en degré Celsius (°C) ont été déterminés à l'aide d'un banc Köfler REICHERT-JUNG HEIZBANK.

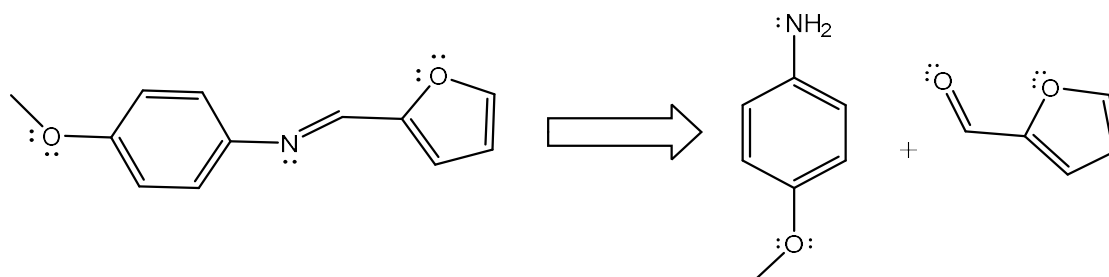
Avantages de l'analyse par IR :

- 1- Rapidité : du fait d'une mesure simultanée de toutes les fréquences, la mesure dure quelques secondes.
- 2- Nettoyage de l'accessoire simple et rapide.
- 3- Sensibilité : La très bonne sensibilité permet d'envisager des applications en contrôle qualité.
- 4- Possibilité d'étudier les échantillons directement dans leur état naturel (sans préparation préalable).
- 5- Reproductibilité et fiabilité (Technique non destructive).

4. Molécule cible



Mode d'obtention Par rétrosynthèse :



4.1 Synthèse de l'amine

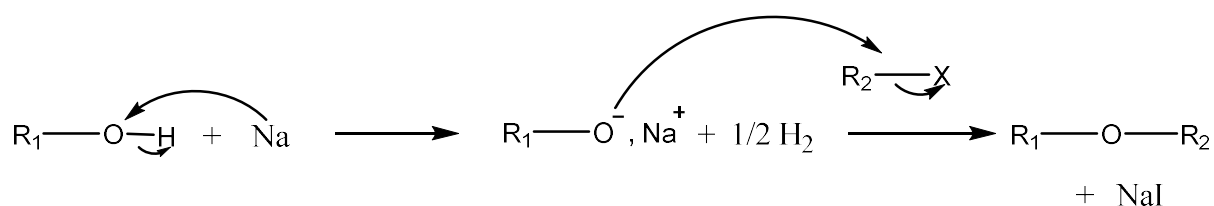
4.1.1 Réaction de Williamson

Les éthers représentent une classe importante de composés qui sont exceptionnellement utiles comme solvants. Une voie très importante pour synthétiser les éthers a été découverte par le chimiste britannique Alexander Williamson en 1850.

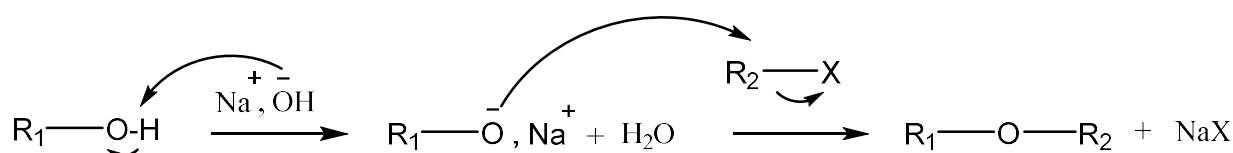
La synthèse de Williamson implique généralement l'emploi d'un sel de métal alcalin du composé hydroxy et d'un halogénure d'alkyle. Ces réactions sont généralement réalisées à l'aide de solvants organiques⁴ ou avec des catalyseurs de transfert de phase⁵ en présence d'une base suivi d'un reflux pendant plusieurs heures⁶. Dans cette réaction, un ion alcoxyde $R-O^-$ réagit avec un halogénure d'alkyle ou un tosylate via un mécanisme S_N2 .

Mécanisme réactionnel :

❖ Avec Na métallique



❖ Avec NaOH



4.1.2 Réaction d'hydrolyse

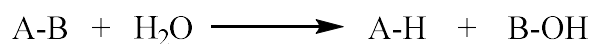
Une hydrolyse consiste à scinder une molécule en présence d'eau. Cette dernière réagissant sous sa forme neutre H_2O ou sous ses formes ionique H_3O^+ ou OH^- .

⁴SANDLER, Stanley R. et KARO, Wolf. *Organic Functional Group Preparations: Organic Chemistry A Series of Monographs*. Elsevier, 2012.

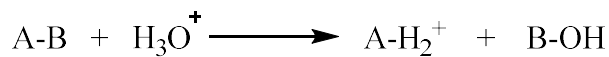
⁵MONTANARI, Fernando et TUNDO, Pietro. Hydroxymethyl derivatives of 18-crown-6 and [2.2. 2] cryptand: versatile intermediates for the synthesis of lipophilic and polymer-bonded macrocyclic ligands. *The Journal of Organic Chemistry*, 1982, vol. 47, no 7, p. 1298-1302.

⁶PAUL, Satya et GUPTA, Monika. Zinc-catalyzed Williamson ether synthesis in the absence of base. *Tetrahedron letters*, 2004, vol. 45, no 48, p. 8825-8829.

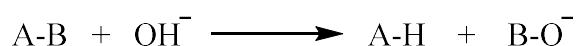
Un modèle simple d'équation de réaction avec l'eau est le suivant :



Les réactions d'hydrolyse sont généralement effectuées en présence d'acide protonique



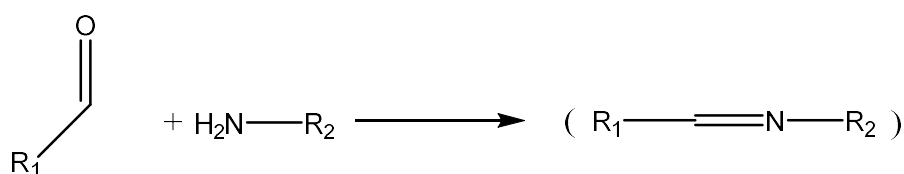
Ou en milieu fortement basique, l'eau n'intervient que rarement en tant que réactif : elle est le solvant des ions hydroxyle OH^- , qui sont le véritable réactif⁷.



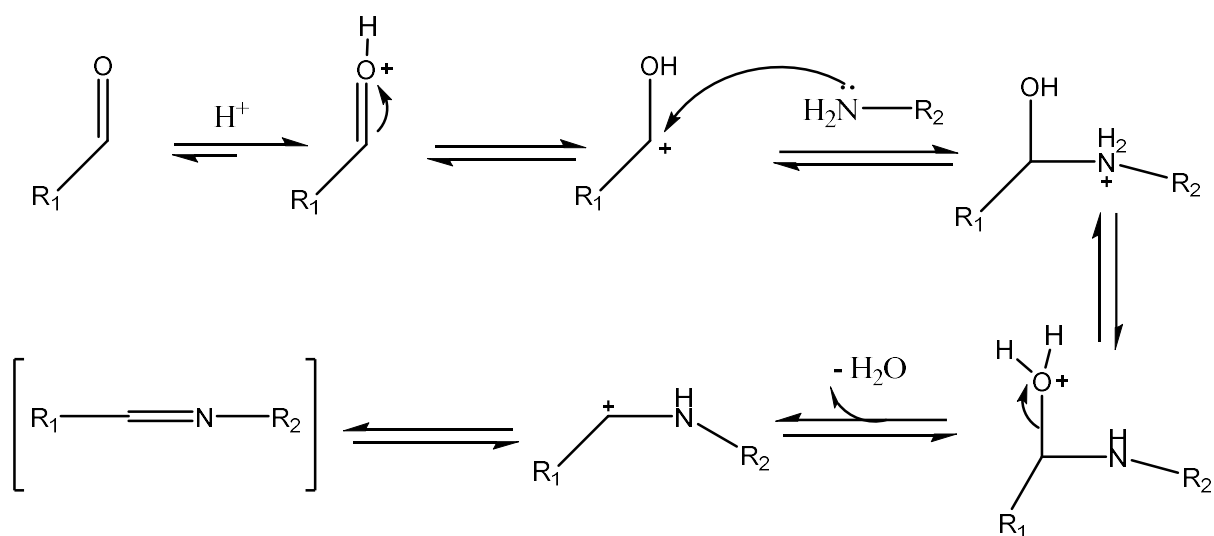
4.2 Réaction de condensation

Elle consiste à éliminer l'eau ou bien autre molécule tel que l'éthanol.

Le bilan réactionnel, elle est acido-catalysé comme suit :



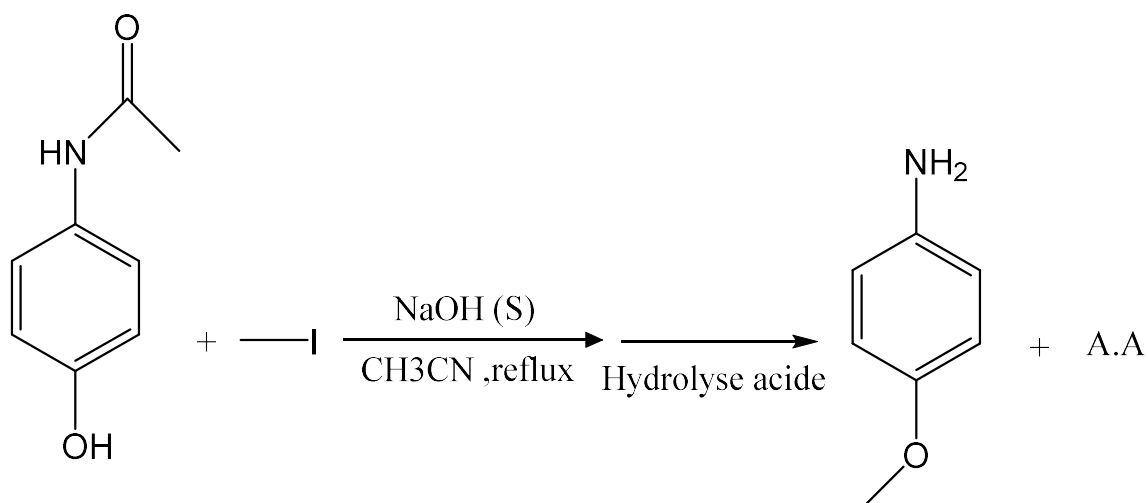
Mécanisme réactionnel :



⁷ CHAVANNE, Marcel, BEAUDOIN, Gaston J., JULLIEN, Armand, et al. Chimie organique expérimentale. Modulo, 1986.

5. Protocole expérimental

5.1 Synthèse de l'amine



5.1.1 Réaction de Williamson (essai)

Dans un premier essai on a tenté de synthétiser le p-éthoxyaniline via la réaction de williamson pour cela on a procédé comme suit :

Dans un ballon rond tricol de 250ml muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant on a introduit 5,9gr de p-aminophénol et 2gr de NaOH dissous dans 50ml d'eau puis 15ml d'éthanol et 4,2ml d'iodomethane,porter à reflux 45min.**Figure (1)**

Schéma Réactionnel :

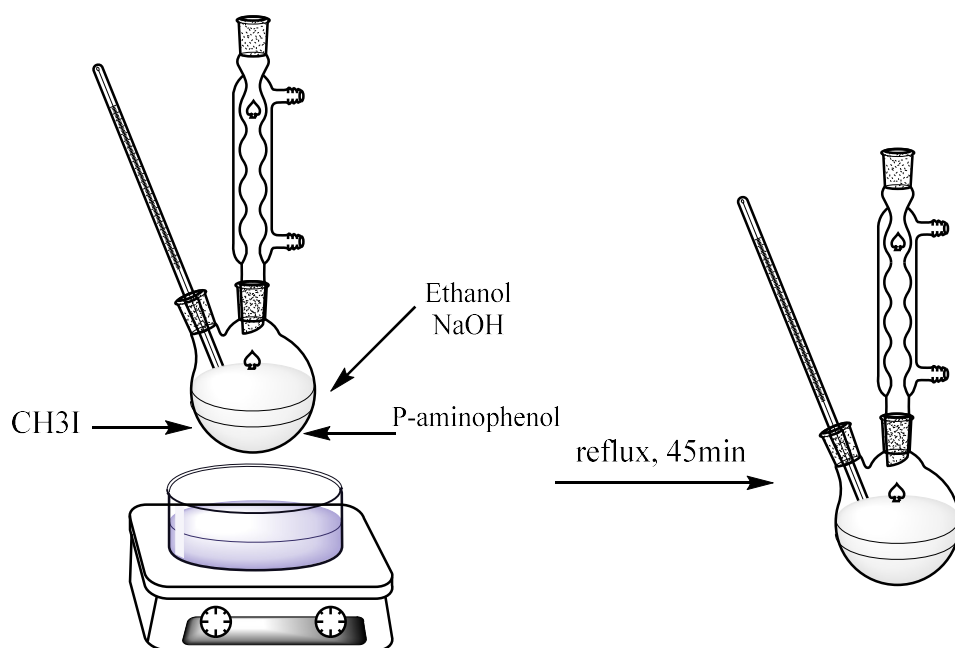


Figure (1) : Schéma réactionnel d'obtention l'An (essai).

Comme remarque il ya toujours deux phases ce qui explique réaction impossible d'où la nécessité d'un agent de transfert de phases – ammonium quaternaire. Afin de contourner cette difficulté on a procédé à changer la polarité du p-aminophenol et cela par acétylation.

5.1.2 Réaction d'amidation

Deux méthodes d'acétylation de P-aminophenol sont proposées : l'une en milieu aqueux, légèrement plus rapide et exigeant moins de précautions, l'autre en milieu anhydre.

Durée approximatives

- ✓ méthode en milieu aqueux : 40 minutes
- ✓ méthode en milieu anhydre : 30 minutes

Méthode 1 :

Matières premières :

- 1g de para-aminophenol
- 0,7ml d'acide acétique glacial
- 9ml d'eau
- 1,3ml d'anhydride acétique

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50ml muni d'un agitateur et réfrigérant à reflux on Introduit successivement, 50g de para-aminophenol, 454,5ml d'eau et 5ml environ d'acide acétique glacial, Puis on adapte le réfrigérant et on porte dans un bain-marie à 80°C environ sous agitation, pour obtenir la dissolution complète et On laisse la solution à température ambiante en refroidissant le ballon dans un bain d'eau froide. Ensuite on ajoute par petites quantités 63,6ml d'anhydride acétique à l'aide d'une ampoule de coulée, Quand l'addition est terminée, on le porte au bain-marie vers 60°C pendant 20 minutes **Figure (2)**. Donc, après filtration du précipité de paracétamol, on le lave avec de l'eau glacée. Et on le laisse sécher dans le papier filtre, puis dans l'étuve 90°C pendant 30 minutes.

Montage Réactionnel

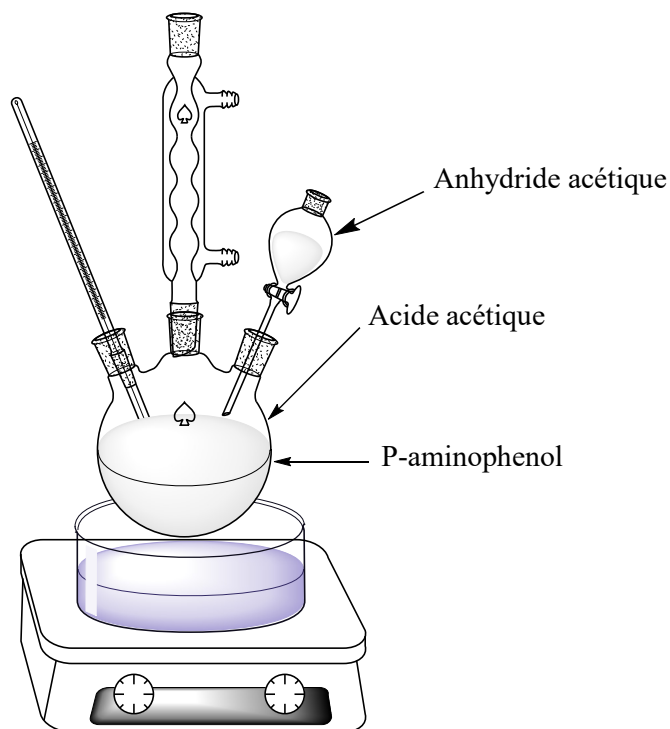


Figure (2) : Schéma réactionnel d'obtention de Pc.

Méthode 2

Matières premières :

- 1g de para-aminophenol
- 1,2ml d'anhydride acétique
- 3ml d'eau distillée

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50ml muni d'un agitateur, réfrigérant à reflux et ampoule de coulée on introduit 1g de Para aminophenol avec l'ajout sous forte agitation 3ml d'eau et 1,2ml d'anhydride acétique sous agitation et chauffage de 30 minutes à reflux. On laisse refroidir la solution à température ambiante, puis on le transvase dans un bécher, dans un bain de glace. Ensuite on filtre et lave encore avec de l'eau glacée le précipité de paracétamol. Puis on le laisse sécher dans le papier filtre, puis dans l'étuve 90°C pendant 30 minutes.

Par suivi CCM dont l'éluant est Dichloroethane-Ethanol [6-4] **Figure (3)**, et après recristallisation dans 3ml d'eau bouillante, on a pris les points de fusion pour les produits des deux méthodes qui sont en accord avec la littérature 169 °C. Les résultats sont mentionnés dans ce tableau ci-dessous.

Tableau de résultats

	Structures	Masse (g)	Temps (min)	T° de fusion (°C)	Rendements (%)	CCM R _f	Aspect
Méthode 1	C ₈ H ₉ NO ₂	65	40	168	93	0,66	Solide : Blanc
Méthode 2	C ₈ H ₉ NO ₂	1,01	30	168	72	0,66	Solide : Blanc

Tableau 03 : liste des résultats obtenus (Paracétamol).

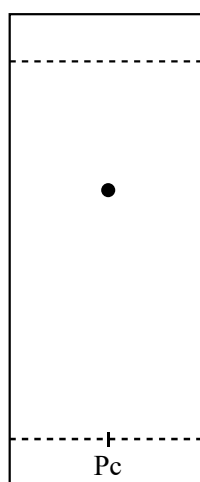
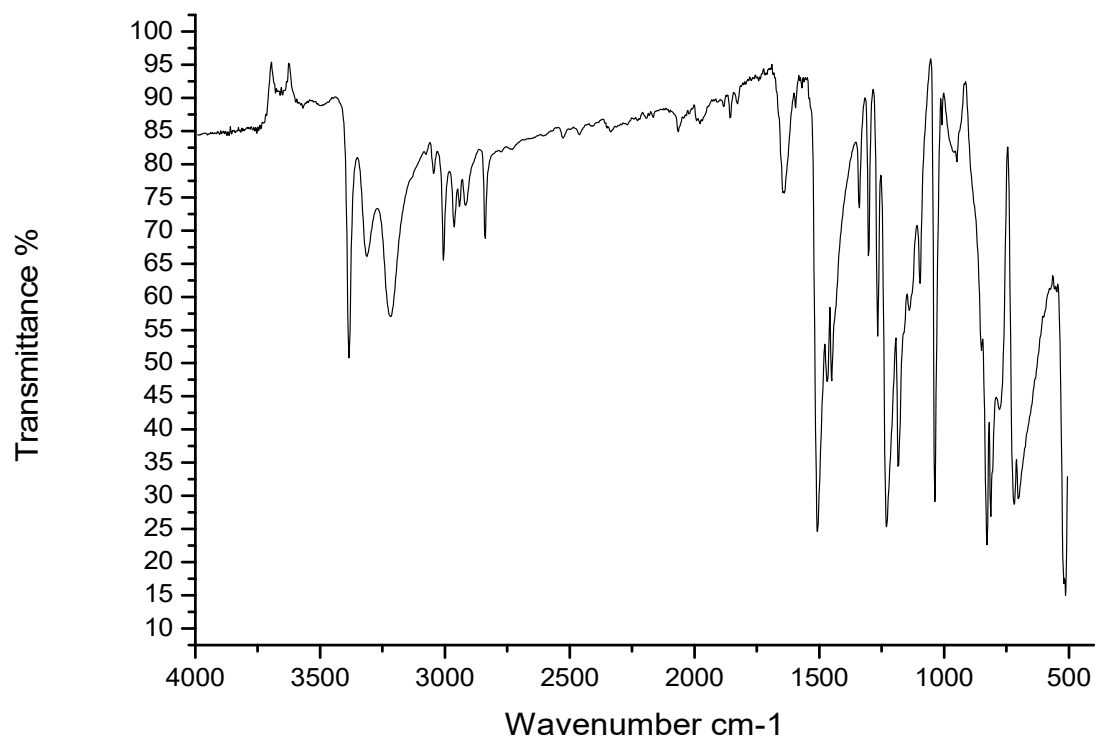


Figure (3) : Plaque CCM de Pc.

5.1.2.1 L'analyse par spectre IR

- Les spectres infrarouges ont été enregistrés au laboratoire de synthèse organique université Ahmed benbella sur un appareil IR-FT JACSO 4200 à l'université d'

Le spectre IR duParacétamol est donné ci-dessous



Spectre 1 : Spectre IR de Paracétamol(milieu Anhydre).

Attribution	O-H elg•	N-H elg libre	C-H elg ,ar	C=O (bande I)	C=C _{ar}	N- H _{def} (bande II)	N- H _{def}
Fréquence (Cm ⁻¹)	3590	3317	3154	1648	1607	1502	711

Tableau 04 : Bandes présentes dans le spectre IR de Pc.

- Les amides présentent deux bandes comme signature spectrale.
Bande I : sa position dépend du degré des liaisons hydrogène formées et donc de l'état physique du composé.
Bande II : c'est la déformation de la liaison N-H⁸.
- 3154 cm⁻¹ N-H_{elg} liée avec les carbonyles afin de former des dimères dans les solutions concentrées ou dans les solides.
- 1502 cm⁻¹ N-H_{def} cisaillement. (Bande II)
- 711 cm⁻¹ N-H_{def} balancement.

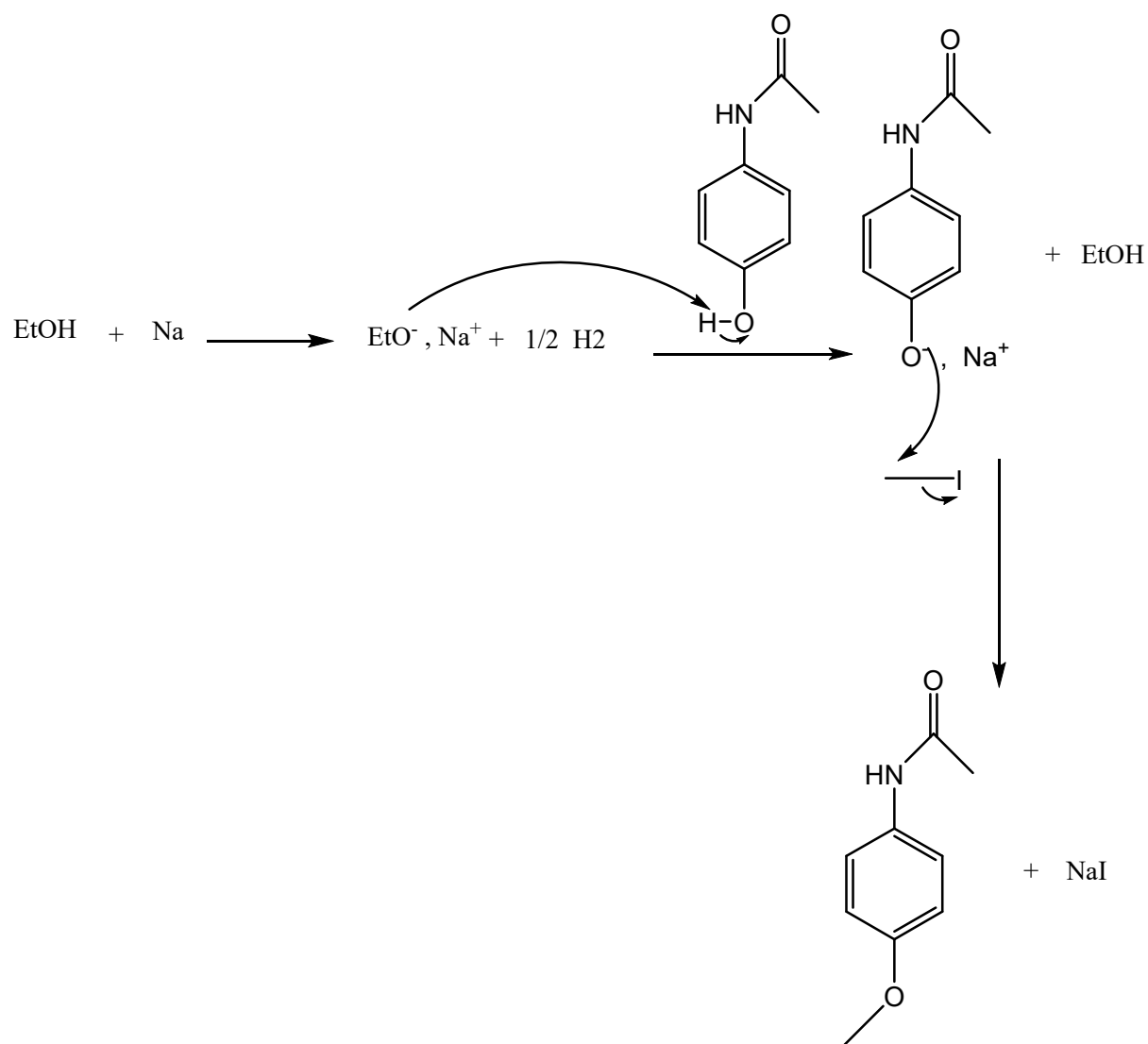
⁸ SILVERSTEIN, Robert M. Identification spectrométrique de composés organiques. 1968.

5.1.3 Réaction de Williamson

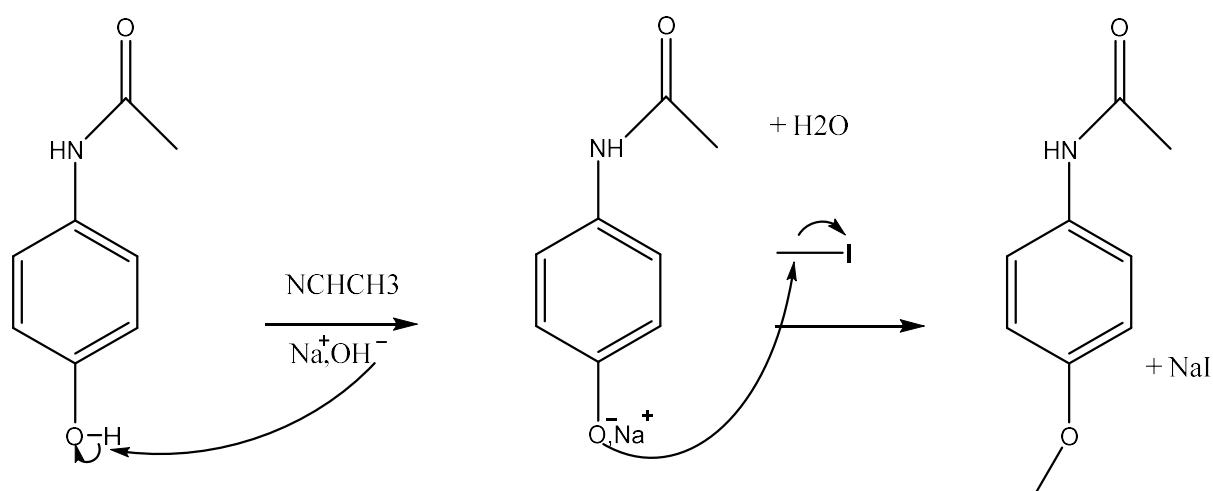
Mode opératoire :

Dans cette expérience, on utilise la réaction de Williamson pour synthétiser le p-Acétanisidine selon deux méthodes :

Mécanisme réactionnel



2^e méthode :



Durée approximatives :

- ✓ méthode 1 : 45minutes
- ✓ méthode 2 : 1heure

Protocole expérimental

Méthode 1 :

Matières premières :

- 1g paracétamol
- 0,27g sodium (Na)
- 0,87g iodomethane
- 6,6ml éthanol absolu

Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 50ml muni d'un agitateur et réfrigérant à reflux on commence à introduire 6,6ml d'éthanol absolu avec 0,27g de sodium (Na) par petite portions, quand tout le sodium est dissous, on verse 1g de paracétamol. Puis on introduit 0,87g d'iodomethane à l'aide d'une ampoule de coulée, et on porte le mélange à reflux pendant 45 minutes (76°C) **Figure (4)**. On Elimine par rotavapeur ou par distillation simple une grande quantité 3ml d'éthanol. On faire refroidir puis on ajoute 10ml d'eau distillée glacée, puis on passe à filtrer sur Büchner et laver avec l'eau glacée, on laisse Sécher sur papier filtre, puis dans l'étuve à 90°C pendant 30 minutes.

Méthode 2 :

Matières premières :

- 1g de paracétamol
- 5,28g d'hydroxyde de sodium
- 0,87g d'iodomethane
- 10ml d'acétonitrile
- 20ml d'éther

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50ml muni d'un agitateur et réfrigérant à reflux

on verse 10ml d'acétonitrile, et on ajoute 1g de paracétamol et 0,28g d'hydroxyde de sodium. Sous agitation on introduit 0,87g d'iodomethane à l'aide d'une ampoule de coulée. Puis on chauffe 1heure à reflux (73°C) **Figure (4)**. À la fin de la période de reflux, on refroidit le mélange réactionnel à température ambiante à l'aide d'un bain de glace, puis on le transfère dans une ampoule à décanter sous une hotte. Maintenant on rince le ballon réactionnel avec 10ml d'éther et on l'ajoute au mélange réactionnel, ensuite on ajoute 5ml d'eau au mélange réactionnel. On bouche l'ampoule à décanter, évacue, puis agite le mélange avec une ventilation fréquente. Puis on laisse les phases se séparer et prélevé la couche d'eau. Ensuite on verse la couche d'éther dans un bécher puis remette la couche aqueuse dans l'ampoule à décanter et extrait la couche d'eau avec une portion supplémentaire de 10 ml d'éther. On égoutte la couche d'eau, puis ajoute le premier lavage à l'éther dans l'ampoule à décanter en combinant le premier et les deuxièmes lavages. Après on lave cette couche d'éther avec 10 ml de NaOH à 5%, ensuite on sépare les couches et on conserve la couche d'éther. (Les couches peuvent être très difficiles à voir. Si tel est le cas, tenez l'entonnoir de séparation jusqu'à la lumière de la hotte et tourbillonnez doucement jusqu'à ce que vous puissiez identifier l'interface.) Puis on égoutte la couche aqueuse.

Enfin, on lave la couche d'éther avec 10 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium. On sépare les couches et conservez la couche d'éther.

Dans un petit Erlenmeyer, on sèche la solution étherée avec des pastilles de chlorure de calcium anhydre.

Puis on verse la solution séchée dans un ballon à fond rond contenant deux ou trois pierres bouillantes. (Le ballon de distillation ne doit jamais être rempli à plus de la moitié environ au début d'une distillation.) Et à la fin on distille l'éther à 34,6 ° C et l'acétonirile à 82 ° C.

Montageréactionnel

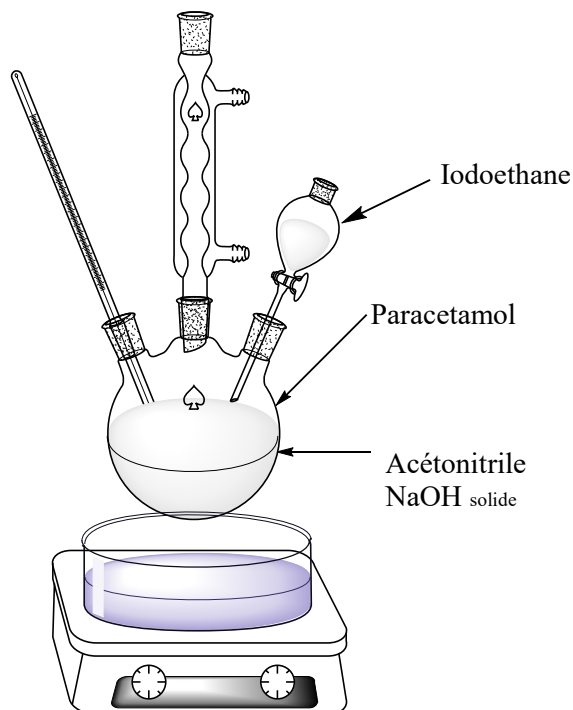


Figure (4) : Schéma réactionnel d'obtention d'Ac.

Le suivi par CCM dont l'éluent été éther-méthanol [9-1] **Figure (6)**, et après recristallisation Dans solution (eau-éthanol) bouillante. On a pris les points de fusion pour les produits des deux méthodes qui sont proche à celle dans la littérature 131 °C, les résultats des deux réactions sont mentionnés dans le tableau ci-après.

	Structures	Masse (g)	Temps (min)	T° de fusion (°C)	Rendements (%)	CCM R _f	Aspect
Méthode 1	C ₉ H ₁₁ NO ₂	0,4	90	132	53	0,77	Solide : Blanc
Méthode 2	C ₉ H ₁₁ NO ₂	0,42	80	133	61,8	0,77	Solide : Jaunâtre

Tableau 05 : Liste des résultats obtenus (P-Acétanisidine)

Analyse par le FeCl_3 n'a révélé aucun changement de couleur ce qui explique la disparition de la fonction OH dans le nouveau produit. **Figure (5)**



Figure (5) : Photo de résultat du test Chlorure ferrique.

A droite le phénol + FeCl_3 donne une couleur mauve la preuve de l'existence d'un OH phénolique et à gauche notre produit + FeCl_3 aucune couleur mauve preuve de la disparition du groupe OH.

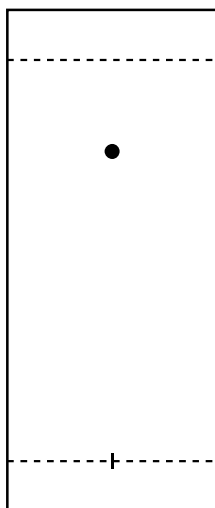
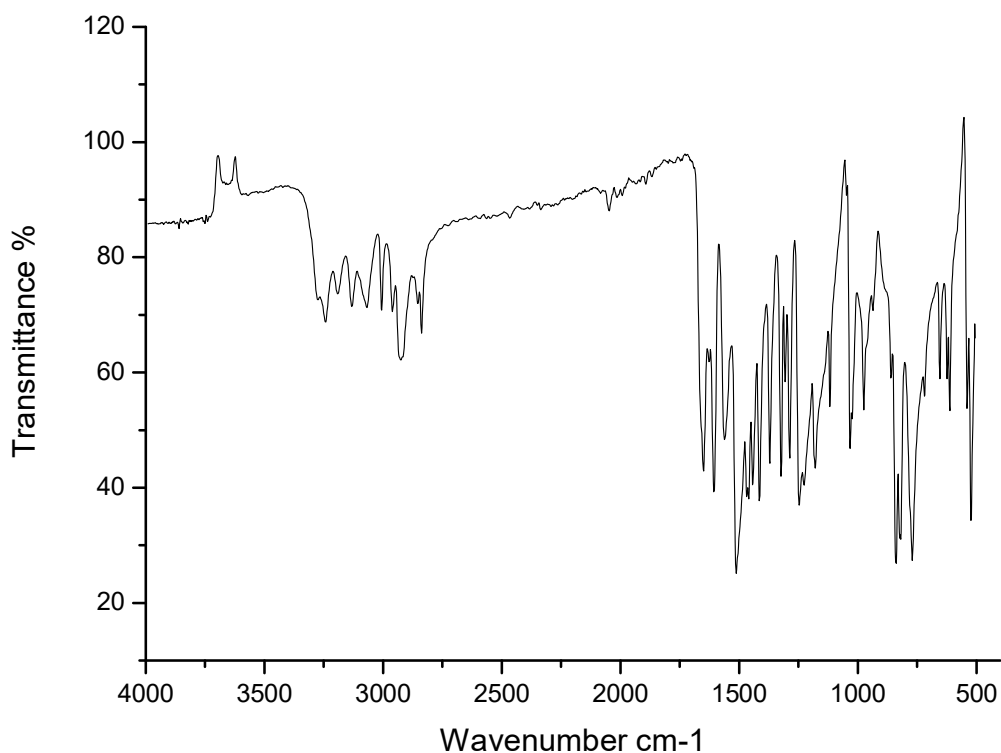


Figure (6) : Plaque CCM d'Ac.

5.1.3.1 L'analyse par spectre IR



Spectre 2 : Spectre IR de P-Acétanisidine (Méthode 1).

Fréquence (cm-1)	3236	1644	3061-3125	813	1599	1241	2954-2919	1461
Attribution	N-H _{elg}	C=O _{elg}	CH _{sp2,elg}	C-H _{Oop_{1,4} disubstitué}	N-H _{def}	C-O _{elg}	CH _{sp3,elg}	C-N _{elg}

Tableau 06 : Les bandes présentes dans le spectre IR de Ac.

Remarque

Un décalage dans les groupes C-N et C-O vers des nombres d'onde supérieur, cela est à cause de la mésomérie de leurs doublets libres ce qui renforcent le caractère de la liaison d'où l'augmentation de la constante de force k .

La signature spectrale se résume en :

- 1- Aucune bande dans la plage du radical hydroxy.

5.1.4 Réaction d'hydrolyse

Pour récupérer l'amine de départ le moyen été hydrolyser l'amide.

Dans cette expérience, on utilise la réaction de l'hydrolyse pour fabriquer le p-Anisidine selon deux modes opératoire :

Durée approximatives pour chaque méthode :

- ✓ méthode 1 : 15heure
- ✓ méthode 2 : 15minutes

Méthode 1 :

Matières premières :

- 1g p-acetanisidine
- 10ml H₂SO₄ (15%)
- Solution concentrée d'hydroxyde de sodium(environ 10 mol/l)

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50ml muni d'un bain d'huile, agitateur et réfrigérant à reflux.

On verse 10ml de la solution H₂SO₄ (15%), et ajouter 1g de p-acetanisidine. Puis on chauffe pendant 17heure à reflux (100°C) **Figure (7)**. En agitant. Ensuite on verse la solution dans un bécher et place-le dans un bain de glace. Enfin on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium(environ 10 mol/l) goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH neutre (Ne pas dépasser pH=7) (note1).On refroidit la solution, en dessous de 10°C on filtre le précipité. Et on le laisse séché à l'air libre.

Méthode 2 :

Matières premières :

- 3g P-acétanisidine
- 10ml HCL (37%)
- 20 mlH₂O
- Solution concentrée d'hydroxyde de sodium(environ 10 N).

Mode opératoire :

Dans un ballon de 50ml muni d'un bain d'huile, agitateur et réfrigérant à reflux.

On verse 10ml de HCL, et on ajoute 3g de p-acetanisidine. Puis chauffer 30minutes à reflux (110°C) **Figure (7)**. Après on verse la solution dans un béccher et on le place dans un bain de glace. Ensuite on ajoute une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (environ 10 N) goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH neutre (Ne pas dépasser pH=7)(note1). A la fin Refroidir en dessous de 10°C puis on filtre le précipité.

Note1 : on ajoute la solution de NaOH concentrée dans le but d'éliminer le HCL restant et libérer l'amine de son sel hydrochlorure correspondant.

Schéma Réactionnel :

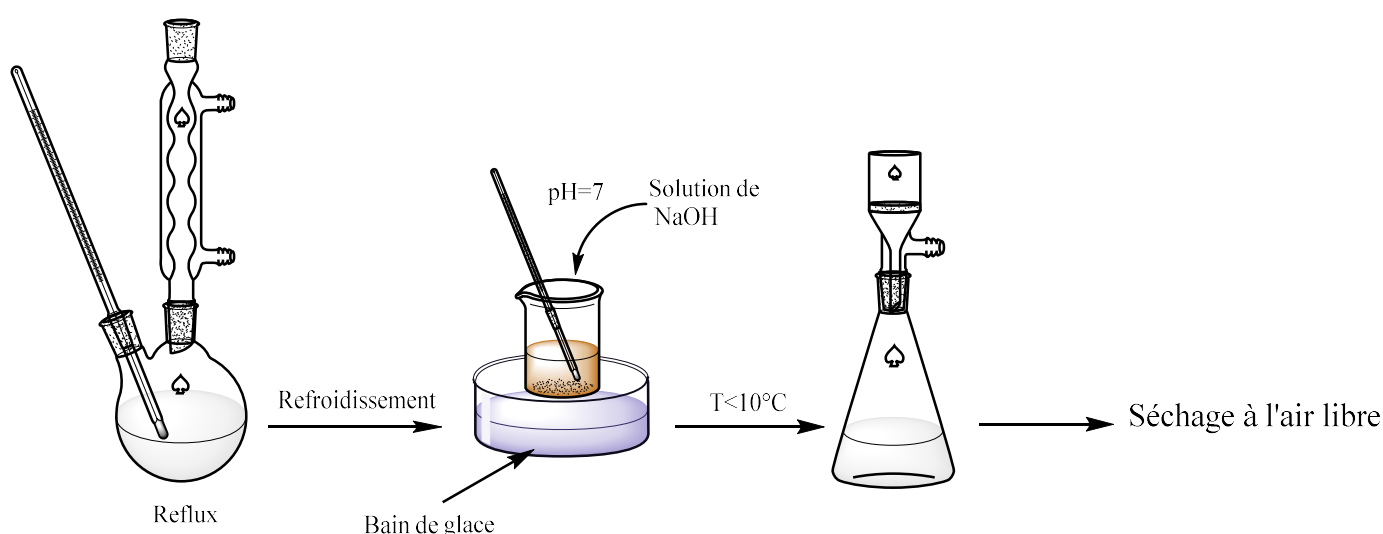


Figure (7) : Schéma réactionnel d'obtention d'An.

Le control CCMA été faite avec la matrice acétone-méthanol- Ammoniaque 25% [4-4-2] comme éluant **Figure (8)**, et on a pris les points de fusion pour les produits des deux méthodes qui sont proche à celle dans la littérature 57,2 °C, les résultats des deux réactions sont mentionnés dans le tableau ci-après.

	Structures	Masse (g)	Temps (min)	T° de fusion (°C)	Rendements (%)	CCM * R _f	Aspect
Méthode 1	C ₇ H ₉ NO	0,11	17h	59	12	0,9	Solide : Marron- gris clair
Méthode 2	C ₇ H ₉ NO	1,82	30	60	69,38	0,9	Solide : Marron- gris clair

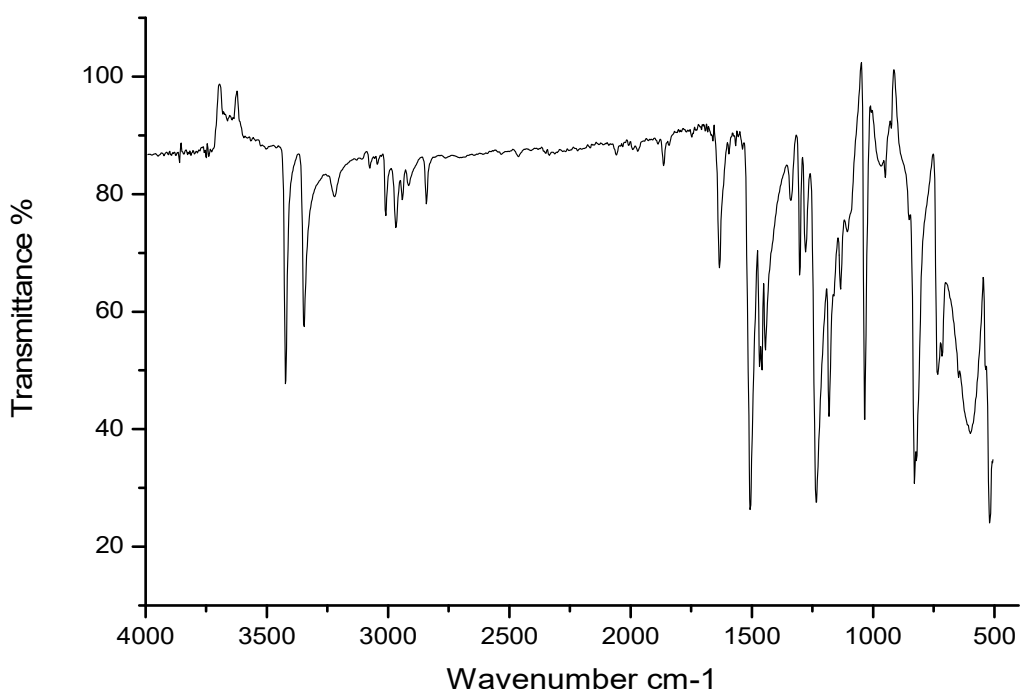
Tableau 07 : liste des résultats obtenus (P-Anisidine).



Figure (8) : Plaque CCM de An.

5.1.4.1 Analyse par spectre IR

Le spectre IR de P-Anisidine est donné ci-dessous



Spectre 3 : Spectre IR de P-Anisidine (Méthode 2).

Les résultats issus sont groupés dans le tableau ci-après

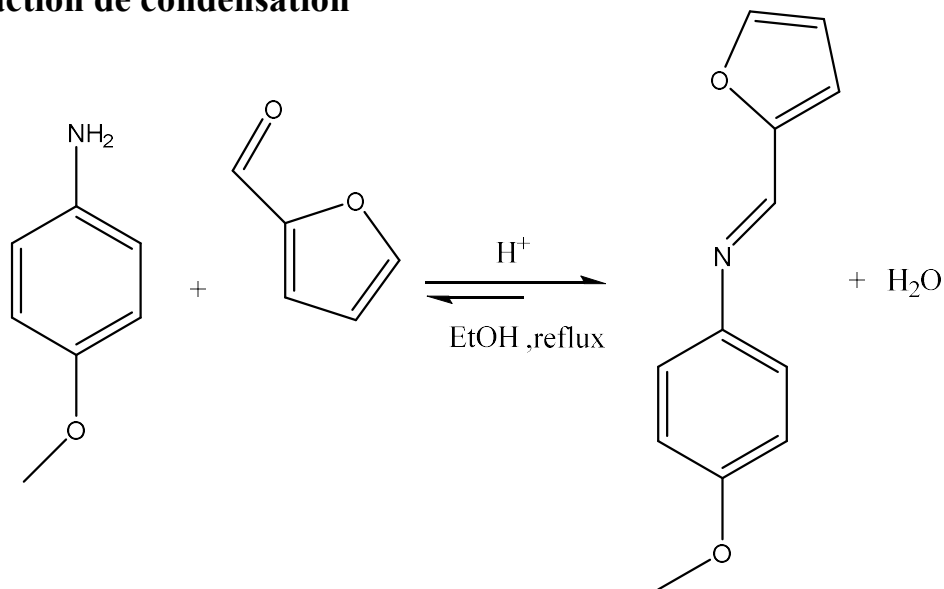
Attribution	Deformation Oop C-H aro	C-O elong	Déformation de =C-H dans le plan		C-N elong	C-H deformation aro	C-H deformation aro	C=C cycle	C-H aro	C-H aro	?	NH2 elong	NH2 aro	O-H (H2O)
Fréquence (Cm)	813	1028	1128	1175	1333	1438	1461	1627	2921	3003	3214	3340	3416	3637

Tableau 08 : Bandes présentes dans le spectre IR d'An.

Bande caractéristiques

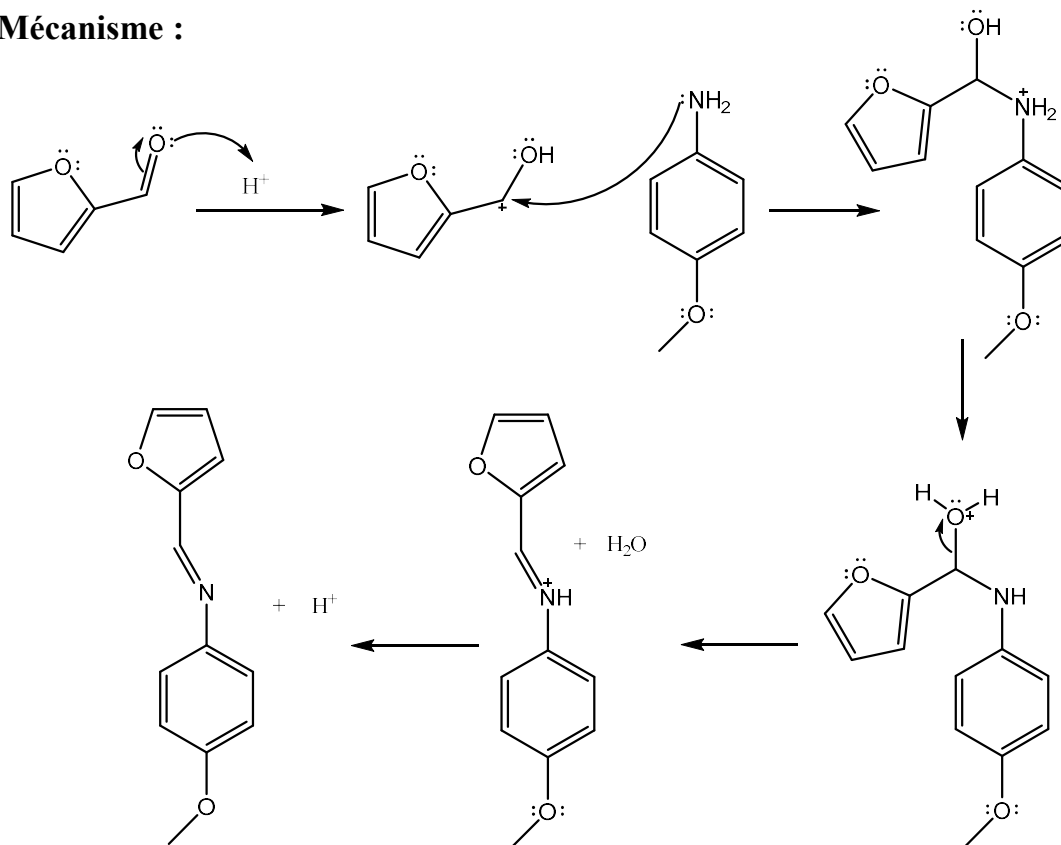
- 1- Absence de carbonyle
- 2- Bande caractéristiques à 3416 cm^{-1} indiquant la présence d'une amine primaire

5.2 Réaction de condensation



Pour la synthèse de l'imine désirée une condensation est recommandée, le mécanisme réactionnel est le suivant

Mécanisme :



Protocole expérimental :

Vue que l'imine est fortement sensible à l'eau et, pour le déroulement de la réaction on a intérêt à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. Pour cela le montage de Dean Stark est recommandé **Figure (9)**.

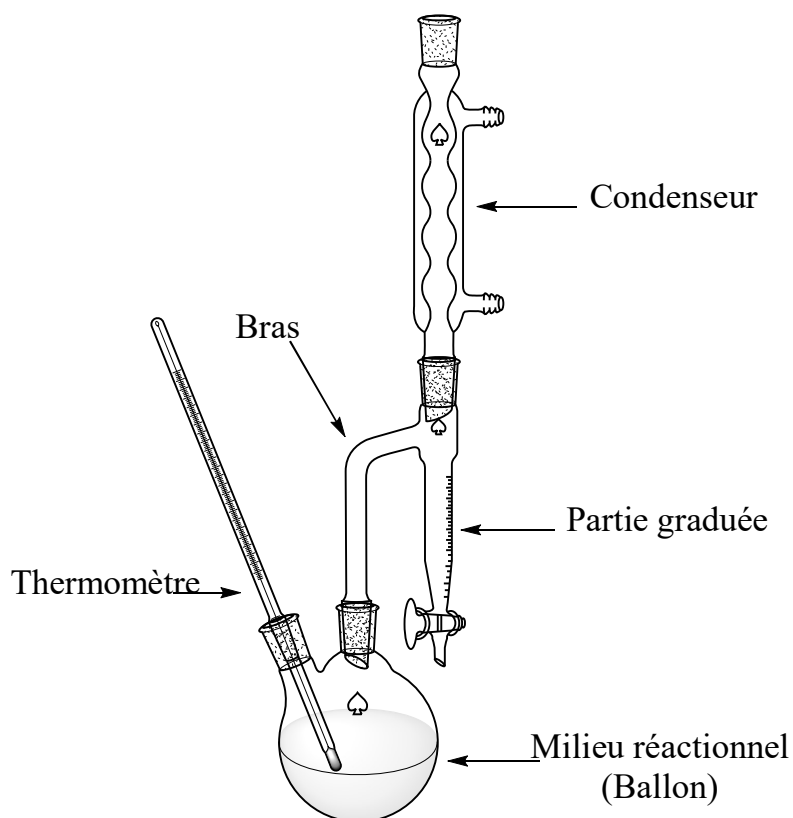


Figure (9) : Montage de DEAN STARK.

Fonctionnement

En premier on doit remplir la partie graduée de l'appareil avec un solvant qui remplit trois conditions

- 1- Inerte vis-à-vis notre mélange.
- 2- Immiscible avec l'eau.
- 3- Forme un azéotrope avec l'eau.

Dans notre cas le toluène est acceptable

III. Conclusion générale

A l'origine, l'objectif de ce mémoire était de démontrer la faisabilité d'utiliser les bases de Schiff (imines) comme étant des semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques. Pour atteindre ce but, le travail a été divisé en deux parties :

- I) La synthèse et l'optimisation de composés organiques par réactions simples et des réactifs domestiques tels que le furfural qui est issu du raffinage donc non coûteux et, p-anisidine synthétisée à partir de produits disponibles.
- II) La caractérisation par IR était de loin la technique la plus utilisée et le moyen de suivi était laCCM.

Parallèlement à leurs homologues métalliques, le mode de synthèse ne nécessite pas des mesures sévères, la pureté le mode d'obtention et le contrôle de la masse.

En perspective finaliser ce travail et donc pourrait être repris par un physicien afin d'explorer davantage les nombreux potentiels d'applications possibles.

ملخص

أشباه الموصلات هي المواد التي لها الخصائص الكهربائية للعازل ، ولكن احتمال مساهمة الإلكترون في تيار كهربائي على الرغم من صغره يكون كبيرًا بما يكفي.

نظرًا للعقبات التي يواجهها الباحثون في جميع أشباه الموصلات غير العضوية التي تعتبر مواد غير قابلة للتجديد وتنفيذها مكلف بالإضافة إلى أن فئة البوليمر التي تتمثل مشكلتها الرئيسية في طرق تنقيتها انها باهظة الثمن .

الهدف من هذا العمل هو خلق مصادر جديدة للكهرباء والتي تتمثل في أشباه الموصلات العضوية من نوع الجزيء الصغير. من أجل تحقيق هذا الهدف ، كان علينا المرور بكل من تفاعلات ويليامسون ، والتحلل المائي ثم بتفاعل التكتيف حتى نتمكن من معالجة فئة الجزيئات "الايمينات" أو بالأحرى "قاعدة شيف"

تم إجراء التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء بجهاز "بروكر" وأعطى نتائج ملمة .

يمكن أن يكون لهذه الأجهزة اللوحية تطبيقات في الطب والصناعة و كذلك في مجال معالجة المياه.

الكلمات المفتاحية :

قاعدة شيف أشباه الموصلات العضوية الإيميناتويليامسون

Résumé

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante.

Compte tenu des obstacles auxquels les chercheurs sont confrontés dans tous les semi-conducteurs inorganiques considérés comme des matériaux non renouvelables et leurs mises en œuvre est coûteuse ainsi que la classe des polymères a le problème majeur d'où ses méthodes de purifications est coûteux.

Le but de ce travail est la synthèse de nouvelles sources d'électricité qui est représentées par les semi-conducteurs organiques de type petites molécules ; afin d'atteindre cet objectif, nous avons dû passer par chacune des réactions de Williamson, l'hydrolyse et la condensation jusqu'à ce que nous puissions aborder la catégorie des molécules "Imines" ou plutôt "Base de Schiff"

L'analyse spectrale infrarouge a été réalisée avec un appareil "bruker" elle a donné des résultats concluants.

Ces composés peuvent avoir des applications en médecine, en industrie et ainsi dans le domaine du traitement des eaux.

Mots clés :

Base de Schiff, Semi-conducteur organique, Imines, Williamson.

Abstract

A semiconductor is a material that has the electrical characteristics of an insulator, but for which the probability that an electron can contribute to an electric current, although small, is large enough.

In view of the obstacles that researchers face in each of inorganic semiconductors has considered to be nonrenewable materials and their implementation is expensive as well as the polymer class has the major problem of its purification methods are expensive

The aim of this work is the synthesis of new sources of electricity which are represented by organic semiconductors of the small molecule type; in order to achieve this goal, we had to go through each of the Williamson reactions, hydrolysis and condensation until we could tackle the category of molecules "Imines" or rather "Schiff's base" .

The infrared spectral analysis was carried out with a "bruker" device that gave conclusive results.

These compounds can have applications in medicine, industry and thus in the field of water treatment.

Keys words :

Schiff base, Organic semiconductor, Imines, Williamson