

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun - Tiaret

Faculté des Sciences de la Matière

Département de chimie

Mémoire

Présenté par

Chaibbessou Noura

Pour obtenir le diplôme de

Master 2

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Thème :

**Synthèse d'un copolymère à base de thiophène et d'un dérivé du benzaldéhyde
et son dopage par l'oxyde de zinc (ZnO)**

Soutenu le, 3/07/2022

Devant le jury:

M^{me} BENHAOUA Chahrazed.

M.C.A

Présidente

M^{me} DAHANE Soraya.

M.C.A

Examinatrice

M^{me} BALEH Hinane.

M.A.A

Encadreur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2021/2022

Remercîment

Je remercie Dieu, le tout puissant ; de m'avoir donné la force pour suivre ce travail ; ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail est réalisé sous la direction de M^{me} BALEH Hinane, Enseignante au département de physique (Université de Tiaret) .Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir accordé toute sa confiance, son aide, ses conseils et qui n'a pas cessé de me prodiguer au cours de cette initiation à la recherche.

Je tiens particulièrement à remercier M^{me} BEN HAOUA Chahrazed qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire. Je tiens à remercier aussi M^{me} DAHANE Soraya d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Dédicace

Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie

*A mes parents pour leurs sacrifices et
amours durant toutes mes années d'étude*

*A mes sœurs A mes frères A mes amis
A tous ceux qui m'ont encouragé pendant
La durée de la réalisation de ce travail*

*A tout le personnel et tous mes collègues
Qui mes soutenu au long de mes
Études, au niveau de l'université IBN*

Khaldoun.

Sommaire

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste d'abréviation.

Introduction générale..... 1

Référence

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. les polymères..... 5

I.1.1.Historique..... 5

I.1.2.Définition 6

I. 1.3.Structure des polymères 6

I. 1.4.Polymères amorphes 6

I. 1.5.Polymères semi-cristallins 7

I.2. les polymères semi- conducteurs 7

I.2.1. Historique 7

I.2.2. Définition d'un polymère conjugué 8

I. 2.3. Propriétés des polymères 9

I.2.3.1. Structure de bande..... 9

I.2.3.2. dopage de polymères..... 9

I.2.3.3. Les porteurs de charge dans les polymères 11

I.2.3.4. Propriétés de conduction..... 12

I.2.4. Les exemples polymères conjugués 13

I.3. l'oxyde de zinc 13

I.3.1 Historique de la recherche sur l'oxyde de zinc (ZnO) 13

I.3.2. Définition 14

I.3.3. Les propriétés de l'oxyde de zinc 15

I.3.4. propriétés structural	16
I.3.4.1. propriétés électrique	18
I.3.4.2. propriétés optique	19
I.3.4.3. propriétés chimique et catalytiques	20
I.4. Matériaux nano composites	21
I.5. Applications des composites à base de ZnO	21
I.5.1. Utilisation de poudres de ZnO	21
I.5.2. Utilisations de ZnO en couches minces	22
I.5.3. Visions de futures applications	23
I.5.4. Cellules photovoltaïques	23
I.5.5. Générateurs piézoélectriques	24
I.5.6. Diodes électroluminescentes	25
I.5.7. Capteurs de gaz	25
I.6. l'activité antibactérienne de composite de polymères conducteurs et composites à base de ZnO	26
I.6.1. Définition de l'activité biologique	26
I.6.1.1. Activité antibactérienne	26
I.6.2. Activité antibactérienne des composites a base zno	27
I.6.3. Activité antibactérienne de polymères conducteurs	27
I.6.3.1 Polythiophène conjugué (pth)	27
I.6.3.2. Activité antibactérienne du thiophène	27
Références bibliographique	29

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1. Introduction	37
II.2. Synthèse du Poly (paraméthoxybenzaldéhyde-Co-thiophène)	37
II.2.1.Produits	37

II.2. Matériels	37
II.2.3. Mode opératoire	37
II.2.4. Schéma de synthèse	38
II. 2.5. Réaction de synthèse.....	39
II.3. Le dopage du PPMBT	39
II.4. Caractérisation	40
II.4.1. Infra rouge à transformé de fourrier (IRTF)	40
II.4.1.1. Principe de la spectrophotométrie infrarouge	40
II.4.1.2. Mode opératoire d'IR	41
II.4.1.3. Résultats et discussions	41
II.4.2. UV visible	43
II.4.2.1. Principe La spectroscopie UV-Visible	43
II.4.2.2. Mode opératoire	44
II.4.2.3. Résultats et discussions	45
II.4.3. Détermination du gap optique du polymère et des composites	45
II.4.3. Caractérisation par Diffraction aux Rayons (DRX)	47
II. 4.3.1. Principe de la DRX	47
II. 4.3.2. Mode opératoire	47
II. 4.3.3. Résultats discussion	47
II.5. Evaluation de l'activité antibactérienne.....	49
II.5.1. Matériels Verreries	49
II.5.2.Mode opératoire	50
II.5.3.Résultats et discussions.....	51
Références Etude expérimentale	52
Conclusion générale	54
Résumé	

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : a) Structure chimique de la bakélite et b) poste de radio bakélite.....	5
Figure I.2: Structure d'un polymère amorphe.....	6
Figure I.3: Structure d'un polymère semi cristallin.	7
Figure I.4: Le premier polymère conjugué conducteur (le PA).	8
Figure I.5 : Exemples de polymères conjugués.....	8
Figure I.6 : Schéma d'un système π conjugué.	9
Figure I.7 : Structure de bandes des polymères conducteurs	9
Figure I.8 : Exemple d'une réaction de dopage positif PT.....	11
Figure I.9: Structure chimique du Poly [(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl) ou PFO.....	13
Figure I.10 : Augmentation du nombre de publication sur l'oxyde de zinc selon la base de données de la littérature SCOPUS.....	14
Figure I.11: L'oxyde de zinc.	15
Figure I.12 :L'oxyde de zinc massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse	15
Figure I.13 : Différentes structures cristallines de ZNO.	16
Figure I.14 : Images MEB des nanoparticules commerciales de ZNO. Les différentes morphologies comprennent des bâtonnets, des tétrapodes à pointes pyramidates et rondes.	20
Figure I.15 : Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils.	24
Figure I.16: Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc.....	24
Fig I.117: Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct.....	25
Figure I.18: Activité biologique des produits naturels.	26

Chapitre II : Etude expérimentale

Figure II.1 : Schéma de synthèse du PPMBT.....	38
Figure II.2 : Etapes de synthèse du PPMBT au laboratoire.	39
Figure II.3 : Réaction de synthèse du poly (p-méthoxy benzaldéhyde/thiophène).	39

Figure II.4 : Dopage du copolymère.	40
Figure II.5 : Spectrophotomètre infra rouge de type Shimadzu 8400.	41
Figure II.6 : Spectre infra rouge du PPMBT.	42
Figure II.7 : Spectres infrarouge du PPMBT et des composites : PPMBT/3% ZnO et PPMBT/7%ZnO.	43
Figure II.8 : Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV/visible.	44
Figure II.9 : Spectrophotomètre UV/Visible de type Shimadzu CORP UV-1650PC.	45
Figure II.10 : Spectre UV/Visible du PPMBT.	45
Figure II.11 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ du PPMBT, PPMBT/ZnO3% et le PPMBT/ZnO7%.	46
Figure II.12 : Diffractogramme du copolymère.	48
Figure II.13 : Diffractogramme du PPMBT, de PPMBT/3%ZnO et du PPMBT/7% ZnO.	48
Figure II.14 : Les étapes de l'étude de l'activité antibactérienne.	50

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau .I.1: Propriétés physico-chimique du ZnO.	15
Tableau I.2 : Principales caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO.	17
Table .I.3: quelques propriétés électriques du ZnO.....	19

Chapitre II : Etude expérimentale

Tableau II.1 : Composites des matériaux.	40
Tableau II.2 : Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du PPMBT.....	42
Tableau II.3 : L'énergie de gap optique du PPMBT, PPMBT/3%ZnO et le PPMBT/7%/ZnO.....	46
Tableau II.4 : Taille des cristallites du PPMBT et des composites.....	49
Tableau II.5 : Le diamètre des zones d'inhibition de nos matériaux sur E. coli et S.Aureus...	50

Liste d'abréviation

- POC :** Polymères organiques conducteurs.
- BV :** la bande de valence.
- BC :** la bande de conduction.
- PPMBT :** polymère para méthoxybenzaldehyde thiophène
- PANI :** La polyaniline.
- DRX :** la diffraction des Rayon X.
- UV :** Ultra-violet.
- IR :** Spectroscopie Infrarouge.
- PTh :** polythiophène
- HOMO :** Highest Occupied Molecular Orbital **orbitale moléculaire occupée** de plus **haute** énergie
- LUMO :** Lowest Unoccupied Molecular Orbital '**orbitale moléculaire vacante** de plus **basse** énergie.

INTRODUCTION

Introduction

Introduction

Les polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par répétition d'unités simple liées entre elles par des liaisons covalentes. Grâce à leurs nombreuses propriétés intéressantes, les polymères présentent de larges applications. Ils sont largement utilisés par exemple dans l'industrie de l'emballage, dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, etc. [1].

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

Les polymères conducteurs intrinsèques ont été découverts dans les années par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [2].

Parmi les polymères organiques conducteurs conjugués les plus utilisés en raison de leurs faible coût de synthèse, de leurs dopage réversible, de leurs bonne stabilité à l'air ainsi que de leurs bonnes propriétés de conduction électronique nous pouvons cités, le polythiophène, ces polymères sont synthèses par réduction des monomères.

Le polymère dérivés du benzaldéhyde et du thiophène ont fait l'objet de plusieurs étude. Il s'est avéré que ses polymères possèdent un caractère semi conducteur qui augmente avec un dopage oxydoréduction [3].

Dans cette voix nous avons a orienté notre travail vers la synthèse d'un copolymère le poly (paraméthoxybenzaldéhyde-Co-thiophène) (PPMBT) par voie chimique, son dopage par l'oxyde de zinc, puis l'étude de ses propriétés structurales et optiques. Ce travail a été ensuite complété par la recherche de l'activité antibactérienne des matériaux.

Ce manuscrit est divisés en deux chapitres:

- Le premier chapitre consiste à une recherche bibliographique couvrant notre sujet.

Introduction

- Dans le deuxième chapitre nous présenterons le matériel et les méthodes utilisées pour la synthèse du polymère, son dopage par l'oxyde de zinc puis les techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux obtenus. Ce chapitre sera clôturé par l'évaluation de l'activité antibactérienne du polymère et des composites.
- Enfin nous terminerons par une conclusion générale.

Introduction

Référence :

[1] : KAMOUCHE, MERIEM, SELG HANANE, Synthèse et Caractérisation de la polyaniline, application à l'élimination des colorants, (2013).

[2] : Mr DAHO BOUABDELLAH, Elaboration d'un nouveau matériau semi-conducteur à base d'un polymère, THESE de DOCTORAT en SCIENCES, Université MUSTAPHA Stambouli Mascara. (2020).

[3] : Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., & Belfedal, A. (2019). Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. Semiconductors, 53(12), 1656-1664.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1 Les polymères

I.1.1 Historique

Les polymères suscitent un grand intérêt dans divers domaines industriels tels que l'aéronautique, l'électronique, l'automobile, le textile, l'optique, etc. [1].

Le terme polymère est utilisé dès l'année 1866 lorsque Berthelot, dans un article publié dans le Bulletin de la Société Chimique de France, affirmait que « le styrolène (le styrène), chauffé à 200° pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». Staudinger, dans les années 20, définit la notion de polymère telle que nous la connaissons aujourd'hui et sera récompensé d'un prix Nobel en 1953 pour ses travaux sur les macromolécules qui sont à la base de la chimie des polymères actuelle. Si le premier polymère artificiel, la nitrocellulose, obtenu par modification chimique de la cellulose naturelle, a vu le jour dès la fin du 19ème siècle, il aura fallu attendre 1907 pour voir apparaître le premier polymère entièrement synthétique : la bakélite (figure I.1). Leo Hendrik Baekeland a mis au point le procédé d'obtention de ce premier thermodurcissable, c'est-à-dire durci de façon permanente après chauffage et moulage [2].

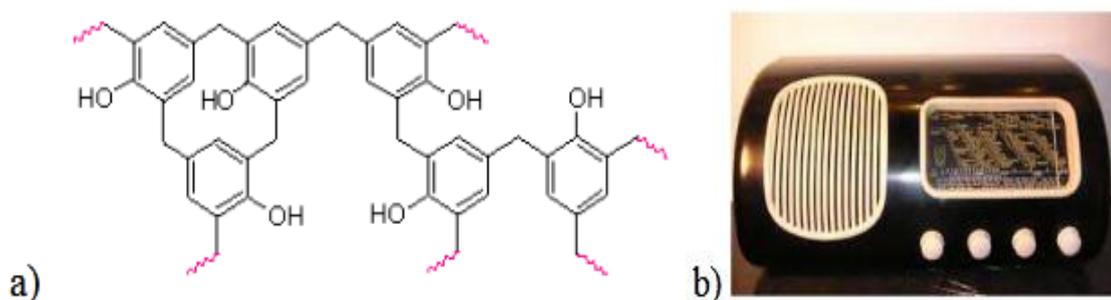


Figure .I.1 : a) Structure chimique de la bakélite et b) poste de radio bakélite

Carothers enfin a confirmé l'existence et la définition des polymères en préparant un certain nombre de polymères synthétiques à partir de 1930, et notamment les polyamides qui sont toujours très utilisés de nos jours.

I.1.2 Définition

Un matériau polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités. Ces macromolécules sont également appelées chaînes macromoléculaires ou chaînes polymères. Les chaînes macromoléculaires ainsi définies ont des dimensions moléculaires (caractérisées par leur masse molaire) très supérieures à celles des molécules simples ; il en résulte, pour le matériau polymère résultant, des propriétés nouvelles utilisables, en particulier, dans le domaine des matériaux structuraux [3].

I.1.3 structure des polymères

Les polymères, qui sont constitués de macromolécules, présentent un agencement plus ou moins régulier de ces molécules ; ils sont, soit amorphes, soit partiellement cristallisés.

I.1.3.1 Polymères amorphes

Les polymères amorphes ont une structure moléculaire disposée aléatoirement (figure I.2); ils n'ont pas de point de fusion précis mais se ramollissent progressivement à mesure que la température augmente. Ces matières changent de viscosité lorsqu'elles sont chauffées, mais ont rarement un flux aussi aisé que les matières semi-cristallines [4]. La transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse T_g (glass transition temperature). Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques [5].

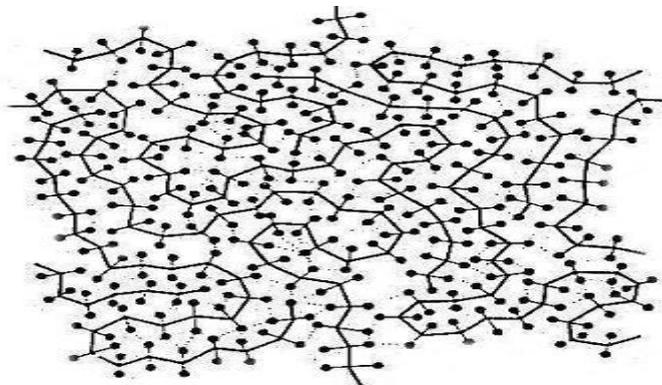


Figure I.2: structure d'un polymère amorphe.

I.1.3.2 Polymères semi-cristallins

Les deux facteurs responsables de l'apparition de zones cristallines dans certains Polymères sont :

- l'existence de conformations stables des chaînes, elles même engendrées par une structure régulière;
- l'existence de chaînes porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes (Liaisons hydrogène) leur permettant de s'organiser dans un encombrement minimal (état énergétique le plus stable).

Les mailles cristallines unitaires ainsi constituées s'assemblent dans des structures de plus grande taille qui peuvent prendre des formes de cristallites ou de sphérolites [6]. Les cristallites sont formées de chaînes repliées en forme d'accordéon; les parties rectilignes des repliements s'ajustent les unes contre les autres en empilements réguliers (figure I.3); les dimensions des cristallites sont de quelques dizaines de nanomètres. Les sphérolites. Sont des Structures à symétrie circulaire issues de l'association de cristallites; leur diamètre peut varier de quelques micromètres à quelques millimètres.

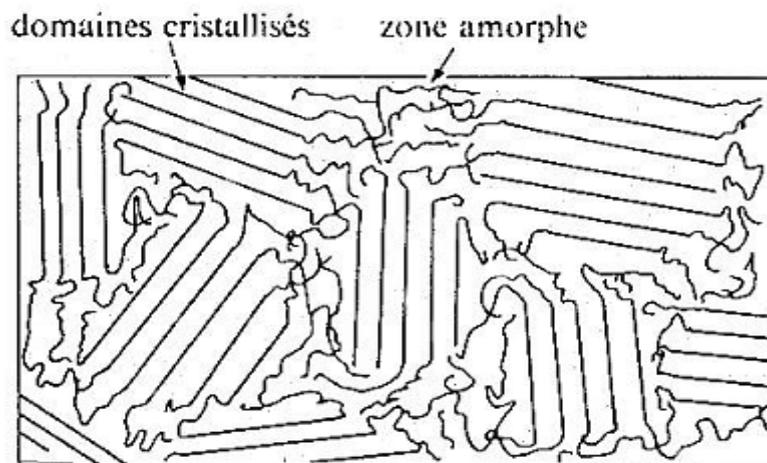


Figure I.3: structure d'un polymère semi cristallin.

I.2. Les polymères semi-conducteurs (conjugués)

I.2.1 Historique

La découverte des polymères conducteurs fut accidentelle. Au début des années 1970 [7-8]. Un thésard du laboratoire d'Hideki Shirakawa, à l'institut de technologie de Tokyo, étudiait la synthèse du poly acétylène à partir d'acétylène. Le poly acétylène a été préparé pour la première fois en 1955 sous la forme d'une poudre noire. L'étudiant de H. Shirakawa, n'a pas obtenu cette poudre noire, mais une pellicule argentée, élastique et brillante comme de

papier aluminium. Pourquoi cette différence ? L'étudiant analysa son mode opératoire et découvrit l'erreur : il avait ajouté 1000 fois trop de catalyseur. Ce qu'il avait fabriqué était bien du poly acétylène, mais d'une espèce différente, il s'agit d'un matériau dopé.

Aujourd'hui, de nombreux dérivés de polymères subissant ce dopage sont préparés et utilisés. En 1987, des chercheurs de la société BASF à Ludwigshafen, ont annoncé que le dopage d'un poly acétylène très pur avait produit un matériau de conductivité quatre fois inférieure à celle du cuivre, à volume équivalent et deux fois supérieure à sa masse équivalente. Le poly acétylène est le prototype du polymère conducteur.

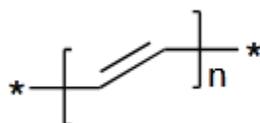


Figure I.4 : Le premier polymère conjugué conducteur (le PA)

Depuis cette découverte, et du fait que la PA est instable à l'air et vis-à-vis de l'oxygène, d'autres polymères conjugués sont préparés et étudiés tels que : le polythiophène (PT), le polyfurrane (PF), le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PP),... (figure I.5)

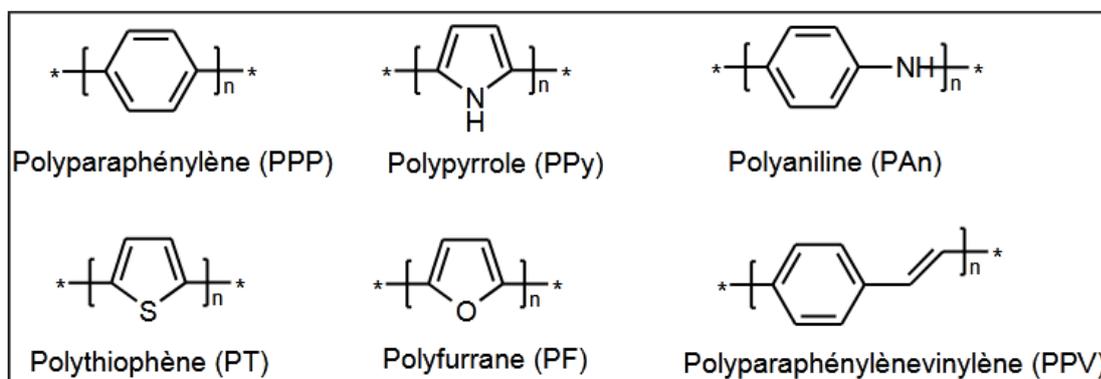
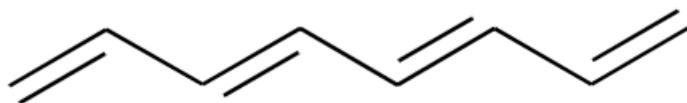


Figure. I.5 : Exemples de polymères conjugués

I.2.2. Définition d'un polymère conjugué

Un polymère conjugué est principalement constitué d'une structure contenant des liaisons simples et doubles alternées, ainsi conjuguées le long de la chaîne polymère cette structure confère aux polymères conjugués des propriétés physiques intéressantes telles que : la photoluminescence, et l'électroluminescence : conduction et photoconductivité si bien que ces propriétés ont influencé la découverte de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique, des super condensateurs, des batteries, des diodes, des cellules solairesetc.

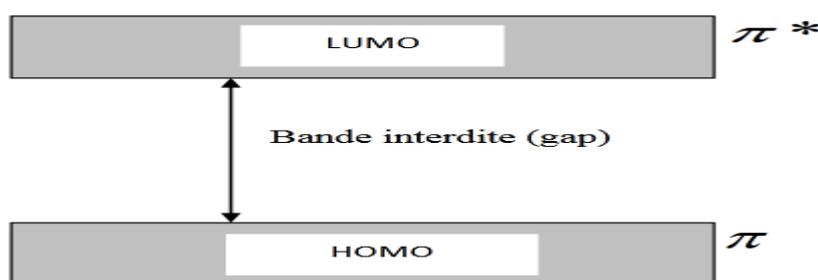
[9].

**Figure I.6 :** Schéma d'un système π conjugué

I.2.3 Propriétés des polymères conjugués

I.2.3. 1 Structure de bande

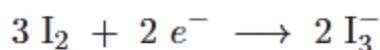
Selon un schéma classique, les orbitales moléculaires de type σ (liantes et anti-liantes) assurent la cohésion du squelette de la molécule tandis que les orbitales de type π assurent le transport d'électrons au sein de la structure. Pour décrire le caractère électronique des semi-conducteurs organiques, un modèle des bandes d'énergie a été proposé par H. Bassler [10] et par Hoffmann et al. [11] particulièrement pour les polymères. Dans ce modèle, les orbitales moléculaires occupées de plus haute énergie (HOMO) de type π sont associées à la bande de valence (BV) et les orbitales moléculaires non occupées de plus basse énergie (LUMO) correspondent à la bande de conduction. L'exemple du polyacétylène permet d'expliquer simplement la formation des bandes HOMO et LUMO au sein des structures polymères [12], [11]. En effet, plus une chaîne carbonée conjuguée sera longue, plus on forme des orbitales jusqu'à atteindre finalement le modèle de bande. La bande interdite entre les deux bandes représente le gap optique du matériau.

**Figure I.7:** Structure de bandes des polymères conducteurs

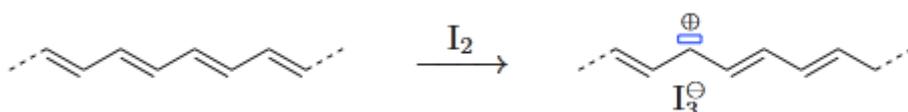
I.2.3. 2 Dopage des polymères

Le dopage des semi-conducteurs organiques est également possible. Il s'agit d'introduire au sein du matériau une certaine quantité de porteurs de charges supplémentaires. La méthode la plus courante est le « dopage rédox », qui consiste à extraire ou à ajouter des

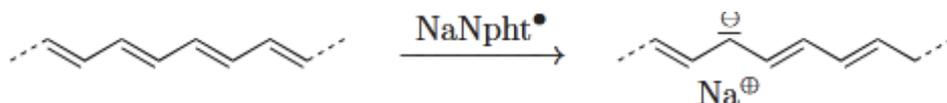
électrons à la molécule ou au polymère via des réactions d'oxydation ou de réduction, la neutralité électronique étant assurée par la présence d'un contre-ion.[13]. Dans l'exemple déjà cité du polyacétylène dopé aux vapeurs d'iode par MacDiarmid, Shirakawa et Heeger[14] selon la réaction suivante :



le polyacétylène est oxydé par perte d'un électron π , formant localement un carbocation dont l'anion triiodure devient le contre-ion selon la réaction suivante :



Cette réaction permet d'ôter des électrons de la bande de valence du polymère, ce qui revient à y injecter des trous ; il s'agit donc d'un dopage de type p. Inversement, on peut procéder à un dopage de type n, en utilisant par exemple du naphthaléniure de sodium comme réducteur ; l'électron non-apparié de l'anion radicalaire naphthaléniure ($\text{Npht}^{\bullet-}$) sera transféré dans une orbitale anti-liante π^* de la chaîne macromoléculaire, formant localement un carbanion dont le cation Na^+ sera le contre-ion [15] :



Le principal inconvénient du dopage rédox est qu'il nécessite une quantité d'agent dopant beaucoup plus importante que dans le cas du dopage d'un matériau inorganique, pouvant s'élever jusqu'à 30 % molaires [16] (soit près d'un contre-ion toutes les unités monomères dans le cas d'un polymère semi-conducteur). La nature chimique du matériau est donc profondément modifiée, puisqu'on transforme une molécule ou une macromolécule en un sel organique, ce qui peut altérer de façon significative les autres propriétés physico-chimiques du matériau (solubilité, propriétés mécaniques, etc). En outre, les semi-conducteurs organiques dopés souffrent fréquemment de problèmes de stabilité : la diffusion de l'agent dopant provoque en effet des réactions d'oxydo-réduction incontrôlées qui peuvent endommager le dispositif si électrodes métalliques [13].

D'autres techniques de dopage des semi-conducteurs organiques existent, mais demeurent encore marginales, comme par exemple l'utilisation de réactions acido-basiques,

particulièrement adaptée au cas de la polyaniline [17]. L'implantation directe d'espèces ioniques capables de migrer dans la matrice organique sous l'effet d'un champ électrique a également été testée, mais a pour l'instant donné peu de résultats.[18]

De fait, le dopage des semi-conducteurs organiques demeure aujourd'hui largement moins répandu que celui des semi-conducteurs inorganiques ; répandu dans certains secteurs comme les OLED ou la thermoélectricité, il demeure marginal dans ceux des OFET ou des cellules photovoltaïques (dans ces deux cas, les charges sont générées in situ, respectivement lors de l'application d'un potentiel sur la grille du transistor et lors de l'absorption de photons par le matériau photoactif) bien qu'il y soit parfois utilisé pour augmenter artificiellement les mobilités de charge [19]. Il est cependant possible que certaines impuretés se comportent comme des dopants, notamment les éventuels résidus de catalyseurs métalliques utilisés lors de la synthèse. En outre, même sans provoquer l'apparition de charges formelles, elles sont susceptibles, par leurs interactions, de perturber la structure électronique du matériau. Il est donc particulièrement important de maîtriser à fond la synthèse et la purification des molécules et polymères semi-conducteurs, afin de ne pas fausser les propriétés de ces matériaux par un dopage involontaire.

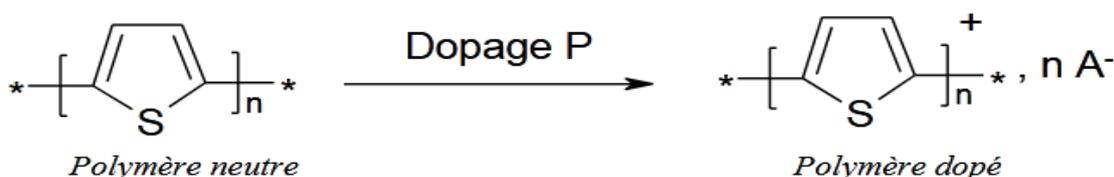


Figure I.8: Exemple d'une réaction de dopage positif PT

2.3. 3. Les porteurs de charge dans les polymères

Lors du processus de dopage, l'introduction de charges modifie légèrement la position des atomes. Cette modification forme «des îlots de charges électriques» appelés solitons, polarons ou bipolarons. «Ces îlots» se forment près des ions dopants, et leur taille augmente avec la concentration en dopants. Les quasi-particules ainsi formées peuvent en général se classer en deux types :

-Soliton chargé dans les polymères à état fondamental dégénéré.

Polarons/ bipolarons dans les polymères à état fondamental non dégénéré.

Soliton :

Cette quasi-particule dite « Soliton » apparaît lors du dopage des systèmes à état fondamental dégénéré (trans-polyacétylène par exemple). Le soliton se présente comme un

défaut séparant deux parties de la chaîne présentant une phase inverse de l'alternance des doubles et simples liaisons. Le soliton chargé possède une charge $\pm e$ mais un spin nul ($S=0$).

La présence d'un soliton conduit à l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. A fort taux de dopage, en générale, les solitons peuvent former, généralement, une bande de solitons. Dans ces systèmes, les solitons chargés assurent le transport électrique. L'augmentation du taux de dopage induit un accroissement du nombre des solitons qui ne s'associent pas.

Polaron/Bipolaron

Les polarons et les bipolarons sont les excitations élémentaires produites par le dopage afin d'introduire les espèces de charge [20,21].

- Le Polaron est une charge positive ou négative unique associée à une déformation locale de la chaîne polymérique. Il est localisé sur un nombre fini de cycles et il est à la fois un porteur de charge ($\pm e$) et un porteur de spin ($1/2$).
- Le bipolaron est une quasi-particule dans lequel les deux charges sont accommodées dans la même déformation locale de la chaîne. Le bipolaron porte une charge $\pm 2e$ mais il possède un spin nul ($S=0$).

Par exemple dans le cas du PF [22-23], l'ionisation du dopant (A^-) engendre une structure quinoïdale. Pour des faibles taux de dopage, des niveaux polaroniques sont localisés dans la bande interdite [24]. Pour des taux élevés de dopage, on assiste à la formation des bandes énergétiques, appelés bandes bipolaroniques. Les bipolarons qui assurent la conductivité dans le polymère organique sont non détectable par la résonance paramagnétique électronique RPE.

2. 3.4 Propriétés de conduction

Le comportement de la conductivité dans les polymères conjugués est intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur. Dans un métal le nombre de porteurs de charge reste constant et sa conductivité croit lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue parce que les porteurs doivent être excités thermiquement pour "sauter" le gap et entrer dans la bande de conduction. Dans les polymères conjugués, le nombre de porteurs de charge est constant avec la température mais la conductivité diminue généralement avec celle-ci mais de manière moins importante que dans

les semi-conducteurs. La conductivité dépend de la mobilité et du nombre de porteurs de charge dans le matériau organiques [25].

I.2.4 Les exemples polymères conjugués

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. Dans la famille des polymères conjugués, on distingue trois familles principales (voir figure I.9) :

- Les poly (p-phenylenevinylene)(PPV) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- Le polythiophène (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétéro cycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly (3-hexylthiophene) (P3HT) et le poly(α -sexithiophene).
- Les polyfluorènes parmi lesquels le poly [2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.

Le Poly [(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ou PFO (Fig.-8), est un exemple polymère semi-conducteur; il présente beaucoup d'intérêt pour la fabrication des OLED du fait de sa stabilité, son émission dans le bleu, la faible tension de I.3. Fonctionnement et un bon rendement des composants [26]

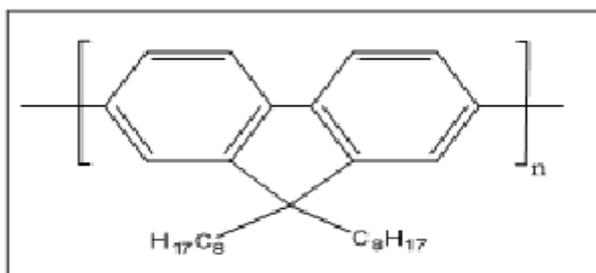


Figure I-9 : Structure chimique du Poly [(9,9-dioctylfluoren-2,7-diyl)] ou PFO

I.3. L'oxyde de zinc

I.3.1 Historique de la recherche sur l'oxyde de zinc (ZnO)

Le zinc n'est pas « un nouveau semi-conducteur ».il a une longue histoire d'études de ses techniques de croissance et caractérisation de ses propriétés matérielles, a déjà été étudiée en 1912.avec le début de l'âge des semi-conducteurs après l'invention du transistor, paramètres

de maille de ZnO est connu depuis 1935, alors que les valeurs détaillées des paramètres optique étaient disponibles dans milieu des années 50.

Des recherches systématiques sur le ZNO en tant que semi-conducteur composé ont été réalisées dans 1960 [27].

I.3.2 Définition

Oxyde de zinc est un composé binaire qui est un important semi-conducteur, il pousse actuellement dans la structure cristallin hexagonale de la wurtzite. il possède une grande énergie de liaison d'excitation libre de 60 MeV, à température ambiante et une large bande interdite direct allant entre 3 et 3,7 eV selon sa méthode de synthèse. L'oxyde de zinc a reçu une attention considérable depuis longtemps en raison de ses nombreuses applications attrayantes tel que dans les dispositifs [28] photovoltaïques [29-30], les capteurs de gaz [31-32], la catalyse optique [33] et les cellules solaires [34-35], en raison de sa large bande interdite direct. Ce composé est également intéressant pour la production de la lumière bleue et UV émetteurs utilisés dans les dispositifs optoélectronique, tels que les UV [36].

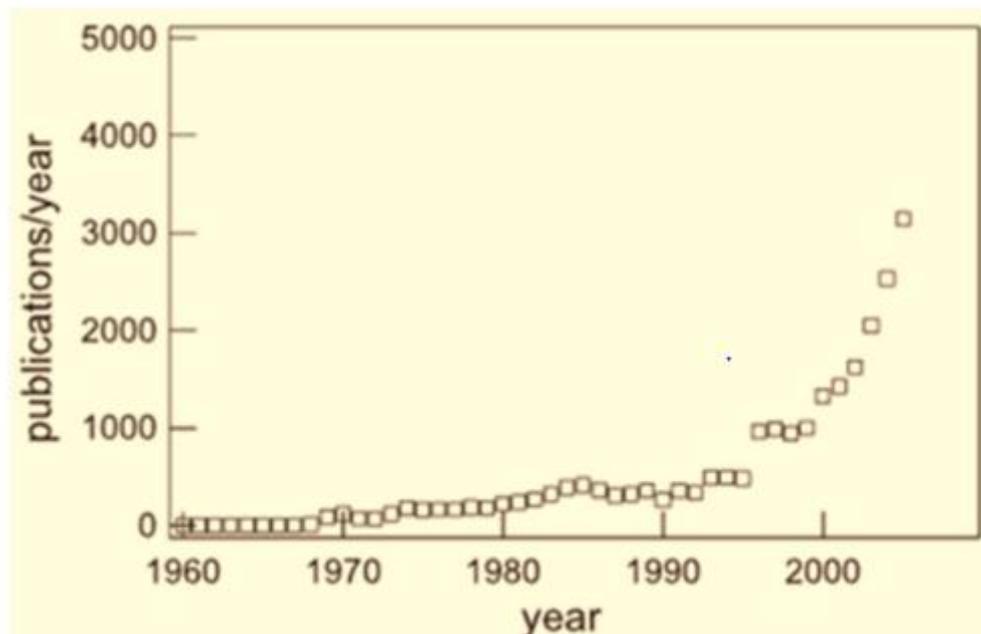


Figure I.10: augmentation du nombre de publication sur l'oxyde de zinc selon la base de données de la littérature SCOPUS [37].

Actuellement, la recherche sur le ZnO en tant que matériau semi-conducteur connaît une renaissance après des travaux intensifs périodes de recherche dans les années 1950 et

1970. même si des films minces de bonne qualité (par dépôt en phase vapeur) ont été préparés en 1970, ce n'est que récemment que le ZnO attire de plus en plus attention.

Depuis environ 1990, une augmentation du nombre de publications sur le ZnO s'est produite (figure I.10) et des revues plus récentes sur le ZnO ont été publiées [38,39,37].

I.3.3. Les propriétés de l'oxyde de zinc.



Figure I.11: L'oxyde de zinc [40].

L'oxyde de zinc est un oxyde métallique qui se présente sous forme de poudre blanche. Ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau I.

Tableau .I.1 : Propriétés physico-chimiques du ZnO [41].

Densité	5.61 kg/dm ³
Point de fusion	1975 °C
Enthalpie de formation	83.17 k cal/mole
Solubilité dans H ₂ O à 29 °C	0.00016 g/100 ml

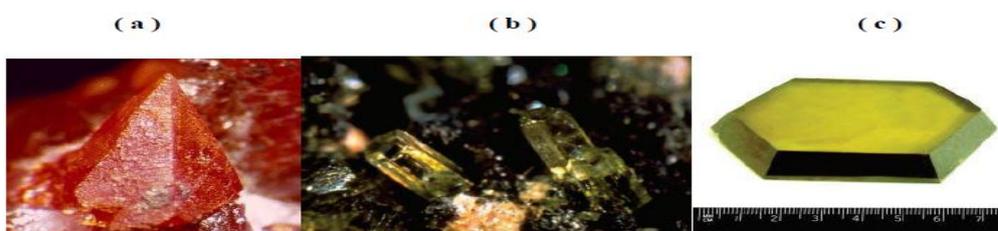


Figure 1.12 : L'oxyde de zinc massif sous forme naturelle (a, b) et provenant de synthèse Hydrothermale (c) [42]

I.3.4 Propriétés structurales

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur qui cristallise dans la structure wurtzite, blende ou encore NaCl (figure I.13).

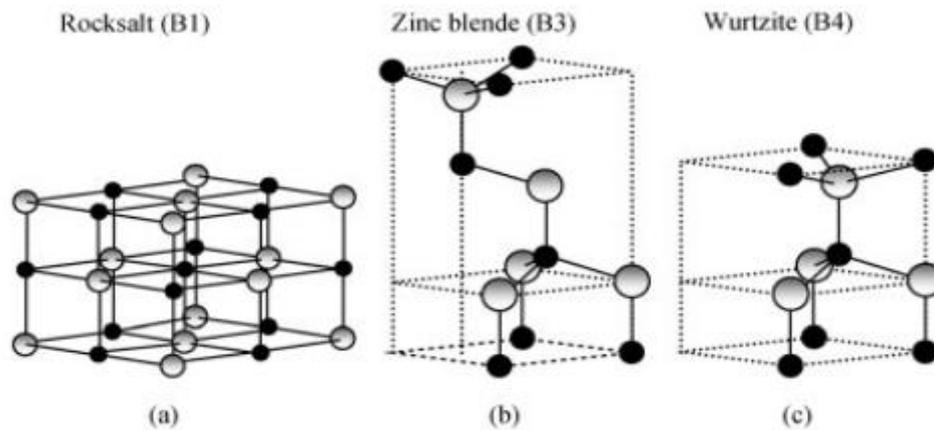


Figure I.13 : Différentes structures cristallines de ZnO [43].

A température ambiante, la structure thermodynamiquement stable est la structure wurtzite. La structure blende peut être obtenue dans des couches [44] ou lors de synthèses réalisées à très haute pression. La structure NaCl, quant à elle, ne sera obtenue que sous haute pression.

La structure wurtzite appartient au groupe d'espace $P6_3mc (C_{6v}^4)$. Les ions O^{2-} forment une maille hexagonale compacte dans laquelle la moitié des sites tétraédriques est occupée par les cations Zn^{2+} . Cette structure permet des liaisons sp^3 de symétrie tétraédrique caractéristiques des liaisons covalentes des semi-conducteurs. Pourtant cet oxyde présente un léger caractère ionique [43]. Le tableau suivant présente les principales caractéristiques de cette structure. Les paramètres de maille sont donnés à titre indicatif. Ils dépendent en effet du procédé de synthèse utilisé.

Tableau II. 2: Principales caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO. [45], [46], [47]

Réseau	Hexagonale Wurtzite		
Paramètres de maille	$a = 3,250 \text{ \AA}$ $c/a = 1,602$ $c = 5,206 \text{ \AA}$		
Distance entre O_{2-} et Zn^{2+} , (les plus proches voisins)	Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$		
Rayon ionique pour Une coordination Tétraédrique	Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$	$O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$
	Liaison ionique	$zn_{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $Zn_{2+} : 0,70 \text{ \AA}$ $Zn_{2+} : 0,78 \text{ \AA}$ $Zn_{2+} : 0,60 \text{ \AA}$	$O_{2-} = 1,38 \text{ \AA}$ $O_{2-} : 1,32 \text{ \AA}$ (Pauling) [45] $O_{2-} : 1,24$ (Goldsmith) [46] $O_{2-} : 1,38 \text{ \AA}$ (Shannon) [47]
Rayon cristallin pour Une coordination tétraédrique	$Zn_{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O_{2-} = 1,24 \text{ \AA}$		

I.3.4.1 Propriétés électriques du ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur **II-VI** avec une large bande interdite direct de 3,3 eV à la pièce température généralement, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type-n. Le tableau I. présente quelques propriétés électriques des couches minces de ZnO telles que la résistivité électrique, le porteur de charge la concentration et la mobilité sont déterminées par des mesures d'effet hall. L'électrique la résistivité (ρ) d'un film mince de type n dépend de la densité électronique (n) dans la bande de conduction et leur mobilité (μ)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu_n$$

Conductivité n : la densité d'électrons μ_n : mobilité électronique

Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstitiels de zinc et lacunes d'oxygène ainsi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [48]. L'hydrogène interstitiel est également un défaut de donneur peu profond qui peut être responsable de la présence d'électrons libres [49].

Il est important de mentionner que la résistivité électrique de l'oxyde de zinc dépend de la méthode de dépôt et des conditions de préparation, notamment du traitement thermique. Le type n le ZnO s'obtient facilement en substituant des atomes de zinc par des éléments du groupe (Al, Ga, In et B) et du groupe (Si, Ge, et Zr) ou en remplaçant les atomes d'oxygène par un élément du groupe (F, Cl), pour le dopage ZnO de type n avec des éléments du groupe (Li, Na et K) mais il faut noter que le type p est difficile à obtenir par rapport au type n [50-51].

Le ZnO est un semi-conducteur du groupe II-VI. Les configurations électroniques de l'oxygène et les atomes de zinc sont les suivantes [52-53] :

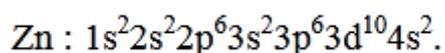
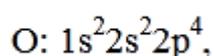


Table .I .3 : quelques propriétés électriques du ZnO.

Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de ka bande à 4.2K	3.4 Ev
Largeur de ka bande à300K	3.34 ± 0.02 (eV)
Type de conductivité	n et p
Mobilité maximale des électrons	$200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
Masse effective des électrons	$0.28m_0$
Masse effectives des trous	$0.60m_0$
Densité d'états dans BC	$3.71 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans BV	$1.16 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Vitesse thermique des électrons	$2.2 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Vitesse thermiques des trous	$1.510^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Résistivité maximale	$10^6 \Omega \cdot \text{cm}$
Résistivité minimale	$10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

I.3.4.2 Propriétés optiques du ZnO

Une autre propriété importante est l'énergie de la bande interdite optique (E_g). Le ZnO est un semi-conducteur à bande interdite avec un E_g de 3,2 eV à température ambiante. L'énergie de bande interdite du ZnO et du d'oxyde de titane (TiO_2), ce dernier photocatalyseur bien connu et largement utilisé, est fondamentalement la même (3,2eV). Cependant, les bandes de valence et de conduction présentent des différences de potentiel électrique : dont les valeurs rapportées sont comprises entre -0,4 et 2,75 eV vs NHE et -0,1 à 3,1 eV vsNHE, respectivement pour ZNO et TIO2 (LI, B et al, 2011 ; xiong et al, 2010) [54]. Ainsi, du fait de la position de la bande de valence du ZnO, les trous photogénérés ont un pouvoir oxydant suffisamment fort pour décomposer la plupart des composés organiques.

D'autres propriétés piézoélectriques sont largement étudiées par (wang.z. et al 2004), ou il est suggéré que le ZnO pourrait être le prochain nanomatériau le plus important après les nanotubes de carbone [55].

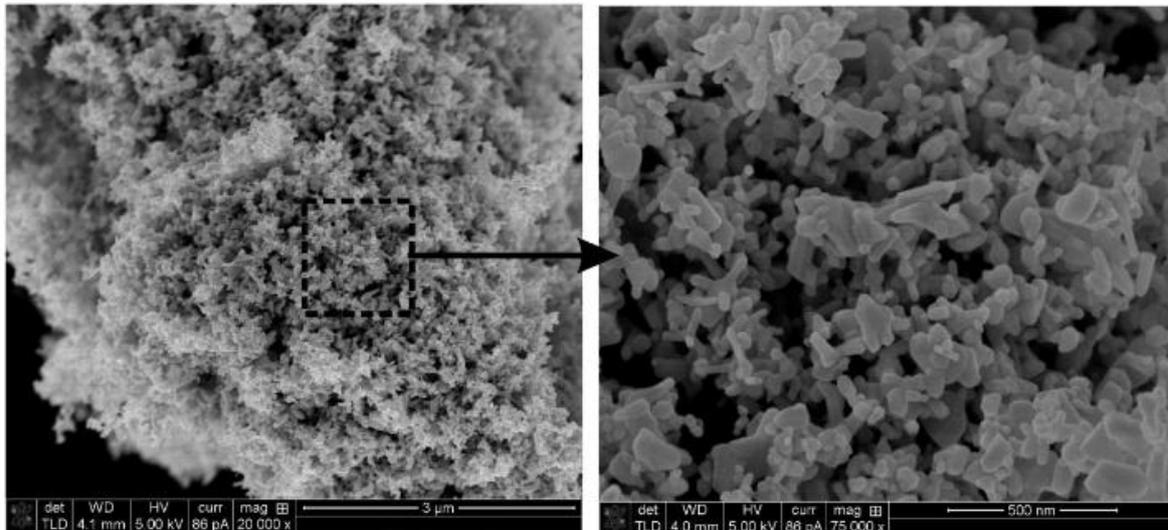


Figure I.14 : Images MEB des nanoparticules commerciales de ZnO. Les différentes morphologies comprennent des bâtonnets, des tétrapodes à pointes pyramidales et rondes.

I.3.4.3 propriétés chimique et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [56]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [57]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [58], ou encore

L'oxydation des phénols [57]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [59]. Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [60].

I.4 Matériaux nano composites

Un composite est un matériau qui est constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposites, un système hétéro phase qui est composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nano composites couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "méso composite" soit plus approprié.

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des nanoparticules. En effet, l'incorporation de nanoparticules au sein de matériaux polymères permet de modifier profondément leurs propriétés entre autres les propriétés optiques, mécaniques [61,62,63], thermiques [64,65], électriques [66,67,68] ou magnétiques [69,70], et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

I.5 Application des composites d'oxydes de zinc

Le ZnO est actuellement utilisé de plusieurs 100.000 tonnes par an. Par la suite, nous présentons quelques-unes des applications actuelles et émergentes [71]. L'oxyde de zinc est utilisé en poudre ou en couche mince [72], dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses [73].

I.5.1 Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de Vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc [74]. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons Ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements [75]. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en

tension [76]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [77].

I.5.2 Utilisations de ZnO en couches minces

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits. Nantou et al. Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles.

D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen et al. Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques. Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité [78].

I.5.3 Visions de futures applications

La réalisation pratique de futures applications est actuellement moins apparente, car il implique en partie de graves problèmes non résolus, par exemple un dopage de type *p* élevé, stable et reproductible, ou parce que le concept sous-jacent l'application elle-même est encore très spéculatif comme dans la spintronique [79].

Une force motrice majeure de la recherche sur l'oxyde de zinc comme un matériau semi-conducteur est son utilisation future comme un semi-conducteurs de large bande pour les dispositifs émettant de la lumière et de l'électronique de haute température ou transparentes [80].

L'oxyde de zinc, est en effet un matériau très prometteur pour les applications en optoélectronique dans le domaine UV, notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED). Cependant, le développement de ces applications est entravé par la difficulté de doper le matériau de type *p*. L'impureté permettant d'obtenir une conductivité électrique associée à des porteurs de charges positifs (trous), et donc la réalisation de jonctions *p-n* à base de ZNO, n'a pas encore été réellement identifiée, malgré de nombreux travaux présents dans la littérature groupés dans plusieurs articles de revues [81].

I.5.4 Cellules photovoltaïques

L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires nanostructures (figure I.15). En effet, certain auteur a montré que l'utilisation de l'oxyde de zinc sous certaines conditions peut améliorer la performance de la cellule photovoltaïque. Doyoung et al [82] ont démontré que la lumière a une meilleure diffusion avec une surface plus rugueuse, composée des nanofils de ZnO.

Cette dernière augmente le trajet du photon et l'utilisation des nanofils de ZnO a permis aussi l'intégration de colorant dans les cellules solaires. L'incorporation de colorant dans les cellules solaires conduit à l'élargissement du spectre d'absorption du rayonnement solaire entraînant ainsi l'augmentation du rendement.

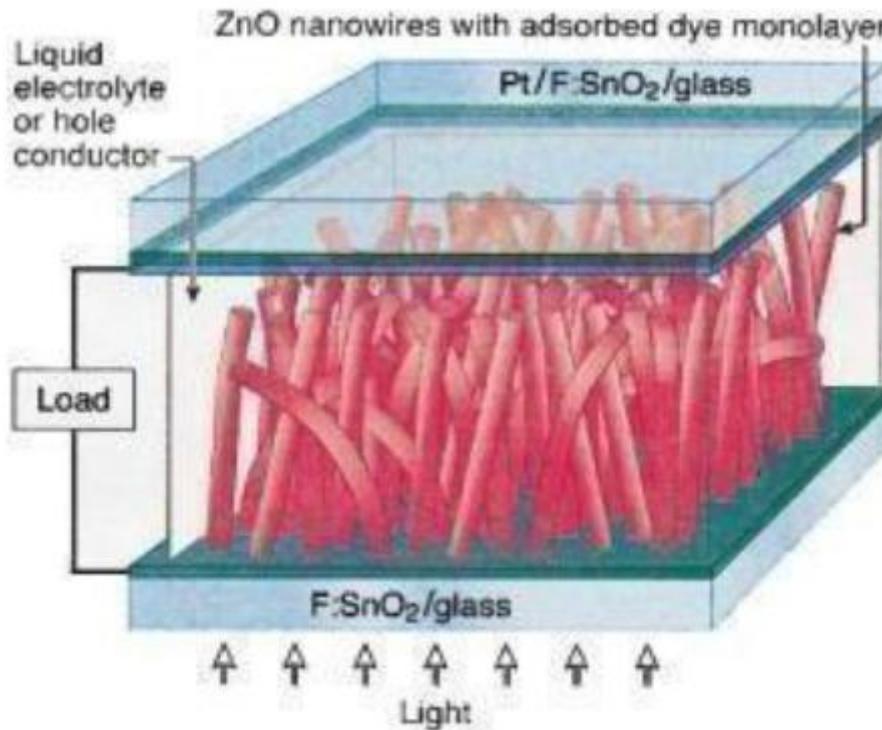


Figure I.15. Schéma d'une cellule solaire sensibilisée au colorant à base de nanofils [83].

I.5.5 Générateurs piézoélectriques

Le nano-générateur flexible de ZnO est susceptible de capter l'énergie provenant de la respiration humaine. Ce dispositif a pu générer environ 0,6 V et 0,5 μA pour un faible débit d'air de 2 m/S, et atteint environ 1,3V et 0,8 μA pour un débit de 5 m/s de flux d'air.

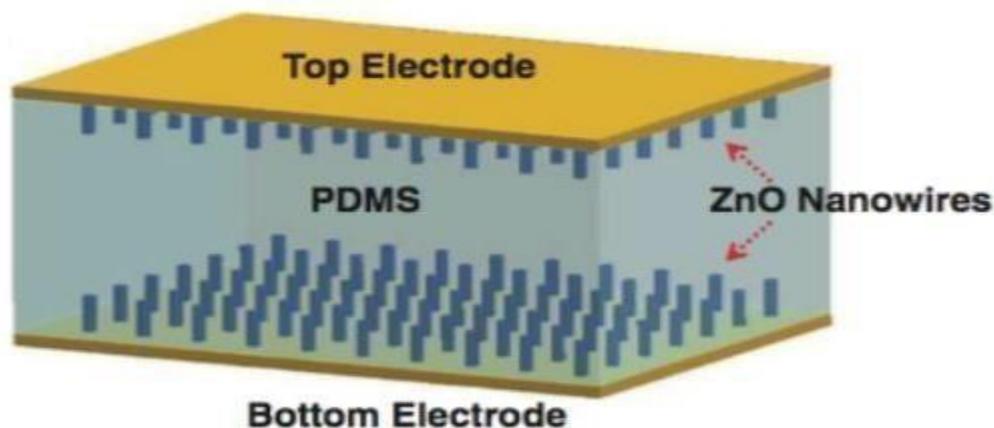


Figure I.16. Schéma d'un nano-générateur à base d'oxyde de zinc [84].

I.5.6 Diodes électroluminescentes

Depuis l'obtention expérimentale de l'émission laser de ZnO dans le domaine UV à la température ambiante, d'importants travaux de recherche sont menés actuellement, pour résoudre le problème du dopage *p* du ZnO, indispensable pour la réalisation des jonctions PN à partir desquelles seront développés des lasers et des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV [85].

I.5.7. Capteurs de gaz

Les préoccupations actuelles de protection de l'environnement se focalisent sur de nouvelles recommandations environnementales de sécurité et la qualité de l'air dans l'industrie. Avec le développement de l'industrie, les capteurs de gaz font l'objet de travaux de recherche depuis les années 2000 comme le montre la (fig. I.17) [86].

Les oxydes métalliques tels que SnO₂, In₂O₃ ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap, dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique, alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse [87]. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques référence bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote [88] ou du monoxyde de carbone [89].

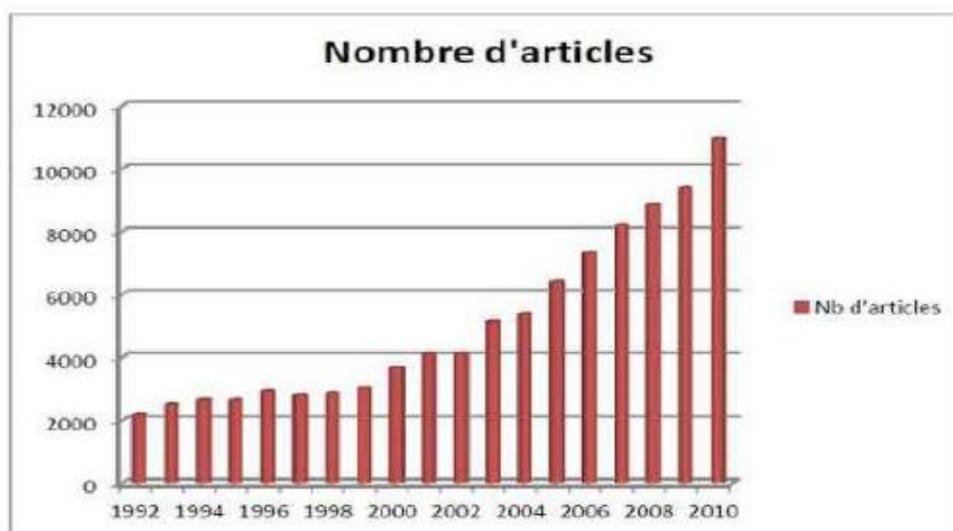


Fig. I.17 : Nombre d'articles sur la base de recherche Science Direct [86].

I.6. Activité antibactérienne de polymère conducteurs et composites à base de zno

I.6.1 Définition de l'activité biologique

En pharmacologie, l'activité biologique décrit les effets bénéfiques ou indésirables d'une substance sur les métabolismes vivants [90].

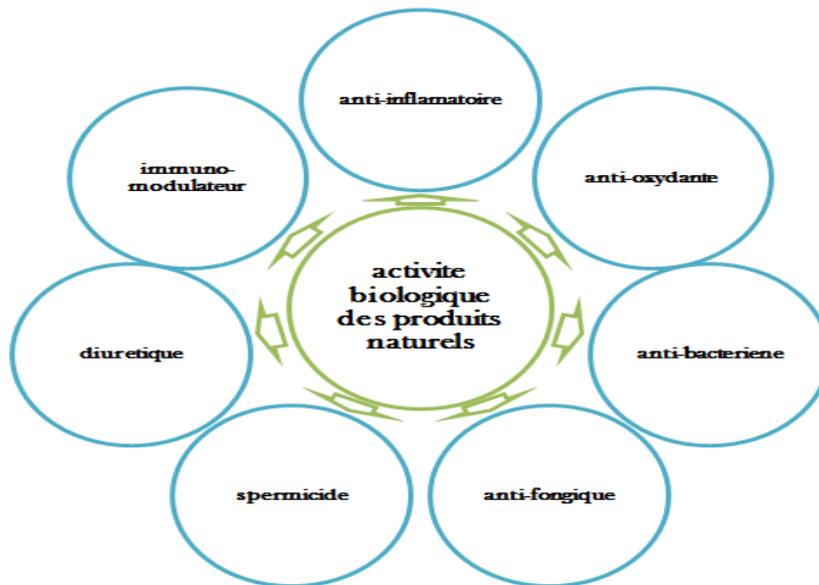


Figure I.18: activité biologique des produits naturels.

I.6.1.1 Activité antibactérienne

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

La recherche s'est beaucoup intéressée aux produits naturels qui présentent cette activité pendant les dernières années, en effet ces derniers semblent présenter une meilleure comptabilité et moins d'effets indésirables que les substances synthétiques.

Aussi dans une optique de valorisation des matières naturelles, ces dernières semblent être plus respectueuses de l'environnement [90].

I.6.2 Activité antibactérienne des composites a base ZnO

Le développement de souches résistantes aux antibiotiques est devenu un problème mondial sérieux aujourd'hui. L'une des approches prometteuses pour vaincre la résistance bactérienne aux antibiotiques est l'utilisation de nanoparticules métallique [91]. Récemment, les agents antimicrobiens inorganiques sont utilisés pour le contrôle des organismes dans divers domaines [92]. En ramenant la taille du matériau en vrac des oxyde métalliques inorganiques à non, cela modifie leur activité et améliore les propriétés physiques, chimiques et biologiques [93]. Il a été illustré que des nanoparticules d'oxyde métallique hautement réactives présente une action biocide frappante contre les bactéries gram positives et gram négatives [94]. Sawai [95] a projeté que la production de peroxyde d'hydrogène serait un facteur principal de la fonction antibactérienne, tandis que Stoimenoy [94] a élucidé que la liaison des nanoparticules de ZnO sur la surface bactérienne due aux forces électrostatiques pourrait être le mécanisme qui modifie les propriétés de la membrane cellulaire, c'est-à-dire principalement la perméabilité qui facilite la pénétration des particules à l'intérieur du micro-organisme, entraînant des dommages à l'ADN cellulaire [96]. La génération d'espèce réactives de l'oxygène (ROS) par photo catalyse pourrait être responsable de la fonction biologique des nanoparticules d'oxyde de zinc et d'oxyde de titane [97].

L'activité biologique des nanoparticules d'oxyde de zinc dépend principalement de sa taille, de sa surface et de la concentration de la nanoparticule. L'activité antibactérienne des nanoparticules d'oxyde de zinc ainsi que des antibiotiques a été étudiée contre les bactéries gram positives (*Bacillus Subtilis*) et gram négatives (*E. colie*) en utilisant le méthode de diffusion sur disque par Ravichandrika et al [98]. Les résultats ont indiqué que les nanoparticules d'oxyde de zinc renforcent l'activité bactéricide de macrolides, des tétras cyclines et de beta-lactamines et des résultats similaires ont été observés par Manyasree et Kirnamayi [99].

I.6.2 Activité antibactérienne de polymères conducteurs

I.6.2.1 Polythiophène conjugué (pth)

I.6.2.2 Activité antibactérienne des thiophènes

Il a été prouvé que certains dérivés du thiophène, tels que la céphalothine, possèdent des propriétés antibactérienne/antifongiques satisfaisantes contre les bactéries pathogènes. Comme agents antifongique. Certaines expériences de synthèse de nouveaux substituts de thiophène ont été faites en utilisant la réaction de GEWALD pour déterminer leur activité

antimicrobienne .les différents dérivés du composé antimicrobienne [100]. Les différents dérivés du composé parent I ont été obtenus en appliquant divers aldéhydes acryliques pour obtenir un groupe de bases de schiff (IIa- k), telles que R=OH, Cl, CH₃, OCH₃, NO₂, etc.

Les effets antimicrobiens (antibactériens et antifongiques) des composés nouvellement synthétisés ont été validées en utilisant des données spectrales et criblées en utilisant la méthode de diffusion sur disque. la suivi des réactions a été effectué en utilisant la chromatographie en couche sur des plaques pré-enduite (SDfin chem.Ltd.) avec divers dispositifs de solvant, en utilisant la CCM, la purification du composé a été spécifiée et des vapeurs d'iode ont été utilisées comme agent de visualisation .la structure composée a été évaluée en utilisant I.R., les masse et la RMN. le comportement antimicrobien était mesurée en utilisant la méthode de diffusion sur gélose à une concentration de 50mg/0,1 ml ou le DMSO a été utilisé comme solvant [101].

Les chercheurs ont affirmé que les types de retrait d'électrons et le processus de le don d'électrons étaient les deux principales raisons de l'activité antibactérienne élevée .une part à partir de la, il avait également été prouvé que le phényl aldéhydique pouvait également été prouvé que le phényl aldéhydique pouvait être considéré comme un anneau pour des effets antibactériens IId avec substitution 2-nitro et IIf avec substitution 2-chloro ont été déterminés comme les composés les plus puissants avec des performances acceptables. Autre composés avaient démontré des effets modérés contre les micro-organismes en comparaison avec leur colonne de contrôle. En termes de performances antifongiques, les composés testés de performances antifongique, les composés testés a démontré un effet modéré lorsqu'il est exposé à aspergillus niger.au contraire, le performance antifongique des composés susmentionnés contre candida albicans a été inacceptable [102-103].

Référence :

- [1]: Mr. BENSALD Mohamed, Ouassini, Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire, 123 (1): (2015).
- [2]: Mr. Réda AGNAOU, Polymères supramoléculaires semi-cristallins à base de Polyamides et PMMA, 250 (7,8) : (2014).
- [3]: Michel Fontanille, Yves Gnanou, Jean-Luc Six, Chimie physico-chimie des polymères, 22(4) .
- [4]: S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, Materials Research Bulletin 28 (12): 1303-1310 (1993).
- [5] : G. Teyssedre, C. Lacabanne, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM 3 274.
- [6] : M. Fontanille, Y. Gnanou, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites A 3042.
- [7]: Synthetic metals: A novel role for organic polymers: Alan G. MacDiarmid: Current Applied Physics 1 (2001) 269-279.
- [8]: Alan J. Heeger: Current Applied Physics 1 (2001) 247-267.
- [9]: Hari Nalw, Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices: V 10
- [10]: H. Bässler, « Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation! Study », *Phys. Status Solidi B*, vol. 175, no 1, p. 15-56, 1993.
- [11]: R. Hoffmann, C. Janiak, et C. Kollmar, « A chemical approach to the orbitals of Organic polymers! », *Macromolecules*, vol. 24, no 13, p. 3725-3746, 1991.
- [12] : M. Kielar, « Photodétecteurs organiques \: conception, Caractérisation Et étude des Mécanismes de défaillance », Université de Bordeaux, Bordeaux, 2016.
- [13] Kenneth S. SCHWEIZER, « Order-disorder transitions of π -conjugated polymers in condensed phase, I; General theory », *the journal of Chemical physics*, 1986, 85(2), p. 1156-1175 ; « Order-disorder transitions of π -conjugated polymers in condensed phases, II: Model calculations », *The journal of Chemical physics*, 1986, 85(2), p. 1176-1183.

- [14]: Toshiyuki OHSAWA, Keiichi KANETO & Katsumi YOSHINO, « Electrical and optical properties of electro-chemically prepared polyfurn », *Japanese Journal of Applied Physics*, 1984, 23(9), p.663-665.
- [15]: Alan J. HEEGER, « Semiconducting polymer : the Third Generation », *Chemical Society Reviews*, 2010, 39(7), p.235-2371.
- [16]: Jianguo MEI & Zhenan BAO, « Side chain engineering in solution-processable conjugated polymers », *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1), p.604-615.
- [17]: Thomas BURA, J. Terence Blaskovics & Mario LECLERC, « Direct (hetero)arylation polymerization : Trends and perspectives », *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138, P.10056-10071.
- [18]: Thomas BURA, Sergio BEAUPRE, Maroc-André LEGARE, Jesse QUINN, Etienne ROCHETIE, J. Terence BLAS-KOVRRS, Frédéric-Georges FONTAINE, Agnieszka PRON, Li YUNING & Mario LECLERC, « Direct heteroarylation polymerization : Guidelines for defect-free conjugated polymers », *Chemical Science*, 2017, 8(5), p.3913-3925
- [19]: Elena ZABOROVA, Patricia CHAVEZ, Rony BECHARA, Patrick LEVEQUE, Thomas HEISER, Stéphane MERY & Nicolas LECLERC, « Thiazole as a weak electron-donor unit to lower the frontier orbital energy levels of donor-acceptor alternating conjugated materials », *Chemical Communications*, 2013, 49(85), p. 9938-99
- [20] B. Zaidi, S. Ayachi, A. Mabrouk, P. Molinie and K. Alimi: *Polymer degradation and stability* 79 (2003) 183-192.
- [21]: K. Mizoguchi, M. Honda, N. Kachi, F. Shimizu, H. Sakamoto and K. Kume: *Solid State Communications*, Vol.96, No.6 (1995). pp.333-337.
- [22]: G.M.e Silva: *Synthetic Metals*. 119. (2001)225-226.
- [23]: H. Neugebauer, A. Cravino, S. Luzzati, M. Catellani, A. Petr, L. Dunsch, N.S. Sariciftci: *Synthetic Metals* 139. (2003)747-750.
- [24]: *Infra-Red signatures of positive and negative charge carriers in conjugated polymers with low band gap*: H. Neugebauer (2004).
- [25] : H. Sadki, M. N. Bennani & M. Bouachrine, *Les polymères conjugués : Matériaux de futur. Propriétés et applications* : (2016)
- [26]: P.A. Lane, "Polyfluorene electroluminescence", in "Organic light emitting devices, a survey", édit J. Shinar, (2003).
- [27]: BOUAICHI FOUAD, *Deposition and analysis of Zinc Oxide thin films elaborate using spray pyrolysis for photovoltaic applications*, 137(6): 2019
- [28]: M.H. Zhao, Z.L. Wang, S.X. Mao, *Nano Lett.* 587-590, 4 (2004).

- [29]: L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, et al., *J. Appl. Phys. Lett.* 62 597,3 (1993).
- [30]: K. Keis, E. Magnusson, H. Lindström, SE. Lindquist, A. Hagfeldt, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* . 73:51–58 ,1 (2002)
- [31]: L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K.-O. Velthaus, and H.-W.J. *Appl Phys Lett*, vol. 62, no. 6, pp. 597–599, (1993).
- [32]: Changhui Ye, Xiaosheng Fang, Guanghai Li and Lide Zhang, , *Appl. Phys. Lett.* 85 (15) 3035–3037 (2004).
- [33]: S. Yano, R. Schroeder, H. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* 82 (13) 2026–2028(2003).
- [34]: H. Jacobs, W. Mokawa, D. Kohl, G. Heiland, *Surf. Sci.*160, 217(1985).
- [35]: Xiu-hua Fu, Yu-lin Sun, Cai-mei He, *Infrared Laser Eng.* 38 (5) 803–806(2009).
- [36]: Guo Gang Qin, *J. Infrared Millim. Waves* 24 165–173 ,3 (2005)
- [37]: K. Ellmer, A. Klein, K. Ellmer, A. Klein, B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, book published by Springer, 2008.
- [38] B. El Zein, *Growth And Characterization Of Zno Nanostructures For Photovoltaic Applications*, doctoral thesis, university of Lille 1 Sciences Et Technologies, 2012.
- [39]: A. Tomaszewska-Grzeda, W. Lojkowski, M. Godlewski, S. Yatsunencko, K. Drozdowicz-Tomsia, E.M. Goldys and M.R. Phillips, *Acta Physica Polonica A*, 108 (2005) 897-902.
- [40] : A. Guedri, *Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse*, Mémoire de Master, Université de Larbi Tébessi, Tébessa, pp. 12 (2016).
- [41] : S. Sammar, *Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, pp.4-5,7-8 (2011).
- [42] : R. Ghomri, *Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé*, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, pp.3-4-9 (2017).
- [43]: Morkoç, H. and Ü. Özgür, *General Properties of ZnO*, in *Zinc Oxide*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-76.
- [44]: Martínez-Pérez, L., et al., *Nanometric structures of highly oriented zinc blende ZnO thin films*. *Materials Letters*, 2015, 139, p. 63-65.
- [45]: Jaffe, J.E., R. Pandey, and A.B. Kunz, *Correlated hartree-fock electronic structure of ZnO and ZnS*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1991, 52(6), p. 755-760.
- [46]: Chelikowsky, J.R., *An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO*.

Solid State Communications, 1977, 22(6), p. 351-354.

[47]: Qu, X., et al., Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO. Solid State

Communications, 2011, 151(4), p. 332-336.

[48] : Abdellah Moustaghfir. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate. Matériaux. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004.

[49]: Van de Walle, Chris G. "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide." Physical review letters, vol. 85. 5, pp. 1012, 2000.

[50]: S. Tu, "Principal issues in producing new ultraviolet light emitters based on transparent semiconductor zinc oxide," Optical Materials, vol. 30, pp. 292–310, 2007.

[51]: M. Zaharescu *et al.*, "ZnO based transparent conductive oxide films with controlled type of conduction," Thin Solid Films, vol. 571, pp. 727–734, 2014.

[52] : L. Herissi, Mémoire de magister, Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt, Université Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi, 2008.

[53] : C. Badre, thèse de doctorat, Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: Influence de la fonctionnalisation et de la structure Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés, Université Pierre et Marie Curie, 2007.

[54]: Li, Baofu, et al. "Why does precipitation in northwest China show a significant increasing trend from 1960 to 2010?." *Atmospheric Research* 167 (2016): 275-284.

[55]:Wang, Zhong Lin. "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications." *Journal of physics: condensed matter* 16.25 (2004): R829.

[56]: M. Link , Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).

[57]: G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 223.

[58]: M.C.Markham,M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 82.

[59]: H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142(1995) 428.

[60]: Yasua Iida, *AIST Today*, 3(2003)14.

[61]: O. Okay et al., Free-radical crosslinking copolymerization: effect of cyclization on diffusion-controlled termination at low conversion. *Polymer*, vol. 36, pp. 2413-2419 (1995).

[62] : E. Reynaud et al. Nanofillers in polymeric matrix: a study on silica reinforced PA6. *Polymer*, vol. 42, 8759-8768 (2001).

[63]: F. Yang, G.L. Nelson, PMMA/silica nanocomposite studies: synthesis and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, 3844-3850 (2004).

- [64]: J.W. Gilman, Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, 31-49 (1999).
- [65]: S.Wang et al., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, vol. 25, 49-55 (2004).
- [66]: M. Knite et al. Electric and elastic properties of conductive polymeric nanocomposites on macro- and nanoscales. *Materials Science and Engineering*, vol. C19, 15-19 (2002).
- [67]: M. Wan, J. Fan, Synthesis and electrical-magnetic properties of polyaniline composites. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, 2799-2805 (1998).
- [68]: W. Zheng, et al., Sue H-J. Transport behavior of PA/expandedgraphite nanocomposites. *Polymer*, vol. 73, 6767-6773 (2002).
- [69] : Y.A. Barnakov et al. Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, 1005-1010 (2004).
- [70]: M. Wan, J. Fan, Synthesis and Ferromagnetic properties of composites of a water-soluble polyaniline copolymer containing iron oxide. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 36, 2749-2755 (1998)
- [71]:C.F.Klingshirn,Zinc oxyde,From Fundamental Properties Towards Nove Application,Germany :Spring,2010.
- [72] H.M.a.U.Ozagur,ZincOxyde, Fundamentals,Materials And Device Technology, Virginia Commonwealth University :Wiley-VCH Verlag GmbH& Co. KGaA.2009.
- [73] A.Bedia,Synthèse Et Caractérisation Des Dispositifs A Applications Biomédicales,Université Abou Bakr Belkaid- Tlemcen,2015.
- [74] : S. Hammachi, Couches minces nanocristallines et texturées d'oxyde de Zinc préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université M'hamed Bougara, Boumerdès, pp.20 (2017).
- [75] : K. Zhour, Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique solgel, Mémoire de Master, Université Med Khider, Biskra, pp 14 (2014).
- [76] : C. Khamdi, Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, pp.26 (2016).
- [77] : A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II -France, pp.17-18 (2006).
- [78] : HAMDICHERIF Khaled , Croissance de nanofibres ZnO dopé-n par la technique d'électrofilage Mémoire , En vue de l'obtention du Diplôme de Magister ,Université des Sciences et de la Technol Ogie Orane Mouhamed Boudiaf , 120 (26) :(2016)

- [79]: C.F.Klingshirn, Zinc oxide, from fundamental properties Towards Novel Applications, Germany ;Springer,2010.
- [80]: K,Elimer,A.Klein and B.Rech,Transparent Conductivite Zinc oxyde,Germany :Springer,2008.
- [81]: S, Brochen,propriétés Electriques Du ZnO Monocristallin,Université de Grenoble :HAL,2012.
- [82]: K. Doyoung, K. Hyungjun, Self-textured transparent conductive oxide Efficiency of solar cells, 10, p. 1117-1120, (2010).
- [83]: J. B. Baxter, E. S. Aydil, Applied Physics Letters, 86, p. 1-3, (2005).
- [84]: H. I. Lin, D. S. Wu, K. C. Shen, R. H. Horng, Journal of Solid State Science and Technology, 2, p. 400-404, (2013).
- [85]: T. BROURI, «Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO », thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [86]: L. Ghalmi, Etude des différentes techniques de caractérisation par diffraction des rayons X, appliquées sur des cellules solaires élaborées à base de ZnO, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, pp.20 (2018).
- [87]: A. Dahmoun et S. Gherbi, Elaboration et Caractérisation des nanostructures d'oxyde de zinc par le procédé chimique (CBD), Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri DeTizi-Ouzou, pp.22 (2013).
- [88]: J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres, Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications, Nanotechnology 17, 4995 (2006).
- [89]: S. Kumar, S. Rajaraman, A. Gerhardt, J. Hesketh, Z. L. Wang, Tin oxide nanosensor fabrication using AC dielectrophoretic manipulation of nanobelts, Adv. Mater.15, 432 (2003).
- [90]: GHERRAS Ikram, Synthèse et applications de nanocomposites Sépiolite/ZnO, 35 (19,20): (2019)
- [91]: Choi O, Yu CP, Esteban Fernández G, Hu Z. Interactions of nanosilver with escherichia coli cells in planktonic and biofilm cultures. Water Res 2010;44:6095–103.
- [92]: Wilczynski M. Antimicrobial porcelain enamels. Cerr Eng Sci Proceedings 2000;21:81-3.
- [93]: Nicole J, Binata R, Koodali T, Ranjit C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. FEMS Microbiol Lett 2008;279:71-6.

- [94]: Stoimenov PK, Klinger RL, Marchin GL, Klabunde KJ. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir* 2002;18:6679–86.
- [95]: Sawai J, Kawada E, Kanou F, Igarashi H, Hashimoto A, Kokugan T, et al. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. *J Chem Eng Japan* 1996;29:627–33.
- [96]: Brigger I, Dubernet C, Couvreur P. Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis. *Adv Drug Delivery Rev* 2002;54:631-51.
- [97]: Jia You, Yanyan Zhang, Zhiqiang Hu. Bacteria and bacteriaophage inactivation by silver and zinc oxide nanoparticles. *Colloids Surf B* 2011;85:161-7.
- [98]: Ravichandrika K, Kiranmayi P, Ravi Kumar RVSSN. Synthesis, characterization and antibacterial activity of ZnO nanoparticles. *Int J Pharm Pharm Sci* 2012;4:336-8.
- [99]: Manyasree D, Kiranmayi P. ZnO nanoparticles: role in enhancing antibacterial activity of various antibiotics against *Escherichia coli*. *Indo Am J Pharm Res* 2017;9:399-402.
- [100] : Darwish, E.S. Facile Synthesis of Heterocycles via 2-Picolinium Bromide and Antimicrobial Activities of the Products. *Molecules* 2008, 13, 1066–1078.
- [101] : Bauer, A.W.; Kirby, W.M.; Sherris, J.C.; Turck, M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am. J. Clin. Pathol.* 1966, 45, 493–496.
- [102] : Srivastava, S.; Das, B. Synthesis and evaluation of some novel thiophenes as potential antibacterial and mycolytic agents. *Der Pharma Chemica* 2011, 3, 103–111.
- [103] : Campos, K.R. Direct sp³C–H bond activation adjacent to nitrogen in heterocycles. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36, 1069–1084.

CHAPITRE II

Etude expérimentale

II.1 .Introduction

Dans cette partie du travail, nous allons décrire le matériel du laboratoire utilisé dans la partie expérimentale. Nous allons présenter le protocole de synthèse du Poly (paraméthoxybenzaldéhyde-co-thiophène) et son dopage par l'oxyde de zinc à différents taux. On s'intéressera aux différentes techniques de caractérisations qui ont été utilisées pour déterminer les propriétés du copolymère et des composites obtenus. Ensuite nous allons étudier l'activité antibactérienne du Copolymère et des composites sur deux souches bactériennes.

II.2 Synthèse du Poly (paraméthoxybenzaldéhyde-co-thiophène)

La synthèse du copolymère a été effectuée au niveau du laboratoire de recherche génie physique de l'université ibn Khaldoun de Tiaret. Nous allons commencer par présenter les produits ainsi que le matériel utilisés pendant cette synthèse.

II.2.1 Produits

Le Para méthoxybenzaldéhyde, le thiophène, l'acide sulfurique concentré, le dichlorométhane et le méthanol (98%) ont été acheté de Biochem chemopharma et Rectapur, Biochem . L'oxyde de zinc a été fourni par une société française pour utilisations en art dentaire

II.2.2 Matériels

Agitateur magnétique ; Balance ; Etuve Cristallisateur ; Bécher ; Epprouvette ; Ampoule à décompter ; Verre de montre ; Erlenmeyer ; Spatule ; Entonnoir ; Fiole ; Para chloro benzaldéhyde thiophène

II.2.3 Mode opératoire

A un mélange de thiophène (6 mmol) et de benzaldéhyde (6 mmol) est ajouté dans 50 ml de dichlorométhane. L'ensemble est porté à 0 C° et catalysée par quelques gouttes d'acide sulfurique. Le polymère a été lavé plusieurs fois avec de l'eau et du méthanol et enfin séché à température ambiante pendant 24 h, nous avons obtenu un polymère noir solide selon Le protocole de synthèse est représenté sur la (figure. II.1)

II.2.4 Schéma de synthèse

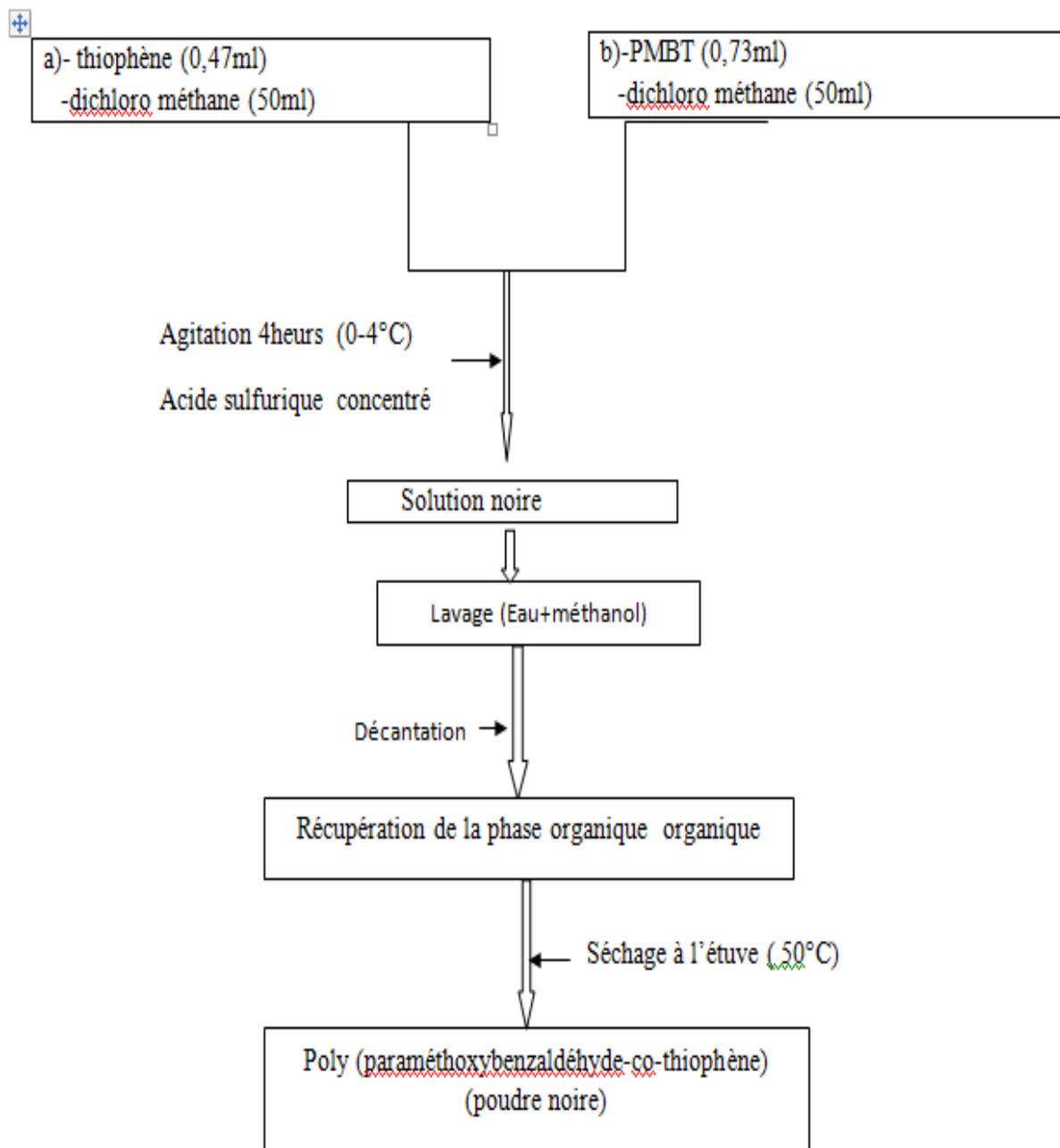


Figure. II.1 : Schéma de synthèse du PPMBT.



Figure. II.2 : Etapes de synthèse du PPMBT au laboratoire.

II.2.5 Réaction de synthèse

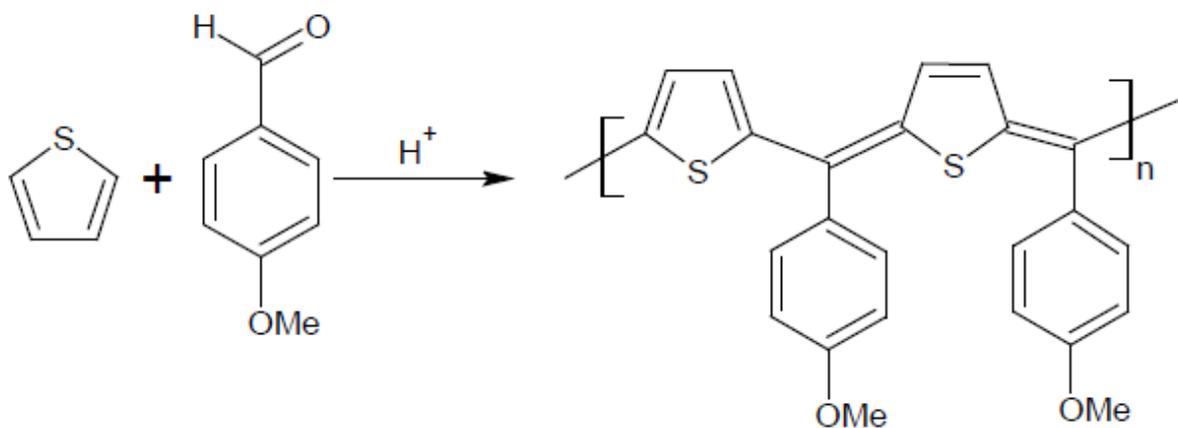


Figure II.3 : Réaction de synthèse du poly (p-méthoxybenzaldéhyde/thiophène).

Le rendement de la réaction

Le rendement de la réaction a été calculé selon l'équation II.1

$$R = (m/m_0) * 100\% \text{ Equation II.1}$$

m : masse du polymère séché.

m_0 : masse initiale des monomères.

Après le calcul le rendement de la réaction a été de 40%.

II.3 Le dopage du PPMBT

Le dopage du copolymère a été fait en solubilisant celui-ci dans du dichlorométhane et en le mélangeant avec des masses de ZnO de telle sorte à obtenir des composites contenant 3 et 7% de l'oxyde métallique. L'ensemble a été agité à froid pendant 24h. Puis séché à

température ambiante afin de récupérer les composites (figure II.2). La composition des échantillons obtenus est résumée dans le (tableau II.1)

Tableau II.1 : Composites des matériaux

Nos matériaux	% en PPMBT	% en ZnO
PPMBT vierge	100%	0%
PPMBT/3%ZnO	97%	3%
PPMB /7%ZnO	93%	7%



Figure .II.4. Dopage du copolymère.

II.4. Caractérisation

Dans cette partie du mémoire, nous allons citer les principes des techniques de caractérisations utilisés pour déterminer les propriétés structurales et optiques du copolymère et des composites. Mais aussi nous allons donner les modes opératoires utilisés et les résultats obtenus.

II.4.1.infra rouge à transformé de fourrier (IRTF)

II.4.1.1. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

L'IR est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un Composé à laquelle une fréquence de vibration est associée.

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde Comprise entre 2,5 et 25 μm (domaine du moyen infrarouge) ; l'enregistrement de

L'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente Donne le spectre IR de l'échantillon. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule Correspondent aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent Être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et Intramoléculaires [1].



Figure II.5 : Spectrophotomètre infra rouge de type Shimadzu 8400.

II.4.1.2. Mode opératoire d'IR

L'analyse structurale par spectroscopie infra rouge a été effectuée au niveau du laboratoire de recherche génie physique de l'université ibn Khaldoun de Tiaret .Les spectres du copolymère et des composites ont été réalisés par un spectrophotomètre Shimadzu 8400 Les échantillons sont mélangés à du KBr sous forme de cylindres compressés (pastilles ($\varnothing = 13$ mm, 1% massique.). La pastille prépare (0,2 de bromure de potassium g, 0,001Polymère g). Le balayage a été fait entre 400 et 4000 Cm^{-1}

II.4.1.3. Résultats et discussion

La (figure II.6) représente le spectre infra rouge du PPMBT. On remarque les bandes qui sont résumées dans le tableau II.2

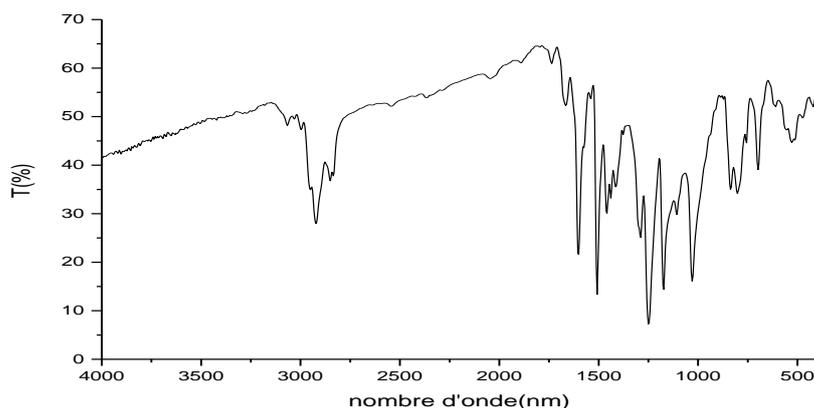


Figure II.6 : Spectre infra rouge du PPMBT.

Tableau II.2. Bandes caractéristiques du spectre infrarouge du PPMBT.

Déformations	vibrations d'élongation de la liaison C-H aliphatique	La déformation d'élongation de la liaison C=C du cycle thiophène	L'élongation de la liaison C=C du benzaldéhyde	La déformation de la liaison C-S-C	la vibration de valence de la liaison C-O.
Bande d'absorption	2800-3100 Cm^{-1}	1504 Cm^{-1}	1604 cm^{-1}	698 Cm^{-1} et 792 Cm^{-1}	1029 Cm^{-1}

Les spectres infra rouge des composites à base de l'oxyde de zinc ont été obtenus dans les mêmes conditions que celui du polymère vierge. La figure II. Montre le spectre infra rouge du PPMBT vierge, du PPMBT/3%ZnO et du PPMBT/7%ZnO. On remarque qu'on plus des bandes caractéristiques du PPMBT, il y a apparition d'une bande large de la liaison Zn-O qui se situe dans les 528 cm^{-1} [2].

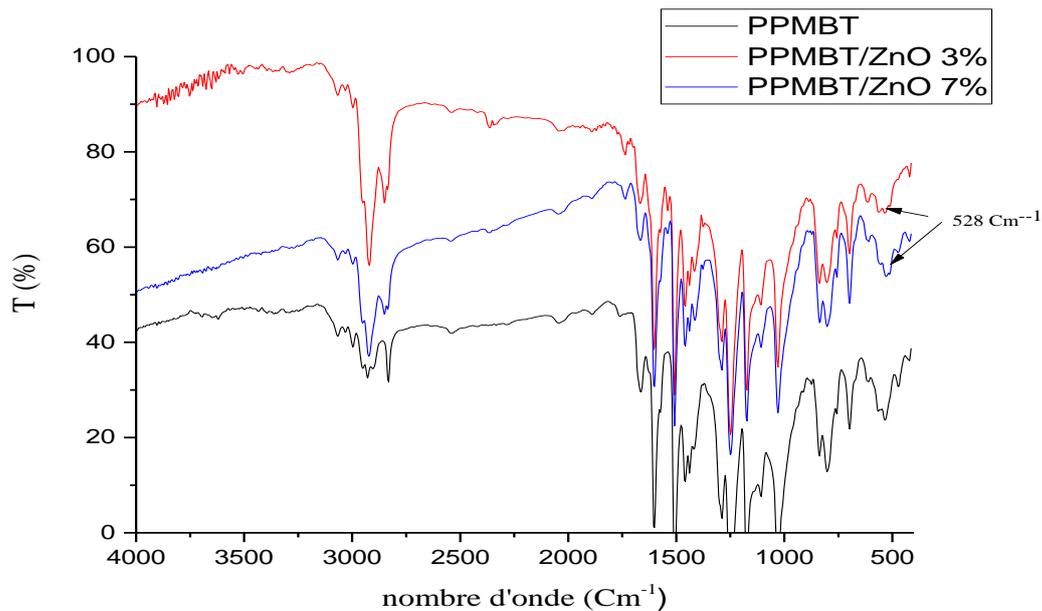


Figure II.7. Spectres infrarouge du PPMBT et des composites : PPMBT/3% ZnO et PPMBT/7%ZnO.

II.4.2 UV visible

II.4.2.1 Principe La spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est basée sur les transitions électroniques des électrons de Valence par absorption. Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert).

L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche Ultraviolet au très proche infrarouge, soit entre 180 et 1100 nm, a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre d'absorption, désignée par l'« UV/Visible », parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'œil humain, apporte peu d'informations structurales.

Elle a, en revanche, beaucoup d'applications en analyse quantitative. Les calculs de Concentration dans ce domaine, par application de la loi de Beer et Lambert, constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie.

Un spectre dans l'UV-Vis est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour Une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum(s) d'absorption (λ_{max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique. [3]

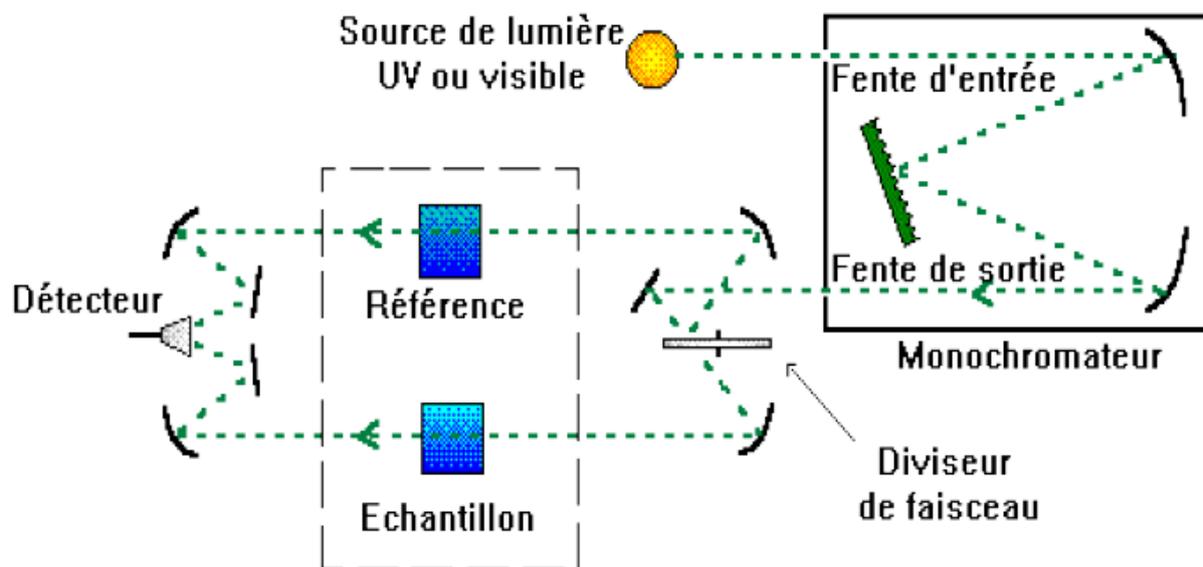


Figure II.8. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV/visible [4].

La fameuse loi de Beer-Lambert fournit une relation qui donne l'intensité d'un rayon transmis :

$$A = \log I_0/I = \epsilon Cl \quad (2) \quad \text{Equation II.}$$

A : l'absorbance

I_0 : intensité de la lumière incidente $I < I_0$

I : intensité de la lumière transmise

ϵ : ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): coefficient d'absorption molaire ou d'extinction

C : la concentration molaire de l'espèce absorbante. (mol/l)

L : Longueur de la cuve (Cm) [5]

II.4.2.2 Mode opératoire

L'analyse par spectroscopie UV/Visible a été effectuée au sein du laboratoire de recherche génie physique de l'université ibn khaldoun de Tiaret. Les données UV-visibles ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu CORP UV-1650PC (figure II.9) en utilisant des cuves en quartz. La solution de référence utilisée est une solution dichlorométhane 10-1M. Les spectres sont analysés avec le logiciel UV-Probe 2.21. Le balayage a été effectué entre 200 et 900 nm.



Figure II.9 : Spectrophotomètre UV/Visible de type Shimadzu CORP UV-1650PC.

II.4.2.3 Résultats et discussions

La figure II. Représente la courbe d'absorption du polymère en fonction de la longueur d'onde. ($A=f(\lambda)$).

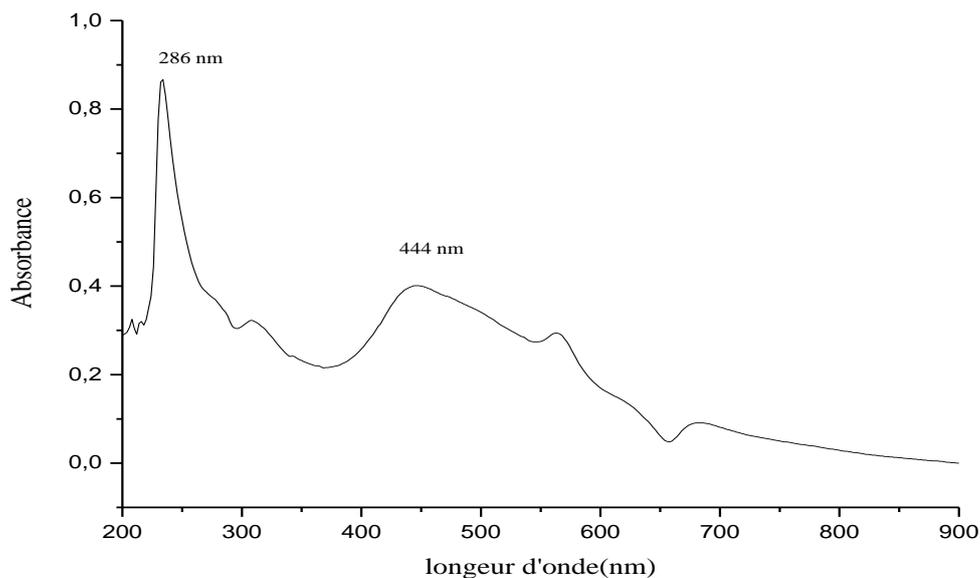


Figure II.10 : Spectre UV/Visible du PPMBT.

On remarque deux bandes d'absorption caractéristiques une située à 286 nm est due à la transition π - π^* du cycle benzylique et une autre située à 444nm qui est du à la transition π - π^* du gap optique.[6]

II.4.3 Détermination du gap optique du polymère et des composites

Afin de déterminer l'énergie de gap optique du polymère la loi de tauc a été utilisée

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

A : est une constante.

h : Constante de Planck

ν : Fréquence du photon

E_g : C'est l'énergie de gap

La détermination de l'énergie de gap a été faite par extrapolation linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ et son intersection avec l'axe des énergies. (figure II.11)

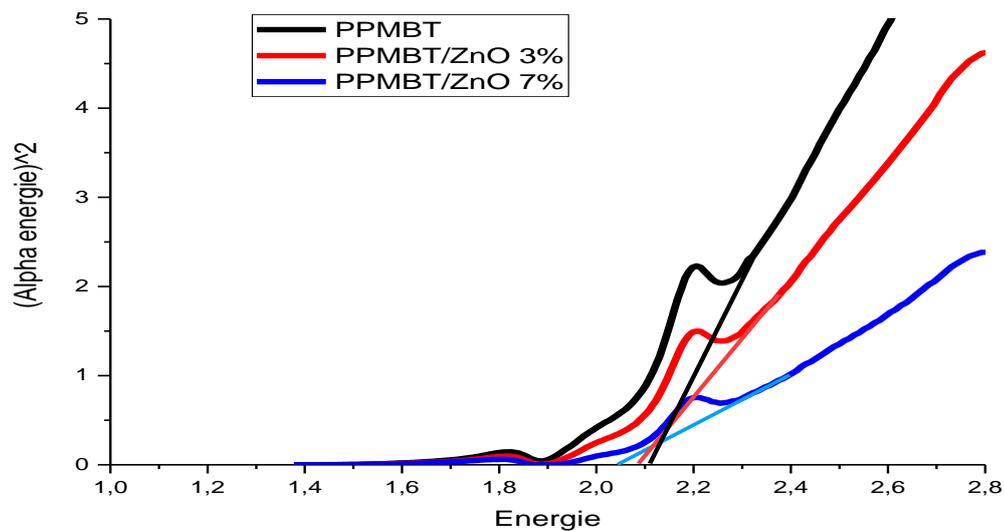


Figure II.11 : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ du PPMBT, PPMBT/ZnO3% et le PPMBT/ZnO7%.

Le tableau II.3 présente les valeurs de l'énergie de gap optique PPMBT et de ses composites à base d'oxyde de zinc.

Tableau II.3 L'énergie de gap optique du PPMBT, PPMBT/3%ZnO et le PPMBT/7%/ZnO.

Matériaux	Energie de gap optique (eV)
PPMBT	2,12
PPMBT adonné ZNO 3%	2,09
PPMBT adonné ZNO 7%	2,05

D'après le tableau II., la valeur du gap optique du PPMBT est de 2,12 eV. Ce qui indique que notre copolymère possède bien un caractère semi conducteur. Ensuite on remarque la diminution du gap avec l'augmentation du taux de dopage, ce phénomène peut

être expliqué par le fait que lorsque le taux de dopage augmente l'oxydation du copolymère se fait par arrachement de plusieurs électrons qui vont passer de la bande de valence à la bande interdite ce qui provoque la réduction de cette dernière donc la diminution du gap.

D'après ces résultats on peut dire que le dopage améliore le caractère semi conducteur du polymère.

II.4.3 Caractérisation par Diffraction aux Rayons (DRX)

II. 4.3.1 principe de la DRX

La technique de diffraction aux rayons X est une méthode qui permet de déterminer les phases cristallisées d'un échantillon et d'identifier l'arrangement de ces atomes ainsi que leur distance interatomique. Cette technique consiste à observer l'interaction des rayons X Avec la matière, lorsque la matière est bombardée par des rayons X un rayonnement émis Dans toutes les directions avec des ondes de même phase, de la même longueur d'onde, cette Diffusion entraîne l'interférence entre les ondes diffusées par chaque plan atomique formant Ainsi une onde diffractée dont les caractéristiques dépendent de la structure cristalline de la matière, le diffractogramme est enregistré sous forme d'un spectre. Les spectres peuvent être obtenus à partir d'un fragment solide ou de petite quantité de poudre.

II. 4.3.2 Mode opératoire

Les poudres obtenues des nanoparticules préparées à base d'extraits des deux plantes ont été déposées sur une lame en verre puis analysées par DRX. Cette dernière a été effectuée Sur un diffractomètre de type Expert Prof Panalytical, il est doté d'un tube à anode de Cu, pds passe (programme divergence slit, programme anti scater) a générateur de voltage de 40 KV et le tube courant est de 30mA.

II. 4.3.3 Résultats et discussion

L'analyse par diffraction un rayons X a été faite au laboratoire de synthèse et de catalyse à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX de marque Mini Flex 600 W. Les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre noire et le balayage a été fait entre des valeurs de 2θ de 3° à 80° . La figure II.12 représente le diffractogramme du PPMBT. On remarque deux raies élargies entre 10° et 30° ce qui prouve la structure amorphe de notre copolymère.

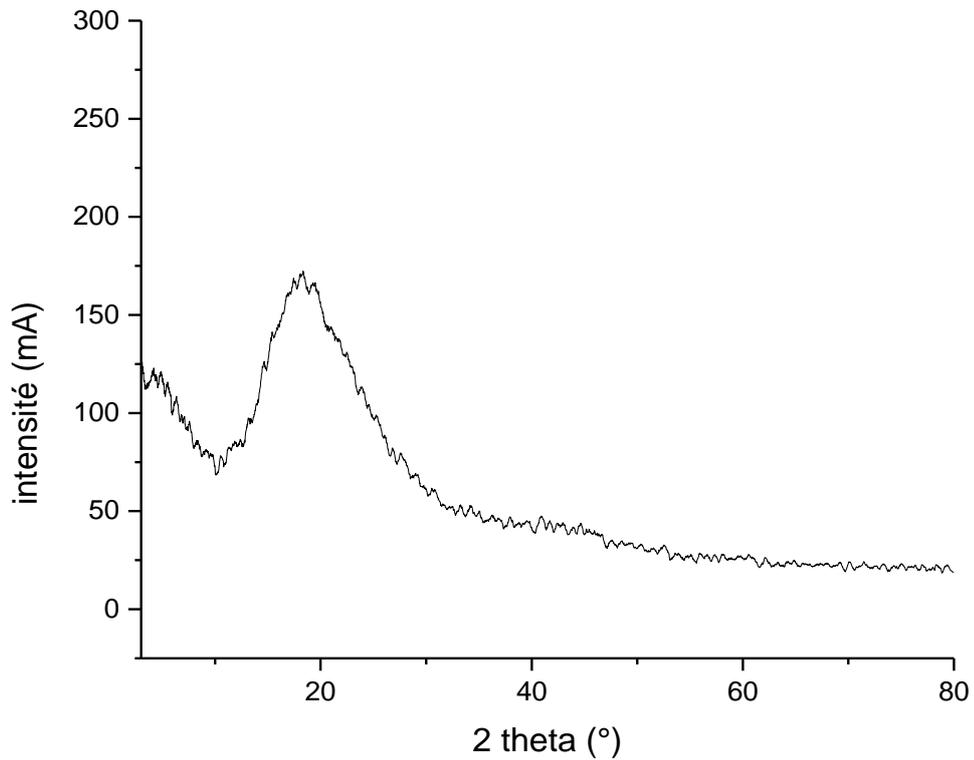


Figure II.12 : Diffractogramme du copolymère.

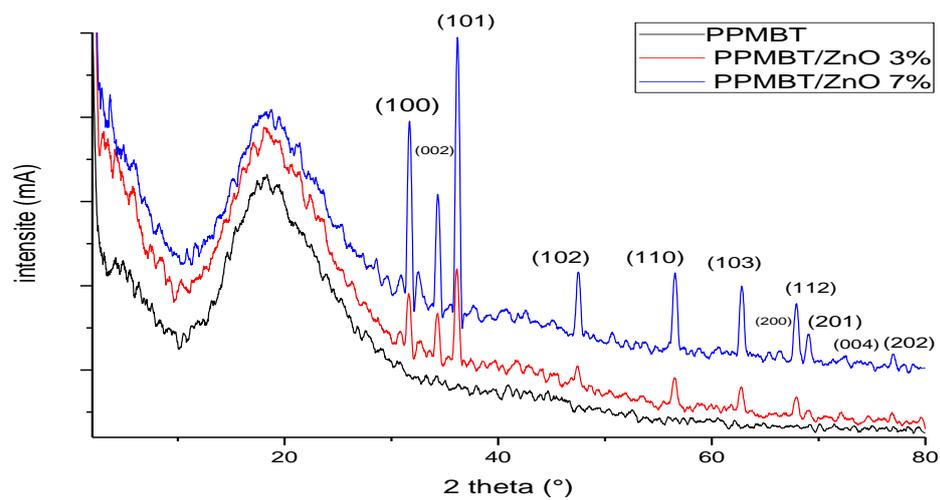


Figure II.13 Diffractogramme du PPMBT, de PPMBT/3%ZnO et du PPMBT/7% ZnO.

La (figure II.13) représente les diffractogramme du copolymère ainsi que ceux des composites contenant 3 et 7% d'oxyde de zinc. D'après ces résultats, on remarque bien la structure semi cristalline des composites. Les pics caractéristiques du ZnO sont apparus à des

valeurs de 2θ égale à $31,77^\circ$; $34,32^\circ$; $36,16^\circ$; $47,53^\circ$; $56,60^\circ$; $62,85^\circ$; $66,38^\circ$; $68,10^\circ$; $69,09^\circ$; $72,50^\circ$; $76,90^\circ$ correspondant aux plans : (100), (101), (002) et à (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) respectivement. On remarque aussi l'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation du taux de dopage.

Afin de prouver encore la structure semi cristalline de nos matériaux dopés, la formule de Debye–Scherrer a été utilisée.

$$D_C = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{Equation II.})$$

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)

β : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM).

K : est une constante ($k=0,9$)

θ : est l'angle de diffraction.

Pour ce calcul, nous avons utilisé le plan (101). Le tableau II. Résume les différents résultats obtenus

Tableau II.4 Taille des cristallites du PPMBT et des composites

Matériaux	Tailles des particules (D_c, nm)
PPMBT	/
PMMBT 3% ZnO	30,95
PPMBT 7% ZnO	41,6

On remarque que la taille des cristallites augmente avec l'augmentation du taux de dopage, cela veut dire que le ZnO favorise la cristallisation du composite.

II.5. Evaluation de l'activité antibactérienne

Dans cette partie du mémoire nous allons étudier l'effet antibactérien de nos matériaux sur deux souches. Une bactérie de gram positif (*Staphylococcus aureus*) et une autre de gram négatif ont été choisies (*Escherichia coli*).

II.5.1 Matériels Verreries

Boite de Pétri ; Bec bunsen, écouvillon, pipette pasteur, micropipette, milieu de culture Muller Hinton, Etuve, Vortex.

II.5.2.Mode opératoire

La mise en évidence de l'activité antibactérienne est réalisée selon la méthode d'écrite en littérature.[7]

Nos matériaux ont été solubilisés dans un solvant organique qui est inerte envers ces deux bactéries , le diméthylsulfoxyde (DMSO).La méthode est décrite comme suit :

Premier jour : Préparation d'une culture jeune

- Ensemencement des souches dans une gélose nutritive
- Incubation à 37°C

Deuxième jour

- Standardisation des souches dans l'eau physiologique UFC=10⁷ (0,5 mac Farland)
- Ensemencement du milieu Muller Hinton par écouvillonnage
- Formation des puits de 6 mm de diamètre avec une pipette pasteur
- Chaque boîte de Pétri possède 4 puits
- Déposer les échantillons dans les puits avec une micropipette
- Incubation à 37 °C pendant 24 h

Troisième jour :

- Lecture des résultats
- Apparition des zones d'inhibition
- Mesurer le diamètre des zones d'inhibition



Figure II.14 : Les étapes de l'étude de l'activité antibactérienne.

II.5.3 Résultats et discussions

Les résultats de cette étude sont exprimés selon la zone d'inhibition qu'exerce chaque échantillon sur les bactéries (figure II.14). Cette zone est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse. Les différents diamètres sont mentionnés dans le (tableau II.5)

Tableau II.5 le diamètre des zones d'inhibition de nos matériaux sur *E.coli* et *S.Aureus*.

Les matériaux	Diamètre d'inhibition sur <i>E.coli</i> (mm)	Diamètre d'inhibition sur <i>S.Aureus</i> (mm)
PPMBT	6	10
PPMBT/3%ZnO	6	6
PPMBT/7%ZnO	6	8,15

D'après ces résultats, on remarque la résistance d' *E. coli* vis-à-vis de tous nos matériaux, il est connu que les bactéries de gram négatifs sont très résistantes. Pour le *S. aureus*, nous remarquons un effet antibactérien du PPMBT envers cette bactérie avec un diamètre d'inhibition de 10 mm. Ce résultat a été trouvé en littérature pour d'autres polymères semi conducteurs comme le polythiophène ou le polypyrrole [8,9]. Par contre le composite contenant 3% de ZnO n'a aucun effet sur cette bactérie de gram positive et celui à 7% de l'oxyde métallique possède un léger effet avec une zone de 8,15 mm. Ce résultat prouve l'effet antagoniste entre le polymère et l'oxyde de zinc car le copolymère possède un meilleur effet que les composites.

Référence :

[1] : ZEKARI Meriem ; Mémoire de Magister. Université d'Oran Es-Senia,

[2] : Handore, K., Bhavsar, S., Horne, A., Chhattise, P., Mohite, K., Ambekar, J., ... & Chabukswar, V. (2014). Novel green route of synthesis of ZnO nanoparticles by using natural biodegradable polymer and its application as a catalyst for oxidation of aldehydes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 51(12), 941-947.

[3] : M. Tedjani, M. L. Tedjani et B. Touati, Synthèse de nanoparticules de ZnO par l'extrait des feuilles de phoenix dactylifera, Mémoire de Master académique, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, pp.32-36-37 (2018).

[4] : BOUMEDIQU KHAYRA ,Etude de l'activité antibactérienne des matériaux nanostructurés à base d'argent, MASTER EN CHIMIE, p. 13 (50) :2019

[5] : Daho, B., Fontanesi, C., Messori, M., Dehbi, A., & Belfedal, A. (2019). Synthesis and Characterization of Semiconductor Polymer Doped with FeCl₃ and I₂. *Semiconductors*, 53(12), 1656-1664.

[6] : BOUMEDIQU KHAYRA (2019),Etude de l'activité antibactérienne des matériaux nanostructurés à base d'argent 13-50.

[7] : Chan, John K., et al. "Do clear cell ovarian carcinomas have poorer prognosis compared to other epithelial cell types? A study of 1411 clear cell ovarian cancers." *Gynecologic oncology* 109.3 (2008): 370-376

[8] : Mollick, Ethan, and Kevin Werbach. "Gamification and the enterprise." *The gameful world: Approaches, issues, applications* 439 (2015).

[9] : Zare, E. N., Lakouraj, M. M., & Mohseni, M. (2014). Biodegradable polypyrrole/dextrin conductive nanocomposite: synthesis, characterization, antioxidant and antibacterial activity. *Synthetic Metals*, 187, 9-16.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Les travaux réalisés au cours de ce mémoire étaient orientés vers l'élaboration de matériaux semi-conducteurs. Un polymère semi conducteur conjugué a été synthétisé par voie chimique à partir de deux monomères : le thiophène et le paraméthoxybenzaldéhyde en présence d'acide sulfurique concentré. Le rendement de la synthèse avoisine les 40%.

Le copolymère obtenu a été dopé avec l'oxyde de zinc à différents pourcentage.

Des caractérisations par des techniques spectroscopiques d'analyse (UV, IR et DRX) ont été utilisées afin de déterminer les propriétés structurales et optiques des matériaux élaborés.

L'analyse par spectroscopie infra rouge du polymère et des composites confirme les résultats trouvés dans la littérature.

L'analyse par diffraction aux rayons X a prouvé que le PPMBT possède une structure amorphe par contre les composites à base de ZnO ont une structure semi cristalline.

Les spectres UV/visibles des matériaux possèdent deux bandes d'absorptions qui sont dues aux transitions électroniques π - π^* du cycle aromatique et π - π^* du gap optique.

En utilisant les données optique et en utilisant la loi de Tauc, les valeurs de l'énergie de gap des matériaux sont de 2,12 ; 2,09 et 2,05 eV pour le PPMBT,PPMBT/3%ZnO et Le PPMBT/7%ZnO respectivement. On remarque une diminution du gap avec l'augmentation du taux de dopage. Ces résultats confirment le caractère semi conducteur de nos matériaux.

L'étude de l'activité antibactérienne des matériaux sur *E. Coli* et *S. Aureus* ont montré la résistance de la bactérie de gram négatif envers tous les échantillons, une sensibilité importante du *S. Aureus* envers le copolymère et une légère sensibilité de cette bactérie envers le composites contenant 7% d'oxyde de zinc.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse par voie chimique d'un copolymère à base du paraméthoxybenzaldéhyde et du thiophène et son dopage par l'oxyde de zinc. Le poly (paraméthoxybenzaldéhyde-Co-thiophène) (PPMB) a été synthétisé en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur et le rendement de la réaction était de 40%.

Les échantillons ont été ensuite caractérisés par spectroscopie infra rouge (IRTF), spectroscopie UV/Visible et par diffraction aux rayons X (DRX). Les résultats étaient conformes à ceux trouvés dans la littérature. La détermination du gap optique du PPMBT et des composites en utilisant la loi de Tauc a été aussi effectuée, les valeurs de l'énergie de gap étaient entre 2,05 et 2,012 eV. Ces valeurs confirment le caractère semi conducteur de nos matériaux.

L'activité antibactérienne du copolymère et des composites a été évaluée sur deux bactéries : *E. Coli* et *S. Aureus* et les résultats ont montré la résistance de *E. Coli* envers les matériaux et la sensibilité de *S. Aureus* envers le PPMBT et du composite contenant le plus grand pourcentage de ZnO.

Mots clés : Copolymère, semi-conducteur, thiophène, paraméthoxybenzaldéhyde, dopage, activité antibactérienne.

Summary

This work concerns the chemical synthesis of a copolymer based on paramethoxybenzaldehyde and thiophene and its doping with zinc oxide .

Poly(paramethoxybenzaldehyde-Co-thiophene) (PPMB) was synthesized using the acid sulfuric acid as catalyst and reaction yield was 40%.

The samples were then characterized by infrared spectroscopy (IRTF), UV/Visible spectroscopy and by X-ray diffraction (XRD). The results were in consistent with those found in the literature the determination of the optical gap of the PPMBT and the composites Using Tauc's law a was also performed, the gap energy values were between 2,05 and 2,012 eV. These values confirm the semiconductor behavior of our materials.

The antibacterial activity of the copolymer and the composites was evaluated on two bacteria *E. Coli* and *S. Aureus* and the results showed the resistance of *E. Coli* towards the materials and the sensitivity of *S. Aureus* towards the PPMBT and the composites containing highest percentage of ZnO.

Keywords: Copolymer, semiconductor, thiophene, paramethoxybenzaldehyde, doping, antibacterial activity. **ملخص:**

يتعلق هذا العمل بتصنيع بوليمر ثنائي بالطريقة الكيميائية بواسطة "البراميتوكسي بنز الدهيد" والتيوفان ، ثم تنشيطه بأكسيد الزنك. البوليمر الثنائي (بولي براميتوكسي بنز الدهيد -التيوفان) تم تصنيعه عن طريق حمض الكبريت كمحفز، وكان مردود التفاعل 40% .

هذه العينات تم تحليلها بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية / المرئية وكذا انحراف الأشعة السينية،

النتائج كانت مطابقة لما وجد في البحوث النظرية. تحديد قيم الفجوة الضوئية للبوليمر كانت من " 2.05 – 2.01 إلكترون فولت ما يثبت الطابع شبه الناقل لهذه المواد المصنعة.

النشاط المضاد للبكتيريا للمواد المنتجة تم تقييمه على نوعين من البكتيريا، حيث أكدت النتائج ان بكتيريا *E. Colie* أبدت مقاومة لهذه المواد فيما كانت هناك حساسية لبكتيريا *S. Aureus* من البوليمر والمركبات التي تحتوي على نسب عالية من أكسيد الزنك.

الكلمات المفتاحية : ثنائي البوليمر، نصف الناقل، براميتوكسي،التيوفان، تنشيط ، النشاط المضاد للبكتيريا .