

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Magister

(Option : Chimie et physico-chimie macromoléculaire)

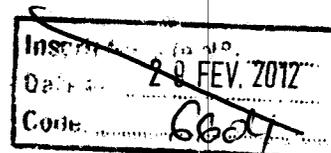
Par

Chérifa. Hakima MEMOU

**Modification de la β -cyclodextrine par voie chimique en vue de
son immobilisation sur des supports argileux**

Soutenu à Tlemccen le 2005 devant le jury

Mr A.CHOUKCHOU BRAHAM, Professeur U.A.B.B Tlemccen	Président
Mr M.A.DIDI, Professeur U.A.B.B Tlemccen	Examineur
Mr Y.HAREK, Maître de conférences U.A.B.B Tlemccen	Examineur
Mr K.I.BENABADJI, Maître assistant U.A.B.B Tlemccen	Co-encadreur
Mr A.MANSRI, Professeur U.A.B.B Tlemccen	Encadreur



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Magister

(Option : Chimie et physico-chimie macromoléculaire)

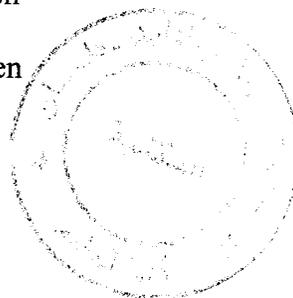
Par

Chérifa. Hakima MEMOU

**Modification de la β -cyclodextrine par voie chimique en vue de
son immobilisation sur des supports argileux**

Soutenu à Tlemcen le 2005 devant le jury

Mr A.CHOUKCHOU BRAHAM, Professeur U.A.B.B Tlemcen	Président
Mr M.A.DIDI, Professeur U.A.B.B Tlemcen	Examineur
Mr Y.HAREK, Maître de conférences U.A.B.B Tlemcen	Examineur
Mr K.I.BENABADJI, Maître assistant U.A.B.B Tlemcen	Co-encadreur
Mr A.MANSRI, Professeur U.A.B.B Tlemcen	Encadreur



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail a mes très chers parents pour leur amour leur générosité leur soutient et leur sacrifices durant toutes ces années nécessaire a cet aboutissement.

A Mes très chers frères : Nabil pour sa conscience et Mustapha pour son grand cœur.

Je dédie également ce travail à :

Toutes mes tantes et tous mes oncles.

Mes cousins : Abdelwaheb et Abdelghani

Mes cousines : Amina, Fouzia, Amel, Hadjer.

Mes amis : Nadia, Soraya, Radia, Nesrine, Lamia, Faiza, Salima, Amel, Hanane, nassima, wahiba, sanaa, Fatiha, sofiane, Amine, Abdelatif, Ghouti.

A Rafik et a toute sa famille.

A Dounia et Sofiane

Enfin je dédie mon travail à la mémoire de mes grands parents.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), dirigé par Monsieur Ali Mansri, Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid et directeur du laboratoire.

Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et d'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail. Ses conseils, ses orientations et son assistance permanente m'ont facilité ma tâche. Qu'il trouve ici ma sincère reconnaissance.

Je remercie profondément Monsieur Ismet Benabadi, Maître assistant à l'Université Abou Bakr Belkaid pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de co-diriger ce travail, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur M.A.Didi, Professeur et Monsieur Y.Harek Maître de conférences à l'Université Abou Bakr Belkaid qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur A.Choukchou-Braham, Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur L.BELARBI Chargé de cours à l'Université Djilalli LIABES de Sidi Bel Abbés qui est à l'origine de cette étude.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire (enseignants, chercheurs, étudiants) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mes amis et tant d'autres sans le soutien desquels je n'aurais pu entreprendre ces études. A toutes et à tous je leur dis merci.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
<u>PREMIERE PARTIE</u> : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE I : Les Cyclodextrines (CD)	
1. Introduction	04
2. Structure et propriétés	10
2.1 Structure chimique	
2.2 Propriétés physico-chimiques	
3. Modification chimique de la cyclodextrine.....	14
3.1 Quelques Dérivés de la cyclodextrine	
3.2 Polymères de Cyclodextrines	
4. Application des cyclodextrines.....	21
5. Complexes d'inclusion	22
5.1. Facteurs régissant la formation du complexe	
5.2 Interaction intervenant dans la complexation	
6. Références bibliographiques.....	26
CHAPITRE II : Poly(4-vinylpyridine)(s)(P4VP)	
1 Introduction	29
2 Rappels bibliographiques	30
2.1 Polymérisation des vinylpyridines	
3. Techniques de polymérisation du 4-vinylpyridine	32
4. Copolymérisation.....	34
5. Formation de complexes	34
6. Polymères stéréoréguliers.....	34
7. Quaternisation de la poly(4-vinylpyridine).....	35
7.1 Influence de la position de l'atome d'azote	
7.2 Influence de la taille de l'agent alkylant	
7.3 Influence de la conformation du polymère	
7.4 Influence du rapport (quaternisant/P4VP)	
7.5 Choix du solvant	
8. Références bibliographiques	38

CHAPITRE III : Généralités sur les argiles	
1. Généralités	40
2. Origine de la Bentonite.....	40
3. Classification des minéraux argileux	41
4. Structure cristalline du feuillet élémentaire.....	41
5. Argiles pontées.....	42
5.1 Généralités	
5.2 Famille des complexes organo-argileux	
5.3 Famille des complexes inorgano-argileux	
5.4 Famille des complexes inorgano-organo-argileux	
6. Références bibliographiques	49
Chapitre IV : Méthodes physico-chimiques d'analyses	
1. Spectroscopie Ultra-Violet (UV-Vis).....	52
1.1 Principe	
1.2 Spectres Electroniques	
2. Conductimétrie.....	54
3. Analyse thermogravimétrique.....	54
4. Infra Rouge à transformée de Fourier.....	56
4.1 Principe	
4.2 Théorie classique des interactions vibrationnelles.	
4.3 Les modes de vibration	
5. Résonance Magnétique Nucléaire.....	58
6. Références bibliographiques.....	59
<u>DEUXIEME PARTIE : MATERIELS ET METHODES</u>	
1. Introduction	60
2. Purification de la β -cyclodextrine (β -CD) par recristallisation.....	60
3. Fonctionnalisation de la β -cyclodextrine par tosylation	62
4. Quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par la β -cyclodextrine tosylée(β -CDOTs)	63
5. Tests de solubilité	65
6. Enrobage de la bentonite par la résine (P4VP- β -CDOTs).....	65
6.1 Processus d'enrobage	
6.2 Résistance de la résine adsorbée aux agents acide, basique et organique	

7. Préparation des échantillons	66
8. Méthodes de caractérisation	66
8.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	
8.2 Spectroscopie RMN	
8.3 Dosage par conductimétrie	
8.4 Analyse thermogravimétrique	
9. Application de la résine (P4VP-β-CDOTs) et du support bentonite-résine (BC-P4VP-β-CDOTs) à l'adsorption du para-nitrophénol (p-Np)	68
9.1 Choix des conditions pH, T°C...	
9.2 Préparation des solutions	
9.3 Méthodes de dosage	
9.4 Etalonnage	
9.5 Cinétique d'adsorption	
9.6 Isothermes d'adsorption	
9.7 Influence du pH	
10. Modélisation de l'adsorption	72
11. Références bibliographiques	74
<u>TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION.</u>	
1. Introduction	75
2. Caractérisation de la β-CDOTs	75
2.1 Dosage du taux de tosylation par analyse élémentaire	78
2.2 Dosage conductimétrique	79
2.3 Dosage par UV Visible du taux de tosylation de la β -CD	80
2.4 Caractérisation par Spectroscopie infra rouge (IRTF)	81
2.5 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹ H)	86
2.5.1 β -cyclodextrine recristallisée	
2.5.2 mono-6-tosyl- β -cyclodextrine	
2.5.3 Dosage du taux de tosylation par RMN ¹ H	
2.6 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN ¹³ C).....	97
2.7 Analyse thermogravimétrique	98
3. Caractérisation de la bentonite enrobée (BC-P4VP- β-CDOTs)	101
4. Etude de la capacité de rétention du p-NP par les supports	103

4.1 Cinétique d'adsorption	
4.2 Isotherme d'adsorption de la résine P4VP- β -CDOTs	
4.3 Isotherme d'adsorption du support BC-P4VP- β -CDOTs	
4.5 Modélisation de l'adsorption	
CONCLUSION GENERALE	113

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollutions impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les composés aromatiques en général et les phénols en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont généralement pour source les industries chimiques et pétrochimiques et sont à l'origine, dans la plupart des cas, de la contamination de différents endroits de notre planète. A cela, s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides très toxiques qui posent un problème majeur et complexe. En effet, en plus de leur rémanence dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxiques.

Il faut signaler à ce stade que les eaux de surface comme celles des rivières sont capables de se défendre par leurs propres moyens grâce à l'action des microorganismes, de l'oxygène dissous et de la lumière. Par contre, les eaux souterraines qui circulent lentement, une fois polluées, le seront pour longtemps car elles ne contiennent pas de microorganismes.

Les composés phénoliques comme les nitrophenols (NP), proviennent essentiellement de la dégradation de certains pesticides organophosphorés.

De leur côté, les eaux résiduaires des industries textiles sont, elles aussi, chargées par de nombreux polluants organiques, notamment certains détergents et colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se

trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables.

La peroxydation par le chlore des eaux à traiter dans une usine de traitement, génère, elle aussi, la formation des chlorophénols (surtout le PCP). Les procédés classiques de purification ont montré leurs limites; la coagulation-floculation-décantation ne permet pas un abattement suffisant de ces composés. Dans le cadre de l'ozonation, l'ozone réagit parfois avec le colorant pour donner des formes oxydées également colorées.

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres comme la concentration en matière organique d'origine naturelle ou celle issue de la pollution (pesticides, phénols, colorants, ...), la réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace.

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la peroxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels. C'est ainsi qu'ont été utilisés des matériaux comme les zéolithes naturelles ou synthétiques, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les argiles dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des effluents.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse.

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans la continuité de précédents travaux du laboratoire LCPOM depuis des années, a pour centre d'intérêt principal la valorisation d'une résine à base de poly(4-vinylpyridine) et un support à base d'argile algérienne très abondante.

L'idée de départ, était de modifier la structure de la β -cyclodextrine par tosylation puis donner un caractère hydrophobe et organophile à la poly (4-vinylpyridine) en la fixant par quaternisation sur la β -cyclodextrine tosylé. Ensuite, nous avons préparé un support en intercalant la résine dans le volume interlamellaire de la bentonite afin d'espacer le plus

possible les feuillets du minéral argileux.

Ce mémoire se compose de trois parties :

La première partie est une revue bibliographique relative aux travaux publiés sur les poly(4-vinylpyridine)(s), les argiles modifiées, les cyclodextrines et leurs applications dans les domaines de l'adsorption. Les techniques physico-chimiques utilisées lors de ce travail sont aussi décrites.

Dans la deuxième partie, les caractéristiques des appareillages et des produits utilisés, les méthodes de caractérisation des produits obtenus et les protocoles expérimentaux sont détaillés.

La troisième grande partie est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation par les techniques de la Résonance Magnétique Nucléaire, L'analyse thermogravimétrique(ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse élémentaire et la spectrométrie UV-Visible du dérivé de la cyclodextrine obtenu, de la résine P4VP- β -CDOTs après quaternisation du P4VP par la cyclodextrine tosylée.

- La caractérisation du support BC-P4VP- β -CDOTs obtenu après enrobage par analyse thermogravimétrique.

- L'adsorption du para-Nitrophénol (p-Np) par spectroscopie UV-Visible.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Introduction

Les Cyclodextrines sont des macromolécules séduisantes, naturelles et composées uniquement d'atome de carbone d'oxygène et d'hydrogène qui attirent les chercheurs de divers disciplines (en biologie en physique en synthèse chimique, en chimie supramoléculaire etc..).

Ces oligosaccharides cycliques ont aidé à développer la voie de la chimie supramoléculaire qui se situe au carrefour de la synthèse organique, de la physico-chimie et de la chimie biologie, et qui a complètement explosé durant les deux dernières décennies.

1.1 Historique

Les premières formations relatives à la cyclodextrine remontent à 1981, lorsque Villiers rapporte qu'il a isolé une substance cristalline d'une culture de *Bacillus amylobacter* se développant sur un milieu contenant de l'amidon. Il nomme ce produit cristallisé « celluloline » en raison de similitudes avec la cellulose (stabilité relative envers l'hydrolyse par exemple) et observe même l'existence de deux sortes de « cellulosines » [1], les α et β -cyclodextrines. Entre 1903 et 1911, Scherdinger, au cours de ces études sur des micro-organismes résistant à la chaleur et responsables d'empoisonnement a réussi à isoler en 1904 la bactérie responsable de la formation des cyclodextrine (*bacillus maceraus*). Celle ci reste à ce jour, la source d'enzyme la plus fréquemment utilisée pour produire les cyclodextrines.

La structure cyclique des cyclodextrines a été inconnue jusqu'à 1938, date à laquelle Frendenberg et ses collaborateurs ont relevé que les cyclodextrines sont constituées par un assemblage cyclique de D (+) glucopyranose liés par des liaisons α -1,4 [2]. Ils ont publié également la description de la préparation et la purification des deux oligosaccharides cycliques. On doit notamment la découverte de la γ -cyclodextrine (8 unités glucose) à Frendenberg en 1948.

Les nouvelles cyclodextrines ont été découvertes: la δ - et la ε -cyclodextrine (9 et 10 unités glucose) par French en 1957 et la ξ - et η -cyclodextrine (10 à 12 unités glucose) par Thomas et Stewart en 1965. La structure chimique exacte, les dimensions et la masse

des différentes cyclodextrines, ainsi que la nature des liaisons, sont incontestablement établies [3].

Au début des années cinquante, les propriétés complexantes de la cyclodextrine furent élucidées et les premiers travaux décrivant les cyclodextrines comme des modèles enzymatiques ont été publiés par Cramer en 1953 [4].

Durant ces dernières décennies (depuis 1970) la recherche s'est orientée vers la production et l'utilisation industrielle de cyclodextrines modifiées.

Un nombre important des dérivés de cyclodextrine est utilisé en chromatographie ou étudié comme porteurs potentiels de médicaments, stabilisateurs, catalyseurs,.....

Les cyclodextrines peuvent être considérées comme un bon exemple de transfert entre la recherche fondamentale et les applications industrielles [5].

1.2 Nomenclature

Les Cyclodextrines sont également appelées cycloglucanes, cyclomaltosides, cycloamyloses ou dextrines de Schardinger, le terme de cyclodextrine est de loin le plus employé.

Une lettre grecque indique le nombre d'unité glucose entrant dans la composition des cyclodextrines : α pour 6, β pour 7, γ pour 8, δ pour 9 etc... L' α -cyclodextrine la β -cyclodextrine et la γ -cyclodextrine sont les trois plus utilisées. La β -cyclodextrine est la plus produite, la moins chère et la plus utilisée.

1.3 Obtention

Les amidons sont des polysaccharides constitués par la répétition d'unités monomères glucose (glucopyranose). Ils représentent la principale forme de réserve nutritive des végétaux qui stockent les hydrates de carbone à l'état de granules dans les tiges, les fruits, les tubercules ou les racines selon l'espèce. Les amidons provenant de diverses plantes diffèrent par leur composition chimique, et une espèce végétale donnée peut même renfermer plusieurs amidons de compositions différentes [6].

L'une des variétés d'amidon, l'amylose (figure I-1), est composée d'environ 250 à 300 unités glucose liées par des ponts disaccharides α -1,4.

Sa structure et ces conformations ont été étudiées par Casu en 1966. Il a montré que la macromolécule d'amylose a une structure flexible, sous forme d'hélice, qui peut prendre par rotation des unités monomériques autour des liaisons glucosidiques, diverses conformations. Les spectres IR et RMN confirment la conformation chaise des unités glucopyranosiques.

De plus l'existence de pont hydrogènes intermoléculaires contribue à stabiliser les hélices. Il a obtenu des résultats similaires en étudiant les cyclodextrines, en particulier l' α -cyclodextrine [7-10].

L'amylopectine (figure I-2) est un amidon plus complexe. Elle renferme environ 1000 unités glucose et sa structure est ramifiée. Les chaînes latérales constituées d'environ 25 unités glucose, sont attachées à la chaîne principale à l'aide de jonction disaccharides α -1-6.

A noter que la cellulose (figure I-3), qui est un autre polymère du glucose et qui se trouve dans la plupart des végétaux, a une masse moléculaire très élevée (3000 unités glucose), et sa structure n'est pas ramifiée.

Sa caractéristique chimique fondamentale réside dans l'existence de liaison β -1,4 entre les unités glucose.

Les cyclodextrines sont des oligomères cycliques du glucose issus de la dégradation enzymatique de l'amidon, plus précisément de l'amylose [11].

Différent amidons sont utilisés pour la préparation des cyclodextrines, mais les meilleurs rendements sont obtenus avec l'amidon de pomme de terre [12].

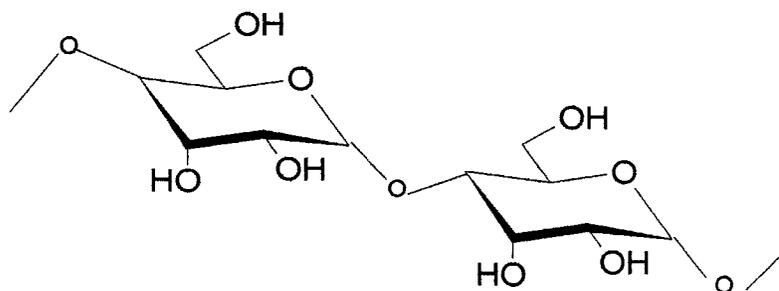


Figure I-1 : Structure de l'amylose

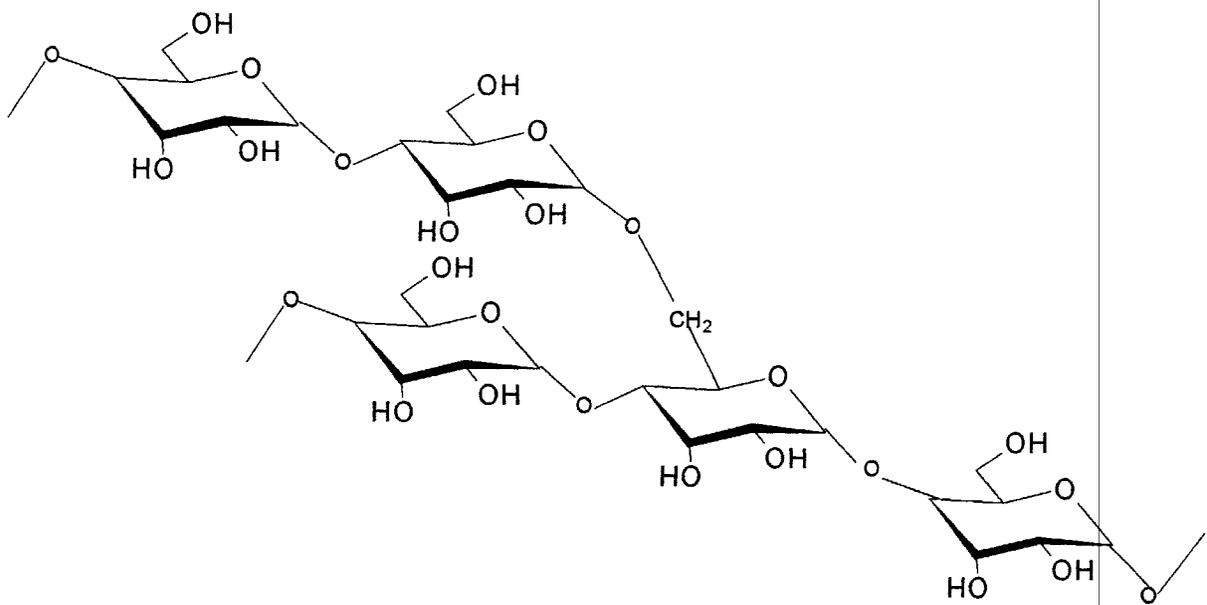


Figure I-2: Structure de l'amylopectine

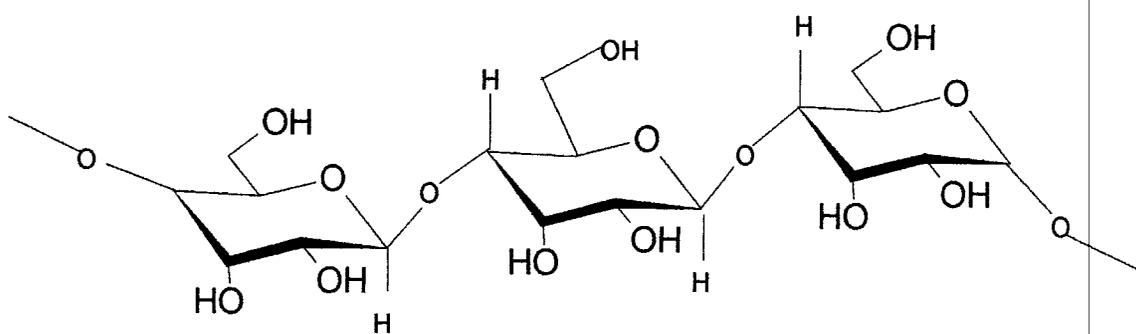


Figure I-3: Structure de la cellulose.

L'enzyme, la cyclodextrine glycosyl transférase (CGT ase), est produite par différents bacilles, notamment *Bacillus macerans*. La structure hélicoïdale de la macromolécule est détruite au profit d'une structure cyclique formée par des liaisons α -1,4. Un transfert de liaisons permet de relier entre les spires que forme l'amidon en solution aqueuse pour donner des oligosaccharides couronnés [7-11, 13-17].

De part l'origine biologique des cyclodextrines, seuls les énantiomères dextrogyres des cyclodextrines sont formés, les énantiomères lévogyres n'étant obtenus jusqu'à présent que par des procédés synthétiques très coûteux [19]. D'autres souches bactériennes productrices d'enzymes peuvent être utilisés [16, 19, 20, 26]. (Voir tableau I-1).

Tableau I-1 : Bacilles producteurs d'enzymes CGT ases

Bacillus macerans
Klebsiella pneumonie
Bacillus stearothermophilus
Bacillus megaterium
Bacillus circulans

Selon leur origine, ces enzymes agissent de façon spécifique sur l'amidon en donnant des proportions définies d' α , de β et de γ -cyclodextrine.

Les enzymes produites par *Bacillus macerans* et *Klebsiella pneumonie* forment principalement l' α -cyclodextrine, alors que celles produites par *Alkalophilic bacterium* N° 38-2 forment préférentiellement la β -cyclodextrine [20]. Les facteurs enzymologiques et thermodynamiques, ainsi que l'addition d'agents précipitants sélectifs, jouent sur la proportion des différentes cyclodextrines obtenues [6, 15,20-22].

La préparation des cyclodextrines peut être donnée en quatre phases principales : [20]

- Culture d'un micro-organisme produisant l'enzyme CGT ase.
- Séparation de l'enzyme du milieu, puis concentration et purification de l'enzyme
- Conversion enzymatique de l'amidon en solution aqueuse en un milieu de dextrines cycliques et non cycliques.
- Séparation des cyclodextrines du mélange de conversion, purification et cristallisation.

Les difficultés d'obtention sont multiples : [12, 13, 15, 20,21] :

- Chez la plupart des amidons, le taux d'amylose oscille entre 15 et 25%. Le rendement en cyclodextrine à partir de la matière première est donc relativement faible [6,23]. D'autant plus que la dégradation de l'amidon par la CGT ase mène à un mélange de trois principales cyclodextrine α , β , et γ avec des maltoses et divers oligosaccharides, qu'il est nécessaire de séparer [13, 15,20].

- L'amylose donne des solutions instables, elle est trop sujette à des précipitations inopportunes, et se désagrège au cours du temps (phénomène dit de rétrogradation) [6,23].
- La CGT ase de *Bacillus macerans* ne convient pas à une production industrielle, car elle même est difficile à produire et surtout instable à la chaleur [15,23]. L'industrie utilise plutôt la CGT ase *Alkalophilic bacterium* N° 38-2 pour la production de la β -cyclodextrine. En effet cette enzyme est encore active à 80°C et à pH compris entre 6 et 10, c'est à dire sous des conditions qui évitent les dommages par d'autres micro-organismes [22]. Ainsi 80% d'amidon peut être converti en β -cyclodextrine avec une très faible quantité d'autres cyclodextrines [16]. Cette méthode a l'avantage de ne pas utiliser d'agent précipitant sélectif souvent toxique.
- les solvants utilisés pour précipiter les cyclodextrines présentent une certaine toxicité, comme le trichloréthylène ou le bromobenzène. De nos jours, on essaye d'utiliser des mélanges de solvants aqueux à base d'alcool [15,21] qui permettent d'isoler une cyclodextrine particulière [20]. En effet, le produit final est celui qui est continuellement isolé du mélange réactionnel. Les différentes cyclodextrines peuvent être obtenues avec de très bon rendement et avec une remarquable pureté (99%) [19,21] (voir tableau I-2).

Tableau I-2 : Synthèse de cyclodextrine par dégradation enzymatique de l'amidon

Cyclodextrine	précipitant (non solvant)	Rendement (%)
α	1-décanol	40
β	Toluène	50 -60
γ	cyclohexadec-8-én-1-one	40-50

- Enfin, parmi les différentes cyclodextrines, toutes ne présentent pas le même intérêt. Les cyclodextrines à 5 (et moins) unités glucose n'existent pas pour des raisons de contrainte stérique [24,25]. Les cyclodextrines à 9 (et plus) unités glucose sont difficiles à purifier et leurs propriétés complexantes sont faibles [17].

2. Structure et propriétés

2.1 Structure chimique

Les Cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques, constitués par l'assemblage de 6 voir 12 motifs glucose (unités glucopyranoses) reliés par des liaisons α -1,4. Ces composés se présentent sous forme d'anneau, de godet ou d'abat-jour, conséquence de la conformation chaise des résidus glucopyranoses et leurs liaisons glycosidiques du type α -1,4 [13, 14, 15].

La figure I-4 met en évidence la forme conique tronquée et la rigidité de la molécule de cyclodextrine. Les cyclodextrines possèdent approximativement un axe de symétrie C_n .

Elles se caractérisent plus précisément par une structure toroïdale tronconique présentant un arrangement spatial des groupements fonctionnels de cyclodextrines, primaires portés par les carbones C_6 bordant le petit diamètre (A) et secondaires portée par les carbones C_2 et C_3 bordant le grand diamètre (B) et dans la partie interne des atomes d'hydrogène, de carbone, et des liaisons éthéroxydes.

De cette structure en couronne en découlent toutes les particularités de cette molécule et ses propriétés : la densité électronique élevée due aux oxygènes glucosidiques transforme l'intérieur de la cyclodextrine en une cavité hydrophobe (C) ayant un caractère apolaire (base de Lewis) [26] et un caractère hautement hydrophile pour la partie externe [17,26]

Signalons que les groupes hydroxyles primaires qui se trouvent du côté le plus étroit peuvent tourner légèrement de façon à bloquer partiellement la cavité, alors que les groupes hydroxyles secondaires situés sur les chaînes relativement rigides (coté le plus ouvert) ne le peuvent pas [14,20,24,25].

Une rotation complète d'une unité glucose autour d'un axe C₁-C₄ est impossible pour des raisons stériques. Donc les protons H₃ et H₅ sont toujours situés à l'intérieur du tore. Tandis que les protons H₁, H₂ et H₄ sont toujours dirigés vers l'extérieur.

La structure macrocyclique, hydrophilie externe et l'espace interne apolaire, confèrent aux cyclodextrines leurs propriétés très particulières.

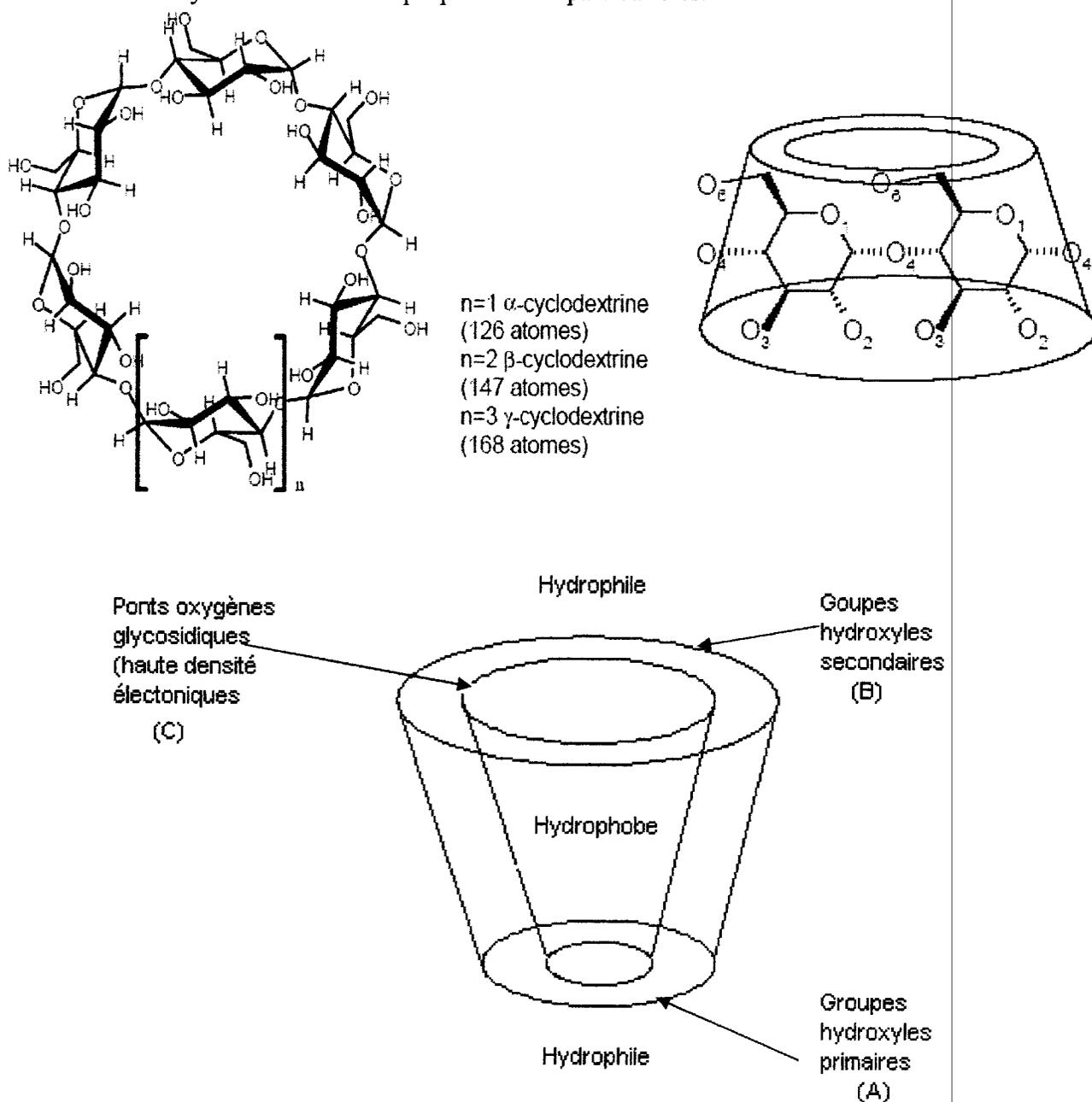


Figure I-4 : Structure des Cyclodextrines

2.2 Propriétés physico-chimiques

Le tableau I-2 donne les dimensions et les caractéristiques physicochimiques importantes des trois principales cyclodextrines α , β , et γ .

A cause de la forme conique des cyclodextrines et des déviations par rapport à la symétrie idéale C_n , les dimensions ne peuvent être obtenues qu'avec une précision de $\pm 0,4 \text{ \AA}$

Tableau I-2 : Caractéristiques des trois principales cyclodextrines

Caractéristiques	Cyclodextrine		
	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unité Glucose	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Hauteur du tore (\AA)	8	8	8
Diamètre de la cavité (\AA)	~5,2	~6,6	~8,4
Volume approximatif de la cavité (\AA^3)	174	262	427
pK _a à 25°C	12,3	12,2	12,1
Pouvoir rotatoire [α] à 25°C (raie D du Sodium)	+150,5	+162	+177,4
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100ml)	14,5	1,85	23,2
ΔH^0 de solubilisation (Kcal/mol)	7,67	8,31	7,73
ΔS^0 de solubilisation (cal/mol/K)	13,8	11,7	14,7

Notons que la β -cyclodextrine est la moins soluble des cyclodextrines dans l'eau. Elle est donc la plus facile à purifier par recristallisation [13, 14, 20]. Cette différence de solubilité s'explique par l'établissement de liaisons hydrogènes qui unit les groupes hydroxyles secondaires deux à deux.

Ces liaisons hydrogènes intramoléculaires stabilisent la molécule rendant rigide sa structure [24], et empêchent ainsi l'hydratation de la molécule [20].

Cette ceinture de liaisons hydrogènes n'est observable que dans la α et γ -cyclodextrine, car la taille des cycles est soit trop petite (α), soit trop grande (γ) pour observer ce phénomène. La γ -cyclodextrine possède une structure non coplanaire flexible et elle est donc la plus soluble des trois cyclodextrines courantes [20].

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau augmente rapidement avec la température, et elle varie en fonction de la nature et de la concentration du solvant [11,12].

Le tableau I-3 donne quelques valeurs pour la β -cyclodextrine

Tableau I-3 : Solubilité en g/100ml de β -cyclodextrine dans différents Solvants et à différentes températures

Solvants	Température	
	25°C	45°C
Eau	1,85	3,1
Ethanol	0,1	0,1
Glycérol	4,3	0,8
Diméthylformamide (DMF)	excellente	excellente
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	excellente	excellente
N,N-Diméthylacétamide (DMac)	excellente	excellente

Le pKa des groupes hydroxyles secondaires de la β -cyclodextrine est de 12,2 il est faible par comparaison aux dextrine non cycliques.

Il est due à la stabilisation de l'ion alkoxide par des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les groupes hydroxyles voisins, et aux effets inductifs des atomes d'oxygènes électronégatifs [26].

Les cyclodextrines sont inodores et ont un goût très faiblement sucré . Elles ne sont pas réductrices et sont complètement résistantes à l'hydrolyse enzymatique habituelle des amidons.

Toutefois l' α -amylase est capable d'hydrolyser les cyclodextrines mais en général à un faible taux [12,15,20].

Si les cyclodextrines ne présentent aucun intérêt nutritionnel direct, elles ne présentent aucune toxicité non plus, comme en témoigne les nombreux tests effectués, notamment par voie orale.

Les cyclodextrines à 6, 7 ou 8 unités glucose sont en effet inoffensives pour tous les organismes vivants, où elles s'hydrolysent lentement pour libérer leurs 6,7 ou 8 unités glucose. Elles ne sont ni embryotoxiques, ni tératogènes et ni mutagène. Leur métabolisme est à peu près identique à celui de l'amidon de pomme de terre [6,12,23].

L'administration orale de cyclodextrine à des rats ou à des chiens n'est pas toxique si la dose journalière ne dépasse pas 3% de la ration alimentaire. Chez l'homme la prise journalière ne doit pas excéder 1 à 2 grammes [12,16,21, 23,26].

3. Modification chimique de la cyclodextrine

3.1 Quelques Dérivés de la cyclodextrine

La modification des cyclodextrines offre aux chimistes d'énormes opportunités (modèles d'enzymes, augmentation de la solubilité, amélioration des activités catalytiques), mais aussi de très grands défis.

Les défis proviennent de la présence d'une cavité hydrophobe et de nombreux groupes hydroxyles.

Les hydroxyles en position 2,3 et 6 sont en compétition, et rendent donc la modification sélective extrêmement difficile.

La cyclodextrine peut être modifiée par [20] :

- La substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène des hydroxyles primaires et /ou secondaires,
- La substitution d'un ou plusieurs hydroxyles primaires et /ou secondaires.
- L'élimination de l'atome d'hydrogène du groupement
- Le clivage d'une ou plusieurs liaisons C₂-C₃ par l'oxydation périodique.

Deux facteurs primordiaux influençant la modification sont le caractère nucléophile des hydroxyles et l'aptitude de la molécule de cyclodextrine à former un complexe avec le réactif utilisé. Parmi les trois séries de groupes hydroxyle, ceux en position 6 sont plus basiques, ceux en position 2 sont plus acides et ceux en position 3 sont les moins accessibles [27].

Ainsi dans les circonstances normales, les électrophiles attaquent préférentiellement les OH en position 6. En milieu basique, les hydroxyles en position 2 sont les premiers à être déprotonés et forment des oxianions encore plus nucléophiles que les hydroxyles en position 6 [29].

Dans la pyridine comme solvant, le chlorure de tosyle réagit avec l' α -cyclodextrine donnant un produit tosylé substitué en position 6, tandis qu'en milieu basique cette réaction conduit à l' α -cyclodextrine substituée en position 2 [28].

La taille de la cavité des cyclodextrines a aussi un effet marquant sur la force de l'orientation du complexe et donc sur la position substituée du produit final. Par exemple en milieu aqueux la réaction du chlorure de tosyle avec l' α -cyclodextrine donne un produit substitué en position 2 et avec la β -cyclodextrine un produit substitué en position 6 [30].

La complexation du réactif avec la cavité de la cyclodextrine peut être évité par la protection des groupes hydroxyles. Le groupe porteur le plus utilisé est le tertbutyldimethylsilyl, il est facilement éliminé du produit une fois la synthèse terminée [31,32].

3.1.1 Les cyclodextrines méthylées

En introduisant des groupes méthyle sur les hydroxyles en position 2,3 ou 6 de la cyclodextrine [19,26], les liaisons hydrogènes intramoléculaires sont supprimées, et la conformation macrocyclique devient plus flexible, la solubilité de ces dérivés méthyles est beaucoup plus élevée que celle des cyclodextrines naturelles mais elle diminue quand la température augmente [25].

La plus connue et utilisée à la fois en pharmacie et en médecine grâce à sa plus faible toxicité que la β -cyclodextrine est la 2,6-di-o-méthyl- β -cyclodextrine notée généralement DIMEB [19, 26].

3.1.2 Cyclodextrines hydroxyalkylées

Les deux plus connus sont la 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrine (HP- β -CD) et l'hydroxyethyl- β -cyclodextrine [19, 21, 26]. Ces dérivées sont beaucoup plus solubles dans l'eau que la β -cyclodextrine [33]. Ce sont d'excellents solubilisants de substrats divers et aucun complexe cristallin ne précipite même pour de hautes concentrations en dérivés de cyclodextrines, phénomène qui est souvent observé avec la β -CD [33].

3.1.3 Cyclodextrines branchées

Les cyclodextrines branchées, telles que la glycosyl- β -cyclodextrines ont également la propriété d'être beaucoup plus solubles dans l'eau que la β -cyclodextrine [19,21,26]. Les capacités de complexation de ces deux dérivés sont similaires à celle de la β -CD.

Toutefois, l'accroissement de la solubilité de substrats faiblement hydrosolubles par les cyclodextrines branchées est nettement plus important que celle par la β -cyclodextrine [26].

3.1.4 Polymères de cyclodextrine

Ce sont des molécules contenant au moins deux unités de cyclodextrine liées de manière covalente [16,19], ces dérivées peuvent être, soit hydrosolubles, soit sous forme de gel [20, 26,34,36]. La manière la plus courante pour préparer ces polymères est la réaction en milieu alcalin des fonctions hydroxyles des cyclodextrines avec l'épichlorhydrine. L'obtention de polymères solubles nécessite l'arrêt de la polycondensation avant la gélification du système. En effet la polyfonctionnalité des cyclodextrines entraîne une réticulation au delà d'un certain degré de polymérisation, ce qui conduit à des gels insolubles. Ces polymères sont capables de former des complexes d'inclusion avec différents substrats mais leur comportement complexant (constante de stabilité par exemple) diffère généralement de celui de la cyclodextrine libre [25, 37-39].

Les polymères de cyclodextrines insolubles peuvent être utilisés dans la chromatographie d'inclusion de gel ou d'affinité [16,40].

Les dérivés hydrosolubles sont largement employés dans l'industrie pharmaceutique, notamment dans la formulation de médicaments [41].

3.1.5 Cyclodextrines greffées sur des polymères

Une modification chimique peut être effectuée sur un polymère en introduisant une molécule de cyclodextrine sur les chaînes latérales de ce polymère [16, 19, 42-49].

Le greffage de la cyclodextrine a été réalisé sur des polyamines, la polyvinylamine [44-49], la polyallylamine [48] et la polyéthylèneimine [49].

La figure I-5 montre l'exemple de la polyallylamine substituée par une cyclodextrine.

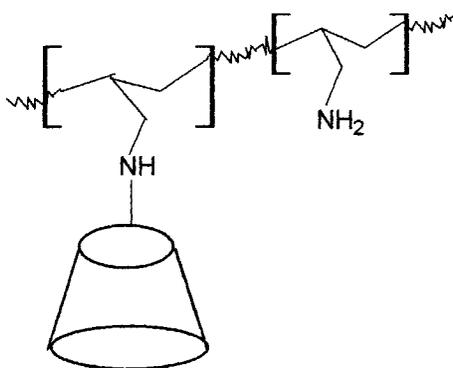


Figure I-5 : Polyallylamine substituée par une cyclodextrine

Il est également possible de polymériser de manière radicalaire un monomère substitué par la cyclodextrine [34, 35]. La figure I-6 montre l'exemple d'un polyacrylate de cyclodextrine obtenu par ce procédé.

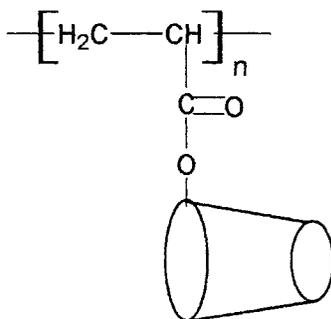


Figure I-6 : Polyacrylate de cyclodextrine

Ces polymères peuvent être utilisés comme supports pour la chromatographie liquide haute performance (HPLC) [44, 45, 48, 49].

3.1.6 La 2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propyl β -cyclodextrine (β CDMAHP)

La structure de la β -CDMAHP est la suivante:

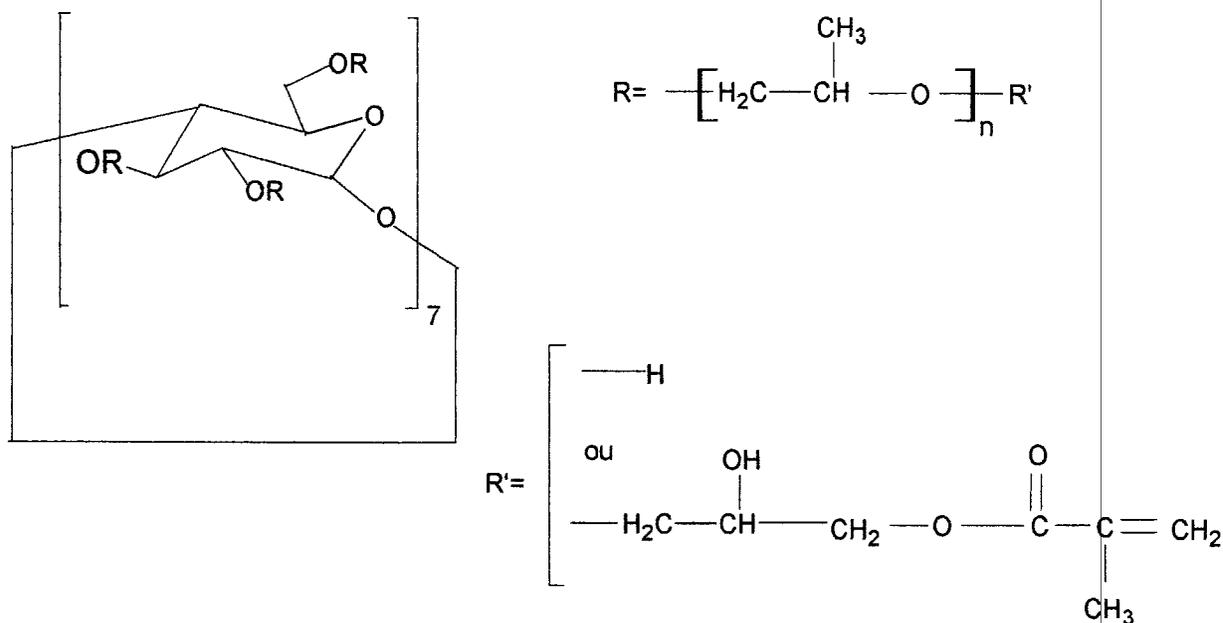


Figure I-7 : Structure du 2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propyl β -cyclodextrine

Ce dérivé est synthétisé à partir de la β -cyclodextrine naturelle, qui est antérieurement convertie en 2-hydroxypropyl β -cyclodextrine par la réaction directe de la β -cyclodextrine dissoute dans une solution aqueuse de soude avec l'époxypropane à basse température.

Le 2-hydroxypropyl β -cyclodextrine est substitué ensuite par le méthacrylate de glycidyle. Le produit final n'est soumis à aucune purification, il contient probablement un mélange de différents dérivés de la β -cyclodextrine.

C'est un produit très soluble dans l'eau (>50 g /100 g d'eau à 25°C).

3.1.7 La monochlorotriazinyl β - cyclodextrine (β -CDMCT)

La structure chimique de la β -CDMCT est la suivante :

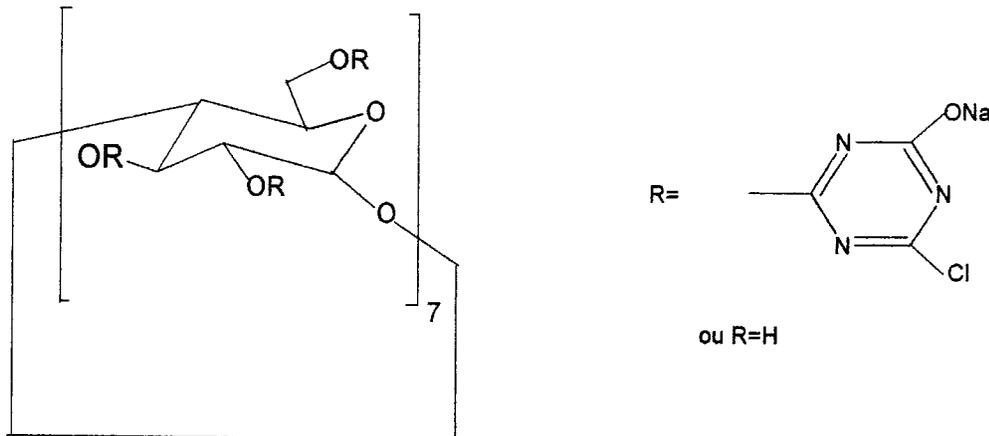


Figure I-8 : Structure de La monochlorotriazinyl β - cyclodextrine

Les premiers travaux concernant ce dérivé ont été réalisés en 1989 par C.-e lin et ses collaborateurs [50].

La synthèse a été proposée en une seule étape à partir du chlorure de cyanure dissous dans l'acétone et de la β -cyclodextrine dissoute dans une solution tampon de Na_2CO_3 .

Le dérivé obtenu possède en moyenne deux molécules de dichlorotriazinyl par β -cyclodextrine.

La synthèse est constituée de deux réactions [51], la première étape consiste à transformer le trichlorotriazine en sel de sodium dichlorotriazine en milieu aqueux à basse température en présence d'un émulsifiant. La seconde réaction est la condensation entre le dichlorotriazine et la β -cyclodextrine en milieu alcalin.

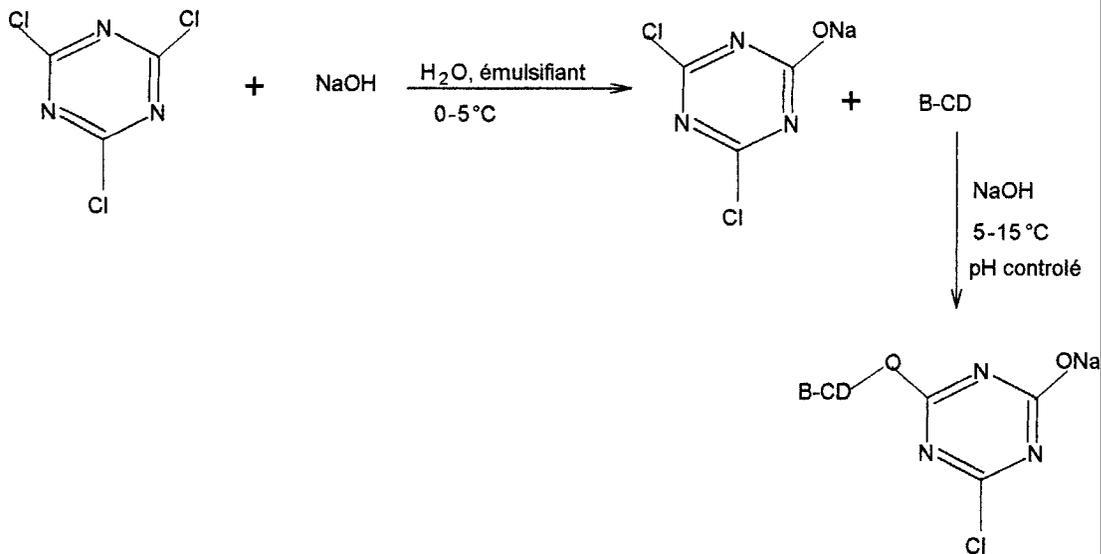


Figure I-9 : synthèse de la (β -CDMCT)

3.1.8 La mono-6-(triméthoxysilyl) aminopropyl- β -cyclodextrine (β -CDAPS)

Ce nouveau dérivé est synthétisé au laboratoire à partir de β -CDOTS et du γ -aminopropyltriméthoxysilane dans des conditions anhydres, la réaction est la suivante

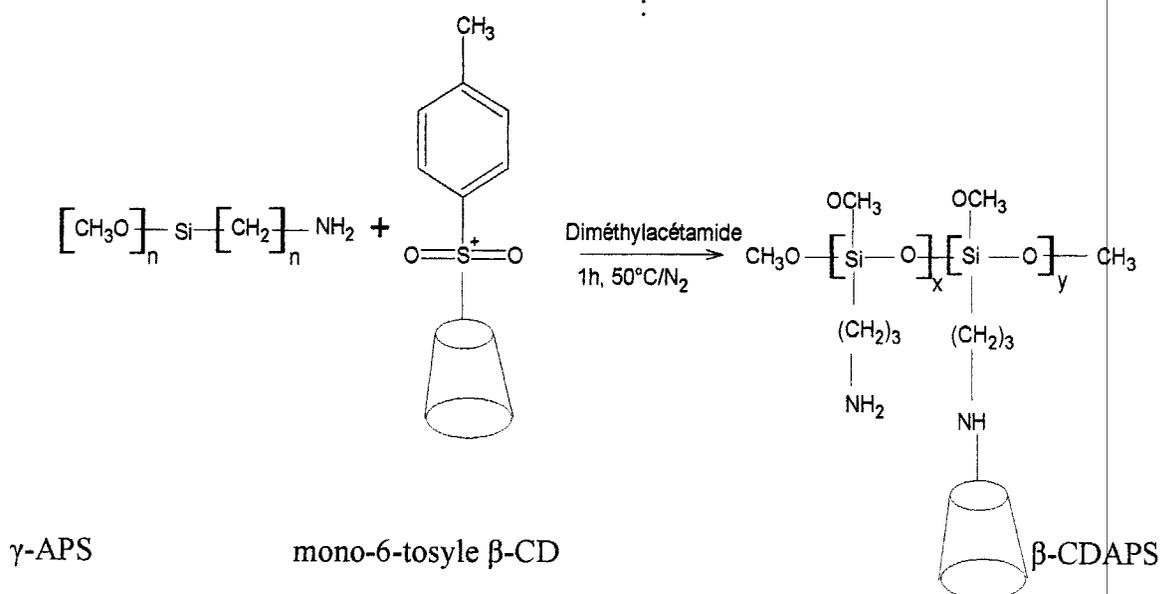


Figure I-10 : synthèse de La mono-6-(triméthoxysilyl) aminopropyl- β -cyclodextrine

Dans les décennies avenir, les nouvelles applications des cyclodextrines sont attendues dans les domaines de la protection de l'environnement, de la biotechnologie et d'autres industries comme le textile.

L'utilisation des cyclodextrines dans la réduction de la pollution est principalement basée sur la formation des complexes d'inclusion de la cyclodextrine avec les substances toxiques ou les polluants. L'inclusion permet d'accélérer la désintoxication, d'éliminer les polluants de l'environnement et de réduire l'émission des polluants.

5. Complexes d'inclusion

La propriété la plus remarquable des cyclodextrines est leur capacité de former des complexes d'inclusion avec diverses variétés de molécules. En effet, les cyclodextrines se comportent comme des molécules « refuges », des « hotes », capables d'inviter dans leur espace interne, de façon réversible, un très grand nombre de substrats.

Les molécules complexées sont très variables, allant des réactifs polaires comme les acides, les amines jusqu'aux hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, en passant par les ions, halogénures notamment (I⁻, ClO₄⁻) [57].

5.1 Facteurs régissant la formation du complexe

La formation du complexe d'inclusion est régie essentiellement par deux facteurs : la géométrie et la polarité de la molécule invitée.

La géométrie est un facteur déterminant de la formation du complexe d'inclusion : le substrat doit avoir une taille compatible avec celle de la cavité de la cyclodextrine.

En général, la stabilité des complexes d'inclusion augmente avec la capacité de l'invité à s'emboîter dans la cavité de l'hôte. Ainsi des complexes stables ne seront pas formés avec des substrats trop petits car ceux-ci glisseront hors de la cavité.

De même, la formation d'un complexe d'inclusion sera également impossible avec des molécules trop grosses pour pénétrer même partiellement dans la cavité de la cyclodextrine.

L'association cyclodextrine-molécule invitée se fait en principe sur une base équimoléculaire. Mais quand une molécule invitée est trop grande pour être totalement

incluse dans une seule cavité, son autre extrémité peut alors également être encapsulée par une autre molécule de cyclodextrine. D'autres complexes avec différentes stoechiométries peuvent alors se former, par exemple 2 :1 [58], 2 :2 [59], 3 :26 [60], 3 :2 [61], 4 :5 [62] et bien d'autres. Il est aussi possible de faire des complexes de types 26 :2 [63] ou des complexes à trois composants [64,65].

Le cas d'une molécule amphiphile peut également se présenter, c'est alors la partie la plus apolaire (hydrophobe) qui entre dans la cavité, de façon à établir le plus grand recouvrement des zones hydrophobes, alors que la partie la plus polaire (hydrophile) reste à l'extérieur de la cavité, pour assurer un meilleur contact entre le solvant et les groupes hydroxyles externes.

La polarité est aussi un facteur capital dans la formation du complexes d'inclusion : le substrat doit avoir plus d'affinité pour la cyclodextrine que pour le solvant dans lequel il est dissous, en général l'eau. Les molécules moins polaires que l'eau sont complexées par les cyclodextrine, celles qui sont très hydrophiles, hydratées ou ionisées ne sont pas ou sont faiblement complexées.

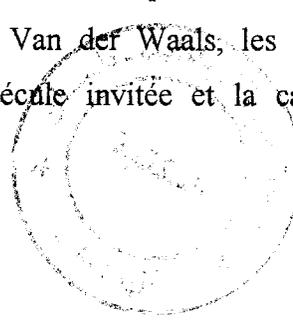
Citons un exemple parmi tant d'autre : le benzène sulfonate de sodium présente deux groupes capables de pénétrer dans la cavité de l' α -cyclodextrine, le cycle benzénique et le groupe sulfonate. Il a été montré que l'orientation du cycle benzénique dans la cavité est plus stable que l'orientation du groupe sulfonate polaire. L'explication est la suivante : la cavité de la cyclodextrine étant moins polaire que milieu aqueux environnant, plus le substrat est polaire et moins sa tendance à aller vers la cavité est grande, donc moins grande est la stabilité du complexe obtenu [12].

La stabilité du complexe est proportionnelle au caractère hydrophobe du substrat.

Plus le substrat est polaire et moins sa tendance à aller vers la cavité est grande, donc moins grande est la stabilité du complexe obtenu [12,56].

5.2 Interaction intervenant dans la complexation

Les interactions impliquées dans la formation des complexes d'inclusion de cyclodextrine avec un substrat peuvent être de type Van der Waals, les interactions hydrophobes (entre la partie hydrophobe de la molécule invitée et la cavité de la



Cyclodextrine), des liaisons hydrogène (entre les groupes polaires de la molécule invitée et préférentiellement les groupements OH-C₆ de la cyclodextrine) [56].

Le mécanisme de formation du complexe substrat/cyclodextrine est illustré par la figure I-11

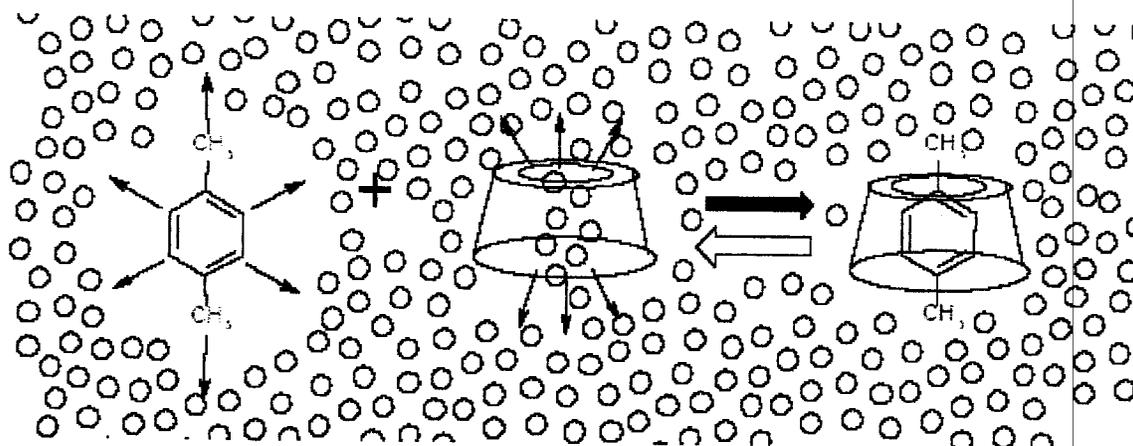


Figure I-11: mécanisme de l'inclusion d'un composé aromatique en solution par la cyclodextrine (exemple du p-xylène). Les flèches matérialisent les interactions entre le solvant (eau) et les régions hydrophobes des molécules [20]

En solution aqueuse, la cavité de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau qui se trouvent dans un état énergétique défavorable, du fait des interactions polaires apolaires, et sont donc facilement expulsées hors de la cavité par des molécules moins polaires que l'eau.

De plus les composés organiques dissous dans l'eau présentent une préférence pour les environnements hydrophobes. Ce phénomène de complexation est la résultante d'une multitude d'interactions (substrat/solvant, cyclodextrine/substrat et cyclodextrine/solvant) qui conduisent à l'état thermodynamique le plus stable.

Cramer, en 1967 [66], propose six étapes élémentaires pour former un complexe d'inclusion cyclodextrine-substrat :

- le substrat s'approche de la molécule de cyclodextrine.
- les molécules d'eau s'échappent de la cavité de la cyclodextrine et acquièrent un niveau d'énergie correspondant à celui de l'état gazeux. Les interactions de Van der Waals et le nombre de liaison hydrogène diminuent, tandis que les degrés de liberté de translation et de rotation des molécules d'eau libérées augmentent.
- La molécule invitée se libère de la couche d'eau qui l'enrobe, et acquiert aussi un état différent. la couche d'eau se disperse et se réarrange.
- La molécule invitée, considérée comme étant dans l'état d'un gaz parfait, entre à l'intérieur de la cavité vide et le complexe est stabilisé par des interactions de Van der Waals et/ou de liaison hydrogène.
- Les molécules d'eau expulsées se réarrangent et créent entre elles des liaisons hydrogène.
- La structure de l'eau est restaurée autour de la partie du substrat qui reste au contact avec le solvant, et intégrée à la couche d'eau hydratant la cyclodextrine.

6. Références bibliographiques

- [1]A. Villiers :Compt. Rend. Hebd. *Séance Acad. Sci.*, Vol. 112, P.536, 1891.
- [2]Y.Mizobuchi, M. Tanaka, T. Shono. *J. Chromatogr.*, Vol. 194, P. 153, 1980.
- [3]D.French, M. L.Levine, J.H. Pazur, E. Norberg. *J.Am. Chem.Soc.*, Vol. 71, P.353, 1949.
- [4]F. Cramer. *Chem. Ber.*, Vol. 86, P.1576, 1953.
- [5]J.Szejtli *Comprehensive supramolecular chemistry:cyclodextrins-HistoricalBackground*. Vol. 3, P. 3, 1998.
- [6]M.Maury et J.Roque: *biofutur*, n°49, P. 17, 1986.
- [7]B.Casu : *la chimica et l'industria*, Vol. 48 .n°9, P. 921,1966.
- [8]B.Casu et M.Reggiani :*starke*, n°7, P.218,1966.
- [9]B.Casu :*Chemica delle macromolecole*, P.3,1966.
- [10]B.Casu, G.G.Gallo, M. Reggiani et A. Vigevani: *Die starke*, n°12, P.387, 1966.
- [11]D.French, M. L. Levine, J.H. Pazur et E. Norberg : *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 71, P.353,1949.
- [12]D.Duchene, B.Deberuère et A. Bretillon: *labo pharma. Probl. Tech.*, Vol. 32, n°348, P. 842,1984.
- [13]M.L. Bender et M. Komiyama: "*cyclodextrin chemistry*" Springer, Berlin, 1978.
- [14]J. Szejtli: "*cyclodextrins and their inclusion complexes*" Akademia; Kiado, Budapest, 1982.
- [15]D.Duchene:"*Cyclodextrins and their industrial uses*" editions de santé, Paris, 1987.
- [16]W.Saenger: *Angrew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.19, P.34 ,1980.
- [17]R.J. Clarke, J.H. Coates et S.F.Lincoln:*Adv. Carbohydr. Chem. Biochem*, Vol. 46, P. 205 , 1988.
- [18]B.Casu: *Chimicaoggi*, P. 23, 1987.
- [19]G.Wenz: *angrew.chem. Int. Ed. Engl*, Vol. 33, P.803., 1994.
- [20]J. Szejtli: "*cyclodextrin technology*", Kluwer Academic Publishers , Dordrecht, 1988.
- [21]D.Duchene "*new trends in cyclodextrins and derivatives*", Editions de santé, Paris, 1991.
- [22]A.Mifune et A.Shima: *J.Synth. Org. Che. Jap.*, Vol. 35, P. 116, 1977.
- [23]L.J. Bovetto : « *la cyclodextrine glycosyltransférase* »

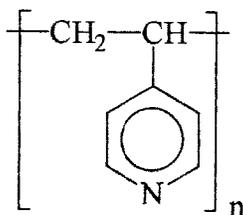
thèse de doctorat, université des sciences et technologies de lille 1, 1988 .

- [24]K. Ue Kama et M . Otagiri : CRC crit . Rev . ther . Drug carier syst . , Vol . 3, p. 1, 1987.
- [25]K. Uekama et T . Irie : *pharm . Int .* , Vol . 6, p. 1, 1985.
- [26]O. Bekers , E. V . Uijtendaal , J. H. Beijneu , A . Bultetw . J. M .
Underberg: Drug Dev . Ind . pharm . , Vol . 17 , n°11 , p . 1503 , 1991.
- [27]A . Hybl, R . E . Rundle , D.E. William *J. Am. Chem.Soc.*, Vol. 87, P. 2779,1965.
- [28]K . Fujita, S. Nagamura, T.Imoto. *Tetrahydron lett.*, Vol.25, P. 5673, 1984.
- [29]D.Rong, V.T. D'Souza *tetrahydron lett.*, Vol. 31, P.4275, 1990.
- [30]K.Takahashi, K. Hattori, F.Toda. *tetrahydron Lett.*, Vol. 25, P.3331, 1984.
- [31]K.Takeo , K. Uemura, H. Mitroh , *J. Carbohydr . Chem.*, Vol. 7, p. 293, 1988.
- [32]K. Takeo, M. Mitoh, K. Uemura . *Carbohydr. Res.* , Vol. 187, p. 203, 1989.
- [33]A. Yoshida, H. Arima ,K. Uekama et J. pitha , *Int. J. Pharm.*, Vol. 46, p.217, 1988.
- [34]M. Furue, A . Harada et S.-I. Nozakura : *J. polym. Lett .Ed.*, Vol. 13,p. 357, 1976.
- [35]A.Harada, M.Furue et S-I.Nozakura : *macromolecules*, Vol 9, P. 701, 1976.
- [36]B.Pöpping :«*immobilisation de cavités β -cyclodextrine sur un polelectrolyte (polyvinylimiodazole)-relation conformation-propriétés de complexation-adsorption sur des particules colloïdales* »
Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie (ParisVI)1993.
- [37]J.Szeman, E. Fenyvesi, J.Szejtli, H.Ueda, Y. Machida et T. Nagai.
J. Incl. Phenom., Vol. 5, P. 427, 1987.
- [38]T. Cserhati, G. Oros, E. Fenyvesi et J.Szejtli: *J. Incl. Phenom.*, Vol. 1, p. 395, 1984.
- [39]A.Harada,M.furue et S-I. Nozakura : *polym. J.* Vol . 13, P.777, 1981.
- [40]N.Wiedenhof: *Die starke*, Vol. 21, P.163,1966.
- [41]K.Uekama, M. Otagiri, T. Irie, H. Seo et N.Tsuruoka: *Int. J.Pharm.*, Vol. 23. P.35, 1985.
- [42]T.Seo, T. Kajihara et T.Lijima: *Makromol. Chem.*, Vol 188, P.2071, 1987.
- [43]B. Seville, N. Thuand, J. Piquion et N. Behar : *J Chromatogr. 7*, Vol. 409, p. 61, 198.
- [44]G .Crini,M.Morcellet :*J. Chromatogr . Sci.* , Vol .34, p.485,1996.
- [45]G.Crini, M. Morcellet et G.torri :*J.Chromatogr .Sci.*,Vol .34,p.477 ,1996 .

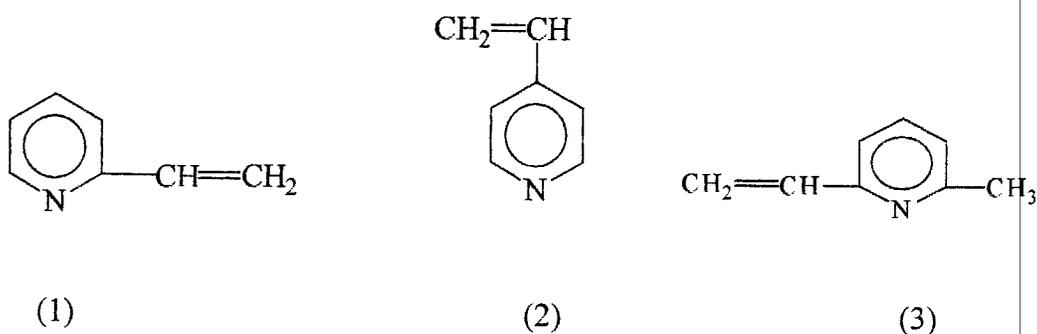
- [46] B. Martel, Y. Lekchiri, A. Pollet et M. Morcellet : *Eur. Polym. J.*, Vol. 31, p.1083, 1995.
- [47] B. Martel et M. Morcellet : *Eur. Polym. J.*, Vol 31, p.1089, 1995.
- [48] G. Crini, G. Torri, Y. Lekchiri, B. Martel, L. Janus et M. Morcellet : *Chromatogr.*, Vol.41, p.424, 1995.
- [49] G. Crini, Y. Lekchiri et M. Morcellet : *Chromatogr.*, Vol. 40 ; 296, 1995.
- [50] C.-e. Lin, C.h. Chen, C.-h. Lin, M.-h. Yang, J.-c. Jiang *J. Chromatogr. Sci.*, Vol.27, P.665, 1989.
- [51] H. Renschler, R. Hirsenkorn- *parc. 8th inter. Sym. Cyclodextrins* Eds.: J. Szetli, L. Szentekluwer Academic publishers, P.553, 1996.
- [52] A.R. Hedges *chem. Rev.*, Vol. 98, P. 2035, 1998
- [53] T. Nagai, H. Ueda *comprehensive Supramolecular Chemistry: cyclodextrin- aspects of drug formulation with cyclodextrins*, Vol.3, P. 57, 1998.
- [54] P.E. Shaw, J.H. Tatum, C. W. Wilson *J. Agric food Chem.*, Vol. 32, P. 832, 1984.
- [55] J. Fastrez *chimie nouvelle*, N°2, P. 5, 1983
- [56] S. Li, W. C. Purdy. *Chem. Rev.*, Vol. 92, p.1457, 1992.
- [57] J.F. Wojcik, R. P. Rohrbach *J. Phys. Chem.*, Vol. 79, P.2251, 1975.
- [58] G. C. Catena, F. V. Bright *Anal. Chem.*, Vol. 61, P. 905, 1989.
- [59] R. L. Schiller, S. F. Loncoln, J. H. Coates *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, Vol. 83, P. 3237, 1987.
- [60] F. M. Anderson, H. Bundgaard *Arch. Pha. Chem.*, Vol.11, P. 7, 1983.
- [61] A. Singer, H. Shity, R. Bar *Appl. Microbio. Biotech.*, Vol.35, P. 731, 1991.
- [62] Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada, D. Watanabe *Chem. Phar. Bull.*, Vol. 35, P. 409, 1987.
- [63] A. Ueno, K. Takahashi, T. Osa *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, P. 921, 1980.
- [64] C. Potanay, K. Fowler, G. Nelson, I. M. Warner. *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 207, P.251, 1988.
- [65] A. M. Pena, T. T. Ndou, J. B. Zung, K. L. Greene, D. H. Live, I. M. Warner *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 113, P. 1572, 1991.
- [66] F. Cramer, W. Seanger, H. C. Spatz *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 89, P. 14, 1967.

1. Introduction

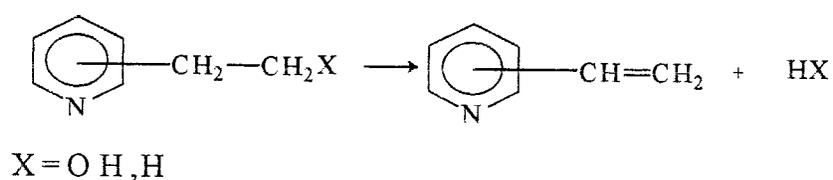
Les poly (4-vinylpyridine)(s) (P4VP) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s)



Parmi les monomères les plus utilisés nous citons, le 2-vinylpyridine (1), le 4-vinylpyridine (2), et le 2-méthyl-5-vinylpyridine (3)



Les vinylpyridines sont préparés par déshydrogénation des alkylpyridines correspondants ou par déshydratation des hydroxyalkylpyridines suivant l'équation :



Les monomères vinylpyridines sont principalement préparés par déshydrogénation de l'éthylpyridine en présence de l'eau oxygénée avec un rapport molaire (1/3) à 270-280°C [1]. Le 2-vinyl-5-éthylpyridine, le 2-vinylpyridine, le 4-vinylpyridine sont

synthétisés à partir du 2-méthyl-5-éthylpyridine, 2-méthylpyridine, 4-méthylpyridine par action de formaldéhyde et de l'acide sulfurique concentré à 260°C et sous 50atm de pression [2]. Par traitement de la 4-méthylpyridine avec l'acide acétique, l'acétone et le tertiobutylperoxyde ($\text{tert-C}_4\text{H}_9$)₂O₂ à 370-510°C, un bon rendement de 4-vinylpyridine peut être obtenu [3]. Les vinylpyridines peuvent aussi être préparées par déshydrogénation des alkylpyridines en présence de catalyseurs composés de Fe₂O₃ et de potasse à 540-700°C [4] sous pression réduite utilisant un catalyseur contenant 55-80 % MgO, 10-30% Fe₂O₃ ou Cr₂O₃, 5-10 % CuO, et 5% K₂O [5].

2. Rappels bibliographiques

-Polymérisation des vinylpyridines

Les vinylpyridines peuvent subir deux types de polymérisations, la polymérisation radicalaire et la polymérisation ioniques. En polymérisation radicalaire, la polymérisabilité du 4- vinylpyridine est similaire à celle du styrène. La présence d'un azote basique dans les vinylpyridines peut engendrer des facteurs propres provoquant la formation de complexes ou de sels avec le monomère. Bien que les groupes vinyles possèdent une forte densité électronique due à la présence des électrons π pour la propagation cationique, les initiateurs peuvent être désactivés par la formation de complexes avec le groupe pyridyle basique.

2.1 Polymérisation anionique et par coordination

La haute électronégativité de l'azote active le monomère " 4-vinylpyridine " vis à vis de l'attaque du carbanion.

La polymérisabilité anionique du vinylpyridine est très grande par rapport à celle du styrène. D'autre part, le carbanion formé à partir du vinylpyridine est moins réactif que l'anion styryle.

Les réactions de la poly (2-vinylpyridine) avec les anions styryle, α -methylstyryle et le cumyle ont été étudiées [6].

Par conséquence, il y a une possibilité de préparer des copolymères greffés par transfert anionique vers la chaîne ainsi, les carbanions et le transfert d'électrons peuvent tous les deux provoquer la polymérisation.

Parmi les systèmes d'initiation, on peut citer le n-butylythium, le sodium métallique dans l'amoniaque liquide et le bromure de phenylmagnésium.

2.2 Polymérisation radicalaire

Les amorceurs radicalaires sont capables de provoquer la polymérisation des monomères porteurs d'une double liaison, à l'inverse de la très haute sélectivité observée pour les amorceurs anioniques ou cationiques.

Les espèces radicalaires sont électriquement neutres et n'exigent donc pas de conditions particulières pour attaquer les liaisons et pour stabiliser les espèces radicalaires en phase de propagation. La stabilisation par résonance du radical responsable de la propagation se produit avec pratiquement tous les substituants. La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques:

- l'amorçage,
- la propagation
- la terminaison.

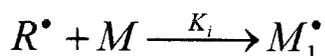
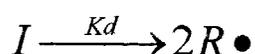
Étape d'amorçage

L'amorçage est une étape importante en polymérisation radicalaire, il peut se faire suivant quatre formes possibles

- Amorçage chimique
- Amorçage photochimique
- Amorçage radiochimique

Concernant la polymérisation de la poly(4-vinylpyridine) nous avons utilisé l'amorçage thermique de l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Dans cette étape initiale, on assiste à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse K_d et K_i respectivement.



où K_d , constante de vitesse de dissociation homolytique du catalyseur

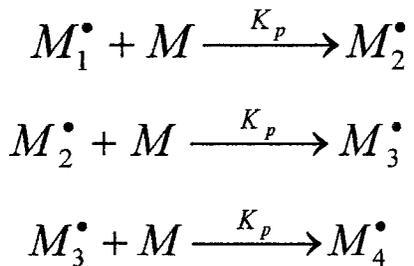
M représente le monomère

K_i la constante de vitesse de l'attaque des $R\bullet$ aux premiers monomères.

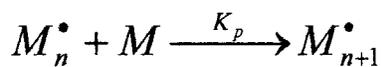
Etape de propagation

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères M_1 . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus.

Les additions successives peuvent être représentées par



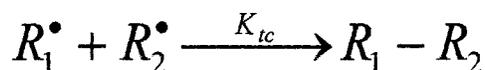
et plus généralement par :



où K_p est la constante de vitesse de propagation.

Etape de la terminaison

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par réactions radicalaires ou par réactions de dismutations bimoléculaires, et autres....



La dismutation consiste en un transfert d'un atome d'hydrogène situé en β du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portante d'une insaturation terminale.

3. Principales techniques de polymérisation du 4-vinylpyridine

3.1 Technique de polymérisation en masse

Les initiateurs radicalaires sont très réactifs et produisent des polymères très rapidement. Quand le 2-vinylpyridine contenant 1% de peroxyde de benzoyle est chauffée à 40°C pendant 6 heures [7] ou à 80°C pendant 2 heures [8]. Un solide cristallin soluble dans les alcools, acides minéraux et l'acide acétique a été obtenu.

La polymérisation en masse du 2-vinylpyridine en présence de 0.135% molaire d'AIBN à 60°C donne un taux de conversion de 10.6% après 30 minutes. Dans les mêmes

conditions, le styrène donne un taux de conversion de 1.7% ce qui nous amène à conclure que le 2-vinylpyridine est plus réactif que le styrène vis-à-vis de l'amorçage par l'AIBN.

3.2 Technique de polymérisation en solution

Harmon [9] a montré que les vinylpyridines peuvent être polymérisés en solution en ajoutant des initiateurs hydrosolubles dans des acides dilués. Un chauffage de la 2-vinylpyridine en présence de persulfate d'ammonium dans 15% d'acide chlorhydrique en solution à 50°C pendant 40 heures produit une solution claire visqueuse. Par la suite, une neutralisation par du bicarbonate de sodium précipite le polymère solide. Le peroxyde d'hydrogène donne un produit similaire à 50°C pendant 69 heures.

Pritchard [10] a affirmé que la 3-vinylpyridine polymérise plus vite que la 2 ou la 4-vinylpyridine en solution d'acides faibles. En présence de catalyseurs oxydoréducteurs, un chauffage de la 3-vinylpyridine ou de la 5-vinyl-2-picoline donne 76-98% de conversion dans l'acide acétique dilué après 90 minutes, mais donne seulement 12% de conversion pour la 2 ou la 4-vinylpyridine.

3.3 Technique de polymérisation en suspension

Malgré leur caractère hydrophile, les vinylpyridines peuvent polymériser en suspension. Grim [11] a chauffé la vinylpyridine avec le peroxyde de benzoyle en présence de l'oléate de sodium et d'agents inorganiques à caractère dispersant, il a obtenu un polymère en forme de perles fines. La présence d'une quantité d'espèce savonneuse induit un meilleur contrôle du processus et fait augmenter le poids moléculaire du produit. Un processus sans présence d'agents inorganiques dispersants a été décrit. Des résines échangeuses d'anions ont été préparées ainsi par chloration [12] et une quaternisation avec les amines aliphatiques tertiaires.

3.4 Technique de polymérisation en émulsion

Les homopolymères et les copolymères des vinylpyridines sont aisément préparés par un processus en émulsion [7]. Bien que la plupart des publications n'ont pas mentionné l'effet du pH, le milieu de l'émulsion doit probablement être maintenu basique si un tensioactif est utilisé. Une variété d'agents anioniques émulsifiants tels que les savons résineux [13], les huiles de ricin sulfonés [14], lauryl sulfate de sodium, disulfonates [15] et le sulfonate de dodécylbenzène [16] ont manifesté une efficacité considérable. Les techniques d'émulsion peuvent être appliquées à des processus de greffage. Une méthode

intéressante de greffage de la 2-vinylpyridine ou de la 5-vinyl-2-picoline sur du caoutchouc naturel implique l'addition du monomère au latex en présence du système oxydo-réducteur hydroperoxyde-tetraéthylène pentamine [17].

3. Copolymérisation

Les copolymères greffés et en block des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [18], des thermoplastiques [19] et des membranes [20]. Les copolymères en block sont généralement préparés par l'addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. Les résultats publiés sur la copolymérisation des vinylpyridines sont limités à la voie radicalaire. La 4-vinylpyridine copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. Les copolymères obtenus sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles [21].

4. Formation de complexes

La pyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome du métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

5. Polymères stéréoréguliers

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4-vinylpyridines est plus importante que celle du 2-VP.

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. L'enchaînement des 4VP peut conduire soit aux macromolécules ionomères ou à des poly(vinylpyridinium)(s). On peut modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines correspondant par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [25].

6. Quaternisation de la poly-4-vinylpyridine

Les effets réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux. En effet, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituant introduit de nouvelles propriétés chimiques de ces macromolécules.

La réactivité d'un groupe fonctionnel appartenant à une chaîne macromoléculaire ressemble parfois à la réactivité du monomère libre. Mais en règle générale, les réactivités sont très différentes. La réactivité d'un groupe fonctionnel lié à la chaîne polymérique est affectée par de nombreux facteurs tels que les effets stériques et électrostatique ou les effets de polarité et de solvation ou les interactions entre groupes voisins.

La quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Coleman et Fuoss [26] en 1955. Par la suite plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres : la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, le rapport quaternisant/P4VPet surtout la nature du solvant.

6.1 Influence de la position de l'atome d'azote

Loucheux et Coll. [27] ont étudié la cinétique de quaternisation des poly(2-vinylpyridine), poly(4-vinylpyridine) et poly(2methyl-5 vinylpyridine) et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants

Lors de la quaternisation, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta, qui lui même suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho[26].

6.2 Influence de la taille de l'agent alkylant

Boucher et Coll.[28,29] ont étudié la quaternisation de la poly(4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle, de N-butyle, de N-hexyle et de benzyle dans le sulfonate. Ils ont constaté dans tous les cas une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, et des taux de conversion d'environ 95%. Ils ont constaté que plus le bromure d'alkyle est long plus la chute de la vitesse est grande.

Gramain et Coll. [30] ont également étudié l'influence de la taille de l'agent alkylant sur la quaternisation de la poly (4-vinylpyridine) par les bromure de ω -(4' méthoxy -4-biphényloxy) alkyle dans le sulfonate. Ils ont constaté que la longueur de la chaîne alkyle n'influe que très peu sur la réactivité et que les valeurs de K_0 sont pratiquement identiques.

6.3 Influence de la conformation du polymère

Gramain et Coll [26,30] ont remarqué, au cours des réactions de quaternisation, la formation d'agrégats qui, dans leur cas ne semblent jouer aucun rôle dans la limitation du taux de conversion. Boucher et Coll [31] ont étudié ce comportement plus en détail en suivant l'influence de l'addition du sel au milieu réactionnel, lors de la quaternisation du P4VP par le bromure de propyle ou de butyle.

6.4 Influence du rapport quaternisant/P4VP

Coleman et Fuoss [26] furent parmi les premiers à découvrir que ce rapport joue un rôle important dans la vitesse de quaternisation. Loucheux et Coll [27] ont remarqué, lors de quaternisation du polyvinylpyridine dans de le Sulfolane, que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle Boucher et Coll [29] n'ont pas remarqué de variations significatives de constante de vitesse lors de la modification du rapport quaternisant/P4VP.

6.5 Choix du solvant

Coleman et Fuoss. [26] ont étudié la réaction de quaternisation des P4VP par des halogénures d'alkyle dans différents solvants à constante diélectrique élevée et notamment dans le Sulfolane ($\epsilon = 42$ à 50 °C). Ils rappellent que pour réaliser une quaternisation relativement rapide, il est indispensable d'utiliser des solvants à constante diélectrique élevée et qu'il faut aussi prendre en considération la réactivité de ces solvants. Des solvants à constantes diélectriques faibles tel que le benzène (ϵ de $2,27$ à 25 °C) ont été déjà utilisé pour ce type de réaction [32], mais des résultats satisfaisants ont été obtenus seulement dans le cas où l'agent de quaternisation est un halogénure de benzyle.

Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [33]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Les solvants les plus couramment utilisés sont le diméthylformamide (DMF), le tétraméthylènesulfone (TMS) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). Le Sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation. Il pourrait éviter les réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation du DMF ou DMSO, qui sont pourtant couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

Coleman et Fuoss [26] avaient déconseillé l'utilisation du DMF lors de la quaternisation des P4VP, invoquant des réactions parasites. Mais il fut utilisé par la suite par nombreux auteurs sans aucune réserve [34-37]. Ils ont constaté une accélération de la vitesse de la réaction à partir d'un certain taux de quaternisation.

Loucheux et Coll [38] avaient remarqué que plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus la constante de vitesse initiale est forte, ce qui est en accord avec la littérature [30,32,39]. Plus le solvant est polaire, moins les effets d'orientation de l'alkylant par des interactions de type donneur accepteur seront présents.

En conclusion, la polarité du solvant n'est pas le facteur unique qui contrôle la constante de vitesse initiale. D'autres facteurs peuvent également intervenir. C'est pourquoi Dragon et Coll. [40] ont remarqué que l'ordre de grandeur des constantes de vitesse ne suit pas toujours la polarité du solvant.

7. Références bibliographiques

- [1] J.C. Salamone, E.J.Ellis, and S.C. Israel, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, Vol 13, P 276. 1972.
- [2] J.C. Salamone, B.Snyder, and W.Fitch, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, Vol 11, P 652. 1970.
- [3] J.C. Salamone, B.Snyder, and W.Fitch, *J. Polym. Sci. Part*, Vol 89, P 13, 1970.
- [4] J.C. Salamone, B.Snyder, and W.Fitch, *Macromolécules*, Vol 3, P 707, 1970.
- [5] J.C. Salamone, B.Snyder, and W.Fitch, E.J. Ellis, and P.L. Dholakia, *Paper presented at 23rd. Int. Congres. Pure and Applied Chemistry, Boston, Mass., Macromolécules Preprints*, Vol 2, p.1177, 1971.
- [6] M. Fontanille and p.Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. France*, P 4095, 1967.
- [7] W. Gumlich (to I.G. Farbenindustrie), *German Pat.*, Vol 695, P 098, 1940.
- [8] H.P.Jenkins, Jr, R.W.Moshier, and R.D.Cadle (to Stanford Research Institute), *U.S. Pat.*, Vol 2, P 989, 390, 1961.
- [9] J.Harmon (to DuPont), *U.S. Pat.*, Vol 2, P 491, 472, 1949.
- [10] J.E. Pritchard (to Philips Petroleum), *U.S. Pat.*, Vol 2, P 862, 902, 1951.
- [11] J.M. Grim (to Koppers), *U.S.Pats.* Vol 2, P594, P 913, 1952 and Vol 2, P673, P 194, 1954.
- [12] A.H.Greer (to permutit), *U.S. Pats.*, Vol 2, P 801, P 223, 1957 and Vol 2, P 801, P 224.
- [13] J.L. Azerlosa (to Hercules), *U.S.Pat.*, Vol 2, P 654, 671.
- [14] P.J. Canterino (to Phillips Petroleum), *U.S. Pat.* 1962, Vol 3, P025, P234, 1953.
- [15] R.R Dreisbach and J.L. Long (to Down Chemical), *U.S. Pat.*, Vol 3, P 011, P 917, 1961.
- [16] G.Berg, H. Blumel, and M. Glothe (to Chemische Werke Huls), *U.S.Pat.* Vol 3, P 476, P 642, 1969.
- [17] H.B. Irwin (to Phillips Petroleum), *U.S. Pat.* Vol 2, P 830, P 975, 1968.
- [18] K.Ishizu, Y.Kashi, T.Fukutomi, and T.Kakurai, *Makromol.Chem.*, P 183, P 3099, 1982.
- [19] J.V.Crivello, J.L.Lee, and D.A.Conlon, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, Vol 24, P 1251, 1986.
- [20] K.Ishizu, K.Inagaki, K.Bessho, and T. Fukutomi, *Makromol.Chem.*, P185, P 1169, 1984.

- [21] Grosius, Y.Gallot, and A.Skoulios, *Makromol.Chem.*, Vol 35, P 132,1970.
- [22] L. Y. Chow et R.M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, Vol 27, P 569 ,1985.
- [23] Okonubo et N. Ise., *J. A.C.S.*, Vol 95 , P 2294 ,1973.
- [24] C. B. Arends, *J. Chem. Phys.*, Vol 39, P 1093 ,1963.
- [25] V.A.Kabanov, K.V.Aliev, V.Kargina, T.I.Patrikeeva and V.A.Kargin, *J.Polym.Sci.Part C*, Vol 16,P 1079,1967.
- [26] B.D. Coleman , R.M . Fuoss,*J Amer. Chem. Soc.*, Vol 77, P 5472 ,1955.
- [27] J. Morcellet , C. Loucheux, *Makromol. Chem .*,Vol 176,P 315 , 1975.
- [28] E. A. Boucher , C.C. Mollett., *J.Chem. Soc , Faraday Trans* , ,vol 78,P 75,1982.
- [29] E. A. Boucher, J. A. Gravis , C.C Mollett, P.W ; Fletchen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans* , , Vol 73, P 1629,1977.
- [30] D. Navarro Rodriguez., Y.Frere, P. Grammain, *J.Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.*, Vol 30 ,P 2587,1992.
- [31] E.A . Boucher, E. Khosravi-Babari, C.C. Mollett, *J. Chem. Soc., Farady Trans*, Vol 75, P 1728,1979.
- [32] N. Nakawabat, E.Natsuhara, I. Higuchi et J. Yoshida, *Bull, Chem Soc. Japan* , , Vol 56 , P 1012,1983.
- [33] N. Menshutkin , *Z. Physik. Chem.*, Vol 6, P 41, 1890.
- [34] E.I. Ablyakimov, R.K Gavurina, N.K. Shakalova, *Réakts. Sopolobnsot Org. Soedin Tartu.Gos. Univ.*, Vol 4, P 838 ,1967.
- [35] M. Pradny, S. Sevcik, *Makromol. Chem.*, Vol 188, P 2875, 1987.
- [36] S.Dragon, I. Petrariu, M. Dima , *J Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.*, Vol 38,P 2881,1981.
- [37] M. Pradny, S. Sevcik, *Makromol. Chem.*, Vol 187, P 2191, 1986.
- [38] Ghesquiere, C. Cazé, C. Loucheux, *polym. Bull.*, Vol 10, P 282, 1983.
- [39] D.C. Sherrington, A. Akelak, *Polym.*, Vol 24, P 147,1983.
- [40] S.Dragon, I. Petrariu, M. Dima , *J Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.*, Vol 19,P 2881,1981.

1. Généralités

Le terme d' "argiles" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie (transformation en sols de certains gels très visqueux, lorsqu'on les agite mais qui reprennent leur viscosité première après repos), et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

2. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hamam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab *et al.*, 1988) [1].

3. Classification des minéraux argileux

La classification est basée sur des notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques.

Les minéraux argileux qui font partie du groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de manière caractéristique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH). Ainsi, l'unité élémentaire est formée par plusieurs mailles regroupées en feuillets continus dans les dimensions \rightarrow a et \rightarrow b et empilés les uns sur les autres dans la direction \rightarrow c.

4. Structure cristalline du feuillet élémentaire

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure III-1).

Les nombreux minéraux argileux et groupes de minéraux argileux se différencient d'abord par l'empilement et le décalage de leurs feuillets élémentaires, ainsi que par la substitution des atomes isomorphes dans le réseau cristallin.

Ainsi, dans les beidellites, les siliciums Si^{4+} sont partiellement substitués par des aluminium Al^{3+} et les aluminium Al^{3+} par des magnésium Mg^{2+} . La cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène dans le cas de la kaolinite.

Du fait de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite) et les ions Al^{3+} par des ions de valences inférieures comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). L'équilibre des charges n'est pas atteint et la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ..) qui servent de lien entre les feuillets.

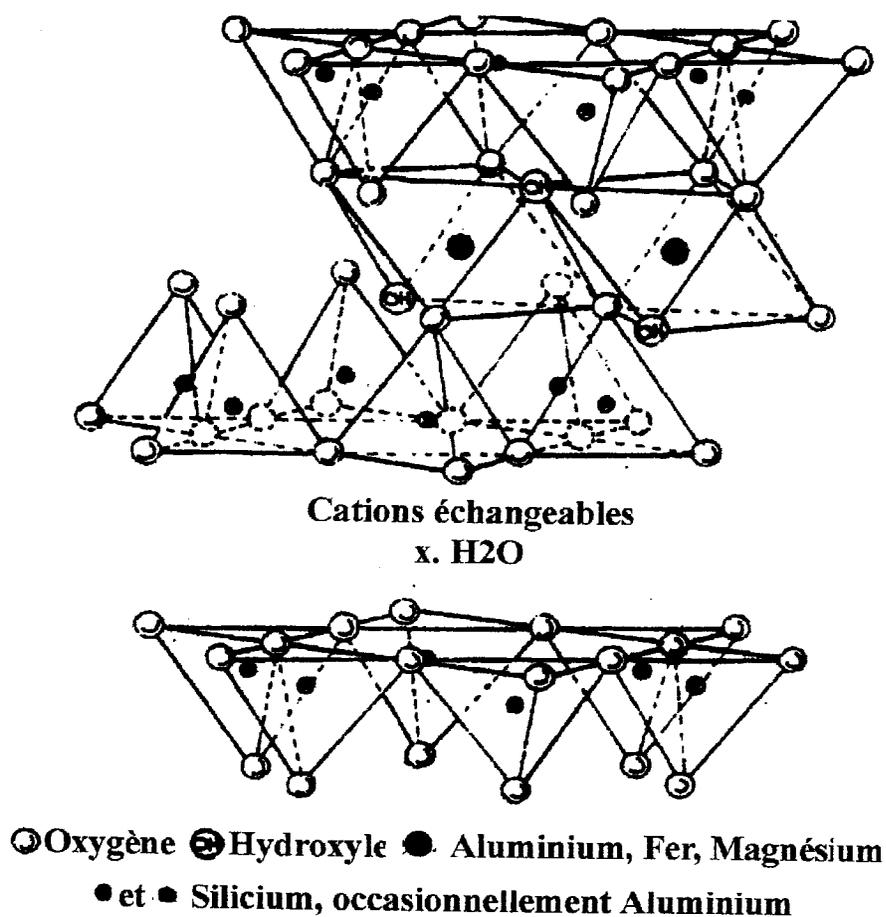


Figure III-1 : Structure de la montmorillonite (Grim, 1968) [3].

L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions. L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions K^+ plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de cette argile.

Les minéraux ayant de faibles déficits de charges et des cations échangeables de valences variables ne présentent qu'une faible attraction de feuillet en feuillet, ceci facilite la pénétration des molécules H_2O entre les feuillets en les écartant. Ainsi, les cations compensateurs sont mobilisables par des échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile.

5. Argiles pontées

5.1 Généralités

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des smectites intercalées inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires pionniers (Brindley *et al.*, 1964, 1977 et 1979; Lahav *et al.*, 1978; Vaughan *et al.*, 1979 et 1980 ; Ocelli

et al., 1983 ; Fripiat *et al.*, 1962 et 1971; Lahodny et Khalaf, 1994) [4-13].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaires, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. De nouvelles équipes et laboratoires auront de nouvelles perspectives sur les différentes méthodes de préparation des argiles pontées et surtout leur utilisation.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales.

La Figure III-2 représente schématiquement les différentes méthodes de préparation de ces argiles pontées.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

Quelques autres laboratoires ont développé une troisième catégorie de matrices adsorbantes désignées sous l'appellation "complexes organo-inorgano-argileux" (COIA) ou argiles pontées mixtes destinées essentiellement au traitement des eaux par adsorption.

Nous nous proposons de présenter en revue et pour chaque famille d'argiles à piliers, une synthèse bibliographique des différents travaux effectués dans ces domaines et publiés par ordre chronologique.

On peut donc classer les argiles pontées en trois grandes catégories : les complexes organo-argileux, les inorgano-argileux et les organo-inorgano-argileux.

5.2 Famille des complexes organo-argileux

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat *et al.* (1962) [11] ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines (monoamines et diamines) ; ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices.

Brindley et Ray (1964) [4] ont étudié l'adsorption d'une série d'alcools (C_2 à C_{18}) sur certains types de montmorillonites. Des séries d'espacements basaux entre 14 à 17 Å et 30 à 50 Å

ont été observées et discutées selon la nature, la position d'intercalation (horizontale ou verticale) et le nombre d'atomes de carbone de chaque molécule.

Plus tard, Yariv et Heller (1970) [14] se sont intéressés à l'adsorption de certains composés organiques cycliques (aniline, cyclohexane et amines cycliques) sur des montmorillonites.

Pour leur part, McBride et ses collaborateurs (1977) [15] ainsi que Karichoff *et al.* (1979) [16] ont montré qu'il était possible d'utiliser ces COA pour l'adsorption de certains composés aromatiques.

Les travaux menés par El Dib *et al.* (1978) [17] sur l'adsorption de certains hydrocarbures hydrosolubles sur deux nouvelles matrices préparées en mélangeant deux argiles brutes (kaolinite et bentonite), ont montré leurs inefficacités qu'ils ont attribuées aux propriétés hydrophiles de ces matériaux.

A partir des années 1980, de nombreuses études (McBride *et al.*, 1977 [15] et 1985 [18] ; Mortland Max *et al.*, 1986 [19] ; Wolfe *et al.*, 1985 [20] et 1986 [21]; Stockmeyer, 1991 [22]; Jaynes et Boyd, 1991 [23]; Bottero *et al.*, 1988 [24] et 1994 [25] ; Boyd *et al.*, 1988 [26], 1989 [27], 1996 [28] et 2001 [29] ; Lawrence *et al.*, 1998 [30]; Sang et Dixon., 2001[31]; Rodriguez-Sarmiento et Pinzon-Bello., 2001[32] sur les interactions entre plusieurs composés organiques et COA ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA) co-adsorbé, le rapport TA/argile, le pH du milieu, ...

Tous les résultats obtenus jusqu'ici concernant les différentes interactions des COA envers des composés organiques tels que benzène, toluène, phénol et ses dérivés chlorés, acide tannique, acide 2,4-dichlorophénoxy propionique ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux surtout ceux constitués d'argiles insérées par des molécules tensioactives à longues chaînes.

Par ailleurs, certains autres travaux récents sur les interactions argiles pontées-pesticides (notamment sur les herbicides) ont confirmé le caractère hydrophobe de ces COA. C'est ainsi que Nahhal *et al.*, 2001 [33]; Carrizosa *et al.*, 2001 [34]; Herwig *et al.*, 2001 [35]; Lagaly, 2001 [36]; Pal et Vangara., 2001 [37], ont montré à travers les différents résultats obtenus qu'il existe effectivement de fortes interactions pesticides-COA.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi (1995) [38], Lebek et Wardyslaw (1996) [39], Choi et Cho. (1996) [40] se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique 69 et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Globalement, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Des études récentes menées par Lee *et al.* (2001) [41], sur le traitement des eaux polluées par trois colorants (violet cibacète "VC", orange "OR" et rouge phénolique "RP") par emploi de montmorillonite intercalées par des halogénures de cétalpyridinium, ont confirmé le caractère organophile de ces matrices et ont permis de classer leurs affinités d'adsorption selon la séquence suivante : VC > OR > RP.

5.3 Famille des complexes inorgano-argileux

L'intérêt accordé cette dernière décennie à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métalliques par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement à cause de leurs propriétés adsorbantes et catalytiques exceptionnelles. A vrai dire, depuis les années 1970 déjà, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels appelée "argiles pontées", semblables aux zéolites, a été mise en œuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type montmorillonites ou beidellites par des polycations hydroxymétalliques, directement par échange cationique.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité (Schoonheydt *et al.*, 1999) [42]

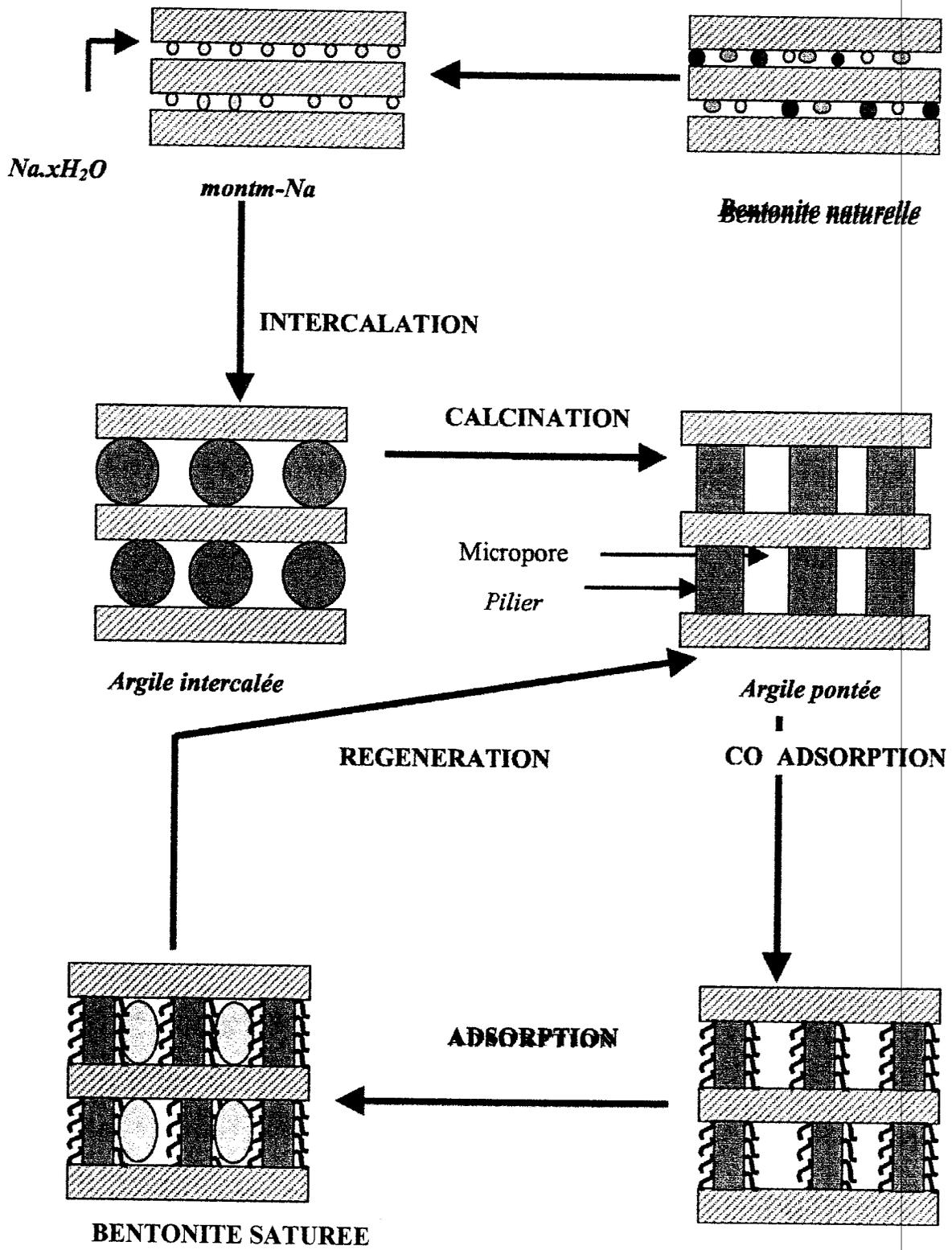
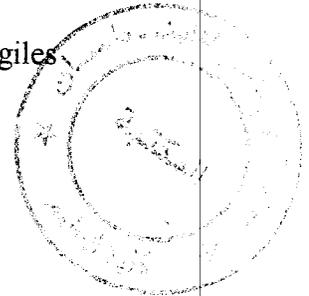


Figure III-2: Méthodes de préparation des argiles pontées



Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxylaluminiques et caractérisées par la spectroscopie RMN MAS (Magic Angle Spinning) de ^{27}Al et ^{29}Si (Plee *et al.*, 1985) [43]. De nombreux auteurs suggèrent que l'Al intercalé existe sous forme de complexes polycationiques (Bottero *et al.*, 1980 [44]; Plee *et al.*, 1987 [45]).

D'autres, par contre, suggèrent que les argiles à piliers Al_2O_3 , même s'ils sont stables thermiquement, peuvent néanmoins se transformer en gibbsite après un vieillissement prolongé (Rich, 1968 [46]). Les travaux les plus avancés ont essayé de mettre en corrélation les argiles pontées (AP) avec certains matériaux issus de l'altération des minéraux argileux présents dans le sol et les sédiments Slaughter *et al.*, 1960 [47].

Pour leur part, Sheng et Rich (1962) [48] ont essayé de préparer des montmorillonites homoioniques aluminiques en utilisant des solutions pontantes d'hydroxydes d'aluminium Al(III) de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35 puis en ajoutant des quantités croissantes de soude sous agitation. Ces auteurs ont pu observer une diminution de la capacité d'échange cationique (CEC) en fonction de la quantité d'aluminium fixée qu'ils attribuent à la présence des polymères d'aluminium plutôt que l'hydroxyde amorphe solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Dans un autre travail, Hsu (1968) [49], en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé.

Les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage, ce qui a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que Brown et Newman (1973) ont examiné la capacité d'échange cationique (CEC) de ces solides microporeux après le pontage et ont confirmé, par la suite, l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

5.4 Famille des complexes inorgano-organo-argileux

Les premiers travaux publiés sur l'application des complexes organo-inorgano-argileux ou argiles pontées mixtes ont montré le caractère très hydrophobe de cette nouvelle génération de matériaux adsorbants. C'est ainsi que Zielke *et al.* (1988) [50]; Michot *et al.* (1991 [51], 1992 [52], 1993 [53]) ; Srinivasan et Fogler (1990 a [54], b [55]), Montarges *et al.* (1998) [56] ont consacré leurs premières recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de certains composés phénolés sur des smectites pontées à l'aluminium et

coadsorbées par des molécules tensioactives cationiques. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la co-adsorption de toutes ces argiles pontées avec des molécules à chaînes longues augmentent l'hydrophobie de ces matériaux au même titre que les charbons actifs utilisés et que plus la chaîne hydrocarbonée est longue et plus l'hydrophobie et l'organophilie sont élevées.

Dans un autre laboratoire, Shu et al. (1997) [57] ont utilisé trois matériaux adsorbants différents dans l'adsorption de certains chlorophénols et nitrophénols et ont constaté que la montmorillonite pontée au zirconium et co-adsorbée par un tensioactif non ionique (Tergitol 15S-5) adsorbe d'importantes quantités de ces micropolluants organiques en comparaison avec une silicalite et une zéolite béta.

Pour leur part, Jiang *et al.* (2002) [58] ont montré qu'une montmorillonite (Aldrich) intercalée par des polycations d'aluminium et modifiée par co-adsorption avec de l'hexadécyltriméthyl ammonium HDTMA adsorbe beaucoup plus de phénol que les autres matrices organo- et inorganomontmorillonites préparées.

6. Références bibliographiques

- [1] Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z. & Gaid A., *analysis*, Vol 16, P 292, 1988.
- [2] Jasmund K. & Lagaly G. (Edit.), *Steinkopff Verlag* 1992. *Darmstadt*.
- [3] Grim R. E., *Clay Mineralogy*, *Mc Graw-Hill*, New York, 2nd Edition., P 596 , 1968.
- [4] Brindley G. W. & Ray S., *Amer. Mineral.*, Vol 49, P 106, 1964.
- [5] Brindley G. W. & Semples R. E., *Clay. Miner.*, Vol 12, P 229, 1977.
- [6] Brindley G. W. & Yamanaka S., *Amer. Mineral.*, Vol 64, P 830, 1979.
- [7] Lahav N., Shani U. & Shabtai J., *Clays Clay Miner.*, Vol 26, P 107, 1978.
- [8] Vaughan D. E. W., Lussier R. J. & Magee S. J. , *U.S. Patent*, N°4, P 176 , 1979.
- [9] Vaughan D. E. W. & Lussier R. J., *Proc. Intern. Conf. Zeolites 5th*, P 94, 1980.
- [10] Occelli M. L. & Tindwa R. M., *Clays Clay Miner.*, Vol 31, P 22, 1983.
- [11] Fripiat J. J., Servais A. & Leonard A. , *Bull. Soc. Chim. France*, P 617, 1962.
- [12] Fripiat J. J., Chaussion J. & Jelli A., *Ed Masson et Cie*, 1971.
- [13] Lahodny S., Khalaf H., *Appl. Clay Sci.*, Vol 8, P 405, 1994.
- [14] Yariv S. & Heller L., *Isr. J. Chem.*, Vol 8, P 935, 1970.
- [15] McBride M. B., Pinnavaia J. J. & Mortland M. M., *Adv. Environ. Sci. Technol.*, Vol 8, P 145, 1977.
- [16] Karichoff S. W., Brown D. S. & Scott T. A. *Water Res.*, Vol 13, P 241, 1979.
- [17] El Dib M. A, Moursy A. S. & Badawi M. I., *Water Res.*, Vol 12, P 1131, 1978.
- [18] McBride M.B., *Clays Clay Miner.*, Vol 33, P 510, 1985.
- [19] Mortland Max M., Shaobai S. & Boyd S. A. , *Clays Clay Miner.*, Vol 34, P 581, 1986.
- [20] Wolfe T. W., Demirel T. & Baumann E. R., *Clays Clay Miner.*, Vol 33, P 301, 1985.
- [21] Wolfe T. W., Demirel T. & Baumann E. R., *J. Water Pollut. Control. Fed.*, Vol 58, P 68, 1986.
- [22] Stockmeyer M. R., *Appl. Clay Sci.*, Vol 6, P 39, 1991.
- [23] Jaynes W. F. & Boyd S. A., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol 39, P 43, 1991.
- [24] Bottero J. Y., Bruat M., Cases J. M., Canet D. & Fiessinger F. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol 124, P 515, 1988.
- [25] Bottero J. Y., Khatib K., Thomas F., Jucker K., Bersillon J. L. & Mallevalle J. , *Water Res.*, Vol 28, P 483, 1994.
- [26] Boyd S. A., *Book of abstracts, 211 th ACS National meeting*, New orléans, March P 24, 1996.
- [27] Boyd S. A., Mikesell M. D. & Lee J. F., *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, *Special publication N°22*

- (*React. Mov. Org. Chem. Soils*), P 209, 1989.
- [28] Boyd S. A., Shaobai S., Lee J. F. & Mortland Max. M., *Clays Clay Miner.*, Vol 36, P 125, 1988.
- [29] Boyd S. A., Sheng G., Treppen B. J. & Johnston C. T., *Environ. Sci. Technol.*, Vol 35, P 4227, 2001.
- [30] Lawrence M. A. N., Kukkadapu R.K. & Boyd S. A., *Appl. Clay Sci.*, Vol 13, P 13, 1998.
- [31] Sang M. K. & Dixon J. B., *Appl. Clay Sci.*, Vol 18, P 111, 2001.
- [32] Rodriguez Sarmiento D.C. & Pinzon Bello J.A., *Appl. Clay Sci.*, Vol 18, P 173, 2001.
- [33] Nahhal J. Y., Undabeytia T., Polubesova T., Mishael Y.G., Nir S. & Rubin B., *Appl. Clay Sci.*, Vol 18, P 309, 2001.
- [34] Carrizosa M. J., Koskinen W. C., Hermosin M. C. & Cornejo J., *Appl. Clay Sci.*, Vol 18, P 223, 2001.
- [35] Herwig U., Klumpp E., Nares H. D. & Schwuger M. J. *Appl. Clay Sci.*, Vol 18, P 211, 2001.
- [36] Lagaly G., *Appl. Clay Sci.*, Vol 18, P 205, 2001.
- [37] Pal O. R. & Vanjara A. K., *Separ. Purif. Technol.*, Vol 24, P 167, 2001.
- [38] El Guendi, M. S., *Ads. Sci. Technol.*, Vol 13, P 295, 1995.
- [39] Lebek J. & Wardyslaw W., *Cell. Chem. Technol.*, Vol 30, P 213, 1996.
- [40] Choi Y. S. & Cho J. H., *Environ. Technol.*, Vol 17, P 1169, 1996.
- [41] Lee S.H., Song, D. I., Jeon Y.W., *Environ. Technol.*, Vol 22, P 247, 2001.
- [42] Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G. & Gangas N., *Pure Appl. Chem.*, Vol 71, P 2367, 1999.
- [43] Plee D., Borg F., Gatineau L. & Fripiat J. J., *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 107, P 2362, 1985.
- [44] Bottero J. Y., Cases J. M., Fiessinger F. & Poirier J. E., *J. Phys. Chem.*, Vol 84, P 2933, 1980.
- [45] Plee D., Gatineau L. & Fripiat J. J. *Clays Clay Miner.*, Vol 35, P 81, 1987.
- [46] Rich C.I., *Clays Clay Miner.*, Vol 16, P 15, 1968.
- [47] Slaughter M. & Milne I. M. , *Clays Clay Miner., Proc. Seventh National Conference- Washington, D. C.*, ed. Pergamon press, New York, P 114, 1958.
- [48] Shen M. J. & Rich C. I., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol 26, P 33, 1962.
- [49] Hsu P.H., *Clays Clay Miner.*, Vol 16, P 303, 1968.
- [50] Zielke R. C. & Pinnavaia J. J., *Clays Clay Miner.*, Vol 36, P 403, 1988.
- [51] Michot L. J. & Pinnavaia, J. J. *Clays Clay Miner.*, Vol 39, P 634, 1991.

- [52] Michot L. J. & Pinnavaia, J. J., *Chem. Mater*, Vol 4, P 1433, 1992.
- [53] Michot L. J., Barres O., Hegg E. L. & Pinnavaia, J. J., *Langmuir*, Vol 9, P1794, 1993.
- [54] Srinivasan K. R. & Fogler S. H., *Clays Clay Miner.*, Vol 38, P 277, 1990 a.
- [55] Srinivasan K. R. & Fogler S. H., *Clays Clay Miner.*, Vol 38, P 287, 1990 b.
- [56] Montarges E., Moreau A. & Michot L. J., *Appl. Clay Sci.*, Vol 13, P 165, 1998.
- [57] Shu H. T., Li D., Scala A. A. & Yi Y.M., *Separ. Purif. Technol*, Vol 11, P 27, 1997.
- [58] Jiang J. Q., Cooper C. & Ouki S., *Chemosphere*, Vol 47, P 711, 2002.

Dans ce chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux des différentes techniques utilisées dans la réalisation de ce travail.

1. Spectroscopie Ultra-violet visible (UV-VIS)

1.1 Principe

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.

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge nommé l'UV-Visible, soit entre 180 nm et 1100 nm.

Cette partie du spectre qui englobe les radiations visibles pour l'œil humain, a été abondamment étudiée du point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés. Par contre l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer - Lambert.

1.2 Spectres Electroniques

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires (O.M). A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption de photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les O.M. et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités.

Les transitions possibles sont :

- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie

- Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition est associée aux groupes carbonyle, thiocarbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liant n à un O.M. antiliant π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublet électronique appartenant à un composé insaturé. (exemples cités ci dessus)

- Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.

On voit couramment réunies les quatre types des transitions ci- dessus sur un unique diagramme énergétique.

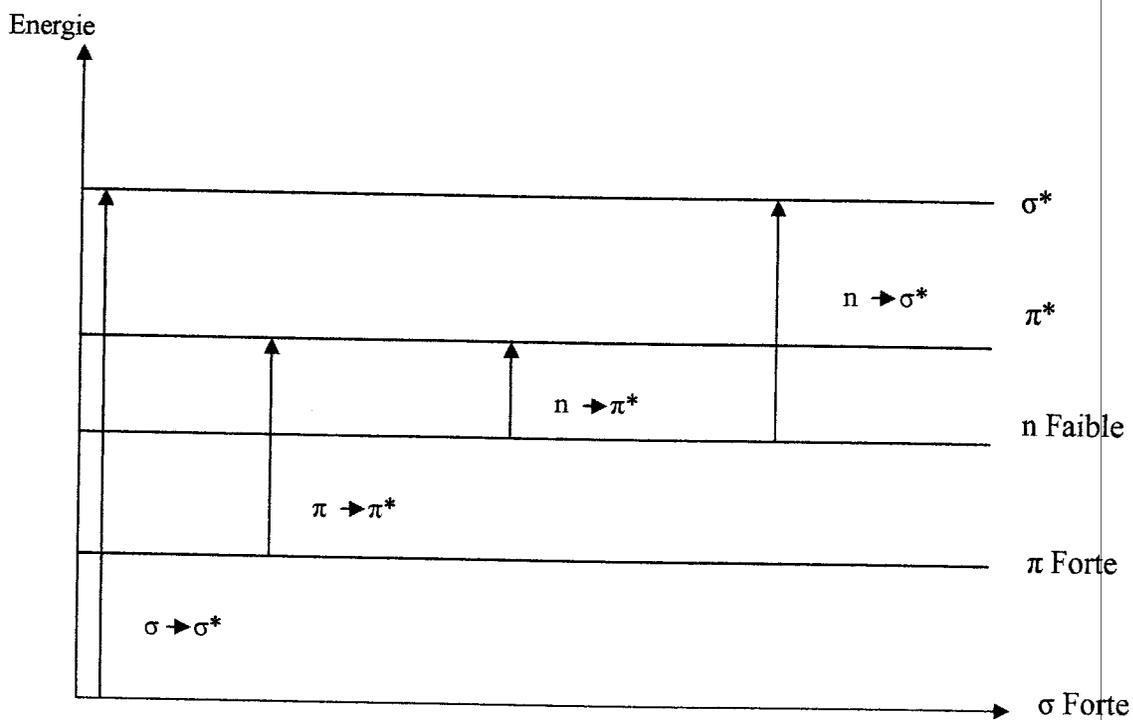


Figure IV-1 Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.

2. Conductimétrie

La conductimétrie est une méthode de mesure qui renseigne directement sur la variation de mobilité des entités porteuses de charges au sein de la solution. Nous avons utilisé cette technique pour estimer le taux de quaternisation par mesure du taux de bromures dans l'échantillon de résine.

3. Analyse thermogravimétrique

3.1 Principe

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon tandis à des températures variables et/ou contrôlées. La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de la TGA dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilité. Sur les thermogrammes typiques, la variation en poids est fonction de la température, une perte en poids initiale, comme indiqué de W à W_0 , résulte généralement de la désorption du solvant. Si elle se produit près de 100°C , elle ne peut être associée qu'à la perte d'eau. Sur l'exemple de la figure, une décomposition importante se produit à T_1 correspondant à la perte en poids $W_0 - W$. Entre T_2 et T_3 , une autre phase stable qui donne une autre décomposition plus importante. Quelques thermogrammes typiques sont indiqués sur la figure VI-2.

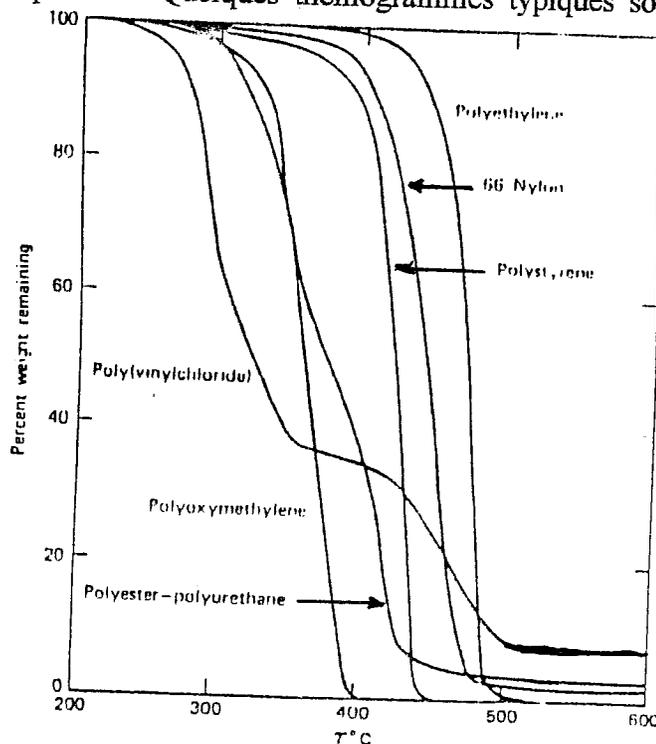


Figure VI-2: Thermogrammes de quelques polymères. Vitesse de Chauffage $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sous helium

Sur quelques thermogrammes, les phénomènes de décomposition sont presque identiques qu'il est difficile de désigner les températures appropriées. Il est plus facile de le faire avec le tracé de la courbe différentielle : la vitesse de changement en poids par rapport à la température figure IV-3.

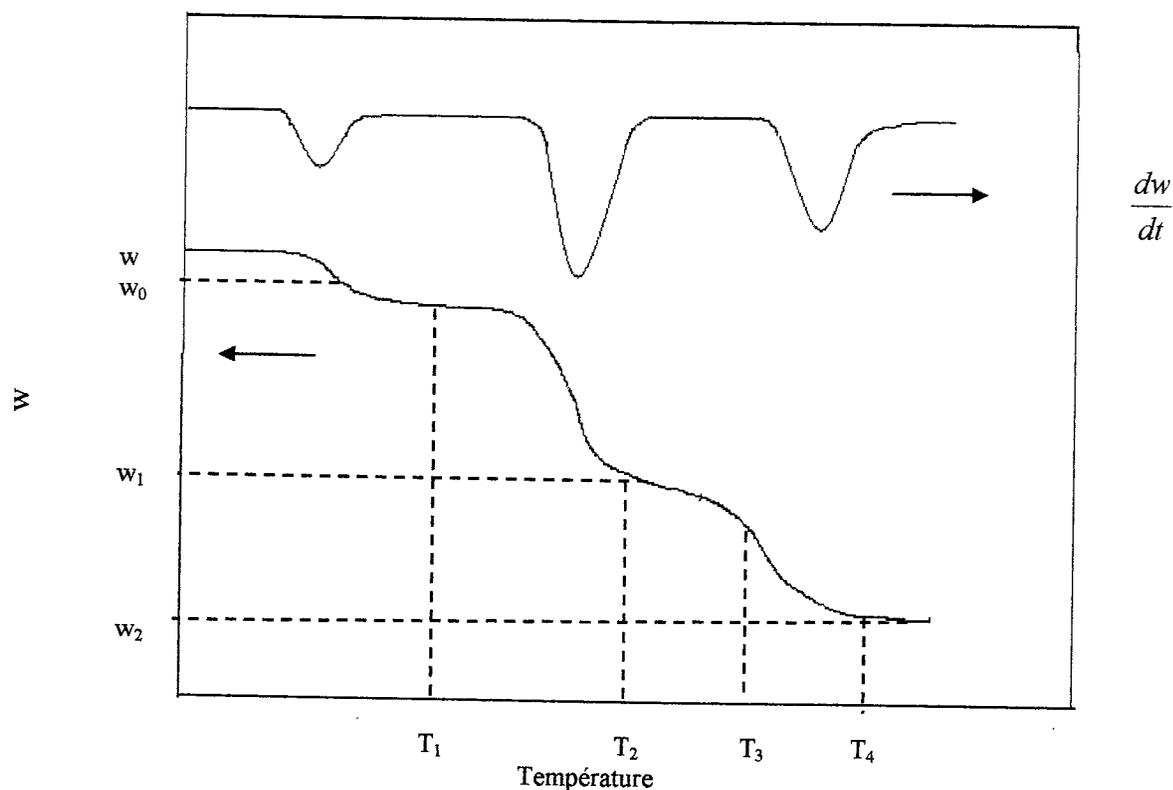


Figure IV-3: Croquis d'un thermogramme typique TGA

2 Facteurs affectant la TGA

L'augmentation de la vitesse de chauffage fait augmenter la température apparente de décomposition, la présence d'un gaz vecteur peut rendre difficile les détails du processus, souvent il est avantageux de fournir un petit flux d'un gaz inerte dans la chambre de combustion. Les processus de décomposition en analyse thermogravimétrique dépendent de la surface interne de l'échantillon à analyser.

Des particules larges de l'échantillon, ou de fines sections peuvent mener à une mesure inefficace de gradients de température. Le problème de diffusion des substances volatiles peut aussi se produire. En général, la diminution de la taille de la particule fait diminuer la température au départ et à la fin de la décomposition thermique.

3.4 Applications

La TGA est idéale pour l'étude de la stabilité et de la décomposition sous air ou sous atmosphère inerte, en plus des phénomènes des réactions en phase solide, la détermination de l'humidité, les substances volatiles, l'adsorption et la désorption, les chaleurs latentes d'évaporation ou de sublimation, la dégradation par oxydation, la déshydratation et le phénomène d'hygroscopie, mesure de l'importance de la vulcanisation dans les polymères de condensation.

4. Infra Rouge a Transformée de Fourier

4.1 Principe

L'IRTF est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé: à une fréquence de vibration est associée un groupe moléculaire particulier. Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2.5 et 25 μm (domaine du moyen infrarouge) et 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. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces des liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires.

4.2 Théorie classique des interactions vibrationnelles

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si on admet que le dipôle électrique d'une liaison oscille à sa fréquence de vibration, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait résonance entre les deux fréquences, mécanique et électromagnétique. Les fréquences caractéristiques de vibration des liaisons peuvent être représentées simplement par le modèle d'un oscillateur harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance x_0 en gardant le centre de gravité du système fixe. A la suppression des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante raideur K

harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance x_0 en gardant le centre de gravité du système fixe. A la suppression des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante raideur K du ressort et des masses en présence. La fréquence de vibration est définie par la relation approchée:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{0.5} \text{ avec } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ } \mu \text{ étant la masse réduite}$$

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation x_0 peut varier de manière continue:

$$E = \frac{1}{2} kx_0^2$$

Ce modèle est applicable à l'échelle de la molécule en faisant intervenir l'aspect quantique de l'atome. Une liaison de fréquence ν ne peut absorber une radiation caractérisée par la même fréquence, ainsi l'énergie de la liaison s'accroîtra de $\Delta E = h\nu$. D'après les conditions de normalisation de la théorie quantique, les valeurs possibles des énergies de vibration d'une liaison sont:

$$E_{\text{vib}} = h\nu (V + 0.5)$$

V nombre quantique de vibration (en absorption $\Delta V = +1$)

Les fréquences caractéristiques d'une molécule donnée sont donc déterminées par la masse des atomes constitutifs, leur arrangement spatial et la force des liaisons.

Les fréquences de vibrations moléculaires et par la même, celles des radiations, sont comprises entre 400 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} .

4.3 Les modes de vibration

Des molécules linéaire et non linéaire formées de N atomes possèdent respectivement $3N-5$ et $3N-6$ fréquences de vibrations dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétrique ou stretching et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires.

Le noyau possédant un moment magnétique angulaire ne s'aligne pas avec le champ mais effectue un mouvement de précession à une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor. Par application d'un deuxième champ perpendiculaire au premier et tournant en phase à cette fréquence, il est possible d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre Bruker à 300 MHz au laboratoire de recherche sur les macromolécules à l'université de Lille France.

6. Références bibliographiques

- [1] G. Champetier et L. Monnerie, " *Introduction à la Chimie Macromoléculaire*", Masson, Paris, Chap 9, 1969.
- [2] P. J. Flory " *Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Paris, I Chaca NY 1950.
- [3] M. Hulgin Ed. " *Light Scattering From Polymer Solution*", Academic Press New York 1972
- [4] D. Mc Intyre et F. Cormick Ed. " *Light Scattering from Dilute Polymer Solutions*", Gordon and Breach, New York 1974.
- [5] C. Strazielle, G. Weill, " *Techniques de l'Ingénieur. Mesures et Analyses*", P 1065 (1987)
- [6] J. Prud' Homme et R. E. Prud' Homme " *Synthèse et Caractérisation des Macromolécules*" Montréal, partie B, (1981).
- [7] T. Tanford (Ed), *the hydrophobic effect*, Willey, New York 1973.
- [8] A. Ben-Naim, *hydrophobic Interactions*, Plenum, New York 1980.
- [9] J. Appell, " *Résumé sur les colloïdes* ".USTL Montpellier 1990.
- [10] G- Sugihara and P. Mukerjee. *J. Phys. Chem*; Vol 85. P1612 ,1981.
- [11] R.G. Laughlin " *surfactant* ".th. F. Tadros (Ed); Academic press Inc. (London). Vol 53.1984

MATERIELS ET METHODES

1. Introduction

Dans notre travail nous avons fonctionnalisé la β -CD par tosylation. Nous avons procédé ensuite à la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par la β -cyclodextrine fonctionnalisée (β -CDOTs). La deuxième étape consiste à enrober les particules de bentonite par le polymère quaternisé.

Dans cette partie nous allons décrire le schéma réactionnel aboutissant au dérivé tosylé de la cyclodextrine.

L'obtention des supports d'argiles à partir du dérivé de la cyclodextrine quaternisé par la poly(4-vinylpyridine) et de la terre décolorante est aussi décrite. Nous mettons en évidence le type de mécanisme mis en oeuvre.

Les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les différents supports seront également exposées.

2. Purification de la β -cyclodextrine par recristallisation

Les Cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques constitués d'unités glucopyranoses liées entre elles par des liaisons glycosidiques α (1-4). Elles résultent de la dégradation enzymatique de l'amidon par les Cyclodextrines glucosyl transférases (CGTases), telles que *Bacillus macerans* et *Alcaliphilic bacilli*, d'origine bactérienne.

Cette réaction génère le détachement d'une partie de l'hélice d'amidon accompagné d'une cyclisation. Les quantités relatives des différentes Cyclodextrines ainsi obtenues dépendent non seulement du type d'enzyme utilisé mais également de l'addition de composés organiques dans le milieu réactionnel. Chaque unité glucopyranose se trouve dans une conformation chaise rigide. L'arrangement macrocyclique des cyclodextrines correspond à un tore, qu'elles soient sous forme solide ou en solution. La grande face du tore est occupée exclusivement par des fonctions alcools secondaires (positions 2 et 3), tandis que la petite face par des fonctions alcools primaires (position 6)

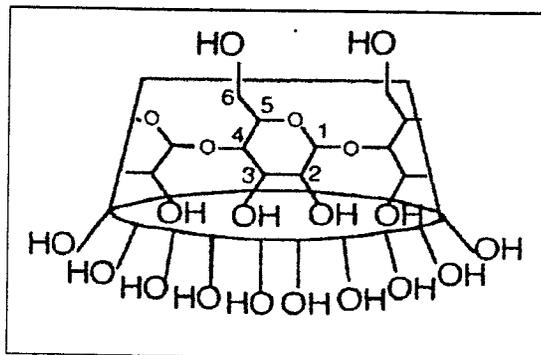


Figure I-1: Disposition des groupes hydroxyles dans la β -cyclodextrine

Ces groupements OH situés sur les ouvertures sont responsables de l'hydrophilicité des Cyclodextrines. La forme macrocyclique augmente la rigidité de l'édifice en favorisant la formation de ponts hydrogènes intramoléculaires entre les OH des positions 2 et 3. La rotation des groupements secondaires se trouve ainsi réduite, contrairement à celle des hydroxyles en position 6. Ces derniers restreignent partiellement l'accès à la cavité par cette face dite primaire.

Du fait de l'absence de groupes hydroxyles à l'intérieur de la cavité, celle-ci est à la fois hydrophobe et apolaire, ce qui favorise la formation de complexes d'inclusion (par interactions hydrophobes). Il a été observé que certaines propriétés (stabilité, solubilité, toxicité, odeur,...) des molécules ainsi complexées peuvent être notablement modifiées, ce qui confère aux Cyclodextrines un intérêt particulier dans les domaines pharmaceutiques [1] et analytiques [2,3].

Sur le tableau I-1 sont rassemblés les propriétés physicochimiques de la β -cyclodextrine utilisée

Tableau I-1: Caractéristiques sélectionnées de la β -cyclodextrine

	β -cyclodextrine
Nombre d'unités glucoses	7
Nombre de centres chiraux	35
Masse moléculaire	1135
Volume approximatif de la cavité [nm ³]	262
pK _a (mesuré par potentiométrie) à 25°C dans H ₂ O	12.2
Solubilité dans l'eau [g CD/ 100 ml H ₂ O]	1.85
Point de fusion et de décomposition [°C]	57.2
Teneur max. en H ₂ O à l'état cristallin [% m/m]	14

Nous avons procédé à la purification de notre produit par recristallisation.

2.1 Mode opératoire

Un échantillon de 10g de β -cyclodextrine est dissout dans 100ml d'eau distillée. Chauffer alors à 80°C, après complète dissolution, filtrer la solution à chaud (sur verre fritté porosité 2). Le filtrat est laissé à température ambiante pendant 1heure puis une nuit à 5°C dans un réfrigérateur. La β -cyclodextrine est récupérée par filtration sur verre fritté et lavée à l'eau distillée glacée. Le produit obtenu est séché sous vide à 70°C pendant 48 heures.

3. Fonctionnalisation de la β -cyclodextrine par tosylation

Les Cyclodextrines ont été intensivement étudiées en raison de la capacité de ces oligosaccharides cycliques de produire des complexes moléculaires dynamiques d'inclusion avec divers composés.

Les cyclodextrines, à l'état natif, présentent un intérêt relatif du fait de leur polarité élevée, leur faible solubilité dans les solvants organiques et leur rigidité structurale. La modification contrôlée des hydroxyles en position 2, 3 et 6 a ouvert la voie à de nouvelles applications telles que la catalyse des réactions, l'augmentation de la solubilité et/ou la stabilité et la libération contrôlée des drogues en pharmacologie.

Trois types de groupements hydroxyles sont disponibles en tant que points de départ pour des modifications structurales et de divers groupes fonctionnels ont été présentés pour modifier les propriétés physico-chimiques de la β -cyclodextrine

La méthode la plus utilisée pour une monomodification de la Cyclodextrine consiste à introduire un groupe tosyloxy sur un seul hydroxyle primaire.

3.1 Synthèse de la mono-6-tosyle β -cyclodextrine (β -CDOTs)

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de la β -CDOTs dans la littérature. Ces méthodes se différencient par le type de solvant utilisé (organique ou aqueux).

En général, la tosylation de la cyclodextrine est un processus non sélectif et qui conduit à un mélange de plusieurs produits : les molécules de cyclodextrine substituées aussi bien à la face primaire (position 6) qu'à la face secondaire (position 2 ou 3) et des dérivés di ou tritosylés [4]

L'obtention de la mono-6-tosyl- β -cyclodextrine repose sur la différence de réactivité entre les trois séries de groupes hydroxyles de cyclodextrine [5]. Des études ont montré que les groupes « OH » primaires portés par les carbones C6 sont nettement plus nucléophiles que les « OH » secondaires, il devient donc un site préférentiel dans les synthèses de β -CD monotosylées. La pyridine et le diméthylformamide sont souvent utilisés comme solvants organiques. Les différentes α -, β - et γ -cyclodextrines monotosylées sont obtenues avec de faibles rendements par réaction de la cyclodextrine correspondante avec le chlorure de tosyloxy dans la pyridine à basse température [6-9].

Différents auteurs ont proposé une mono tosylation régiospécifique en position C6, en solution aqueuse à pH 12-13 [10-15]. Le temps de réaction est court et le rendement est raisonnable, nous avons choisi la méthode décrite par C. Pean en 1999 [13] en milieu aqueux.

3.1.1 Mode opératoire

Dissoudre partiellement 7g de β -cyclodextrine dans 53ml d'eau. Agiter vigoureusement et additionner 2,4ml d'une solution de soude (NaOH, 8N). La solution devient limpide, elle est ensuite refroidie dans un bain eau glace. On ajoute alors goutte à goutte 1,2eq soit (1,412g dans 3,5ml) de chlorure de tosylo (Aldrich 98%) en solution dans l'acétonitrile (Doesder). La solution devient trouble. Dès la fin de l'addition, ajuster le pH de la solution à 1,3 à l'aide d'acide chlorhydrique HCl (37% Prolabo) 6N. Un précipité blanc apparaît, laisser recristalliser une nuit au réfrigérateur. Filtrer sous vide et sécher jusqu'à masse constante.

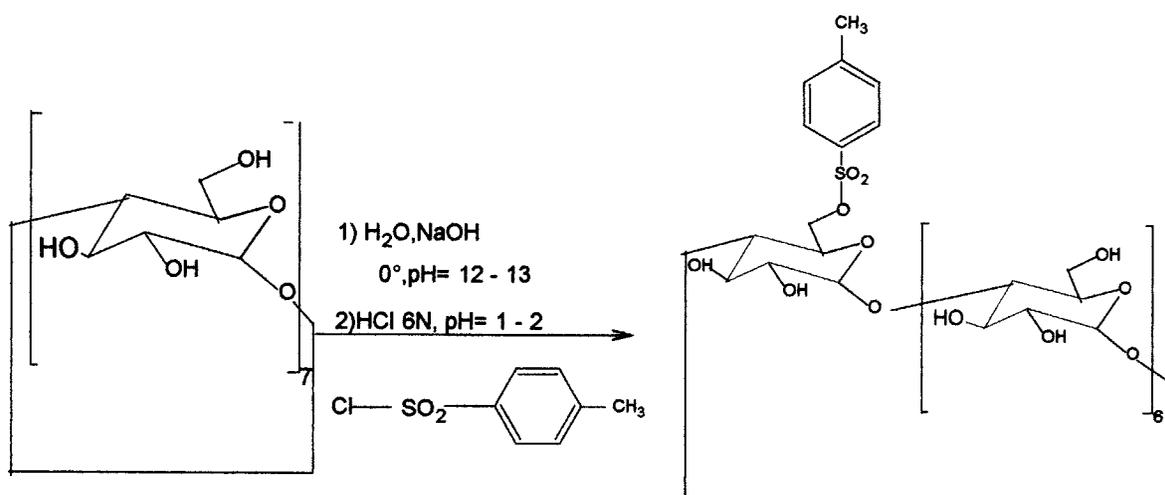


Figure I-1: Synthèse de la β -CDOTs

La mono-6-tosyl β -cyclodextrine (β -CDOTs) ainsi synthétisée est caractérisée par différentes méthodes spectroscopiques et volumétriques.

4. Quaternisation de la poly4-(vinylpyridine) par la β -cyclodextrine

4.1 Mode opératoire

Dissoudre 3g de poly(4-vinylpyridine) (160000g/mol) dans 60ml diméthylformamide (DMF).

Dans un autre récipient dissoudre 3g de mono-6-tosyl- β -cyclodextrine dans 60ml de diméthylformamide (DMF).

Introduire les deux solutions dans un erlenmeyer de 200 ml. Le mélange est porté à 55°C

sous agitation pendant 10 jours.

4.1.1 Le schéma réactionnel

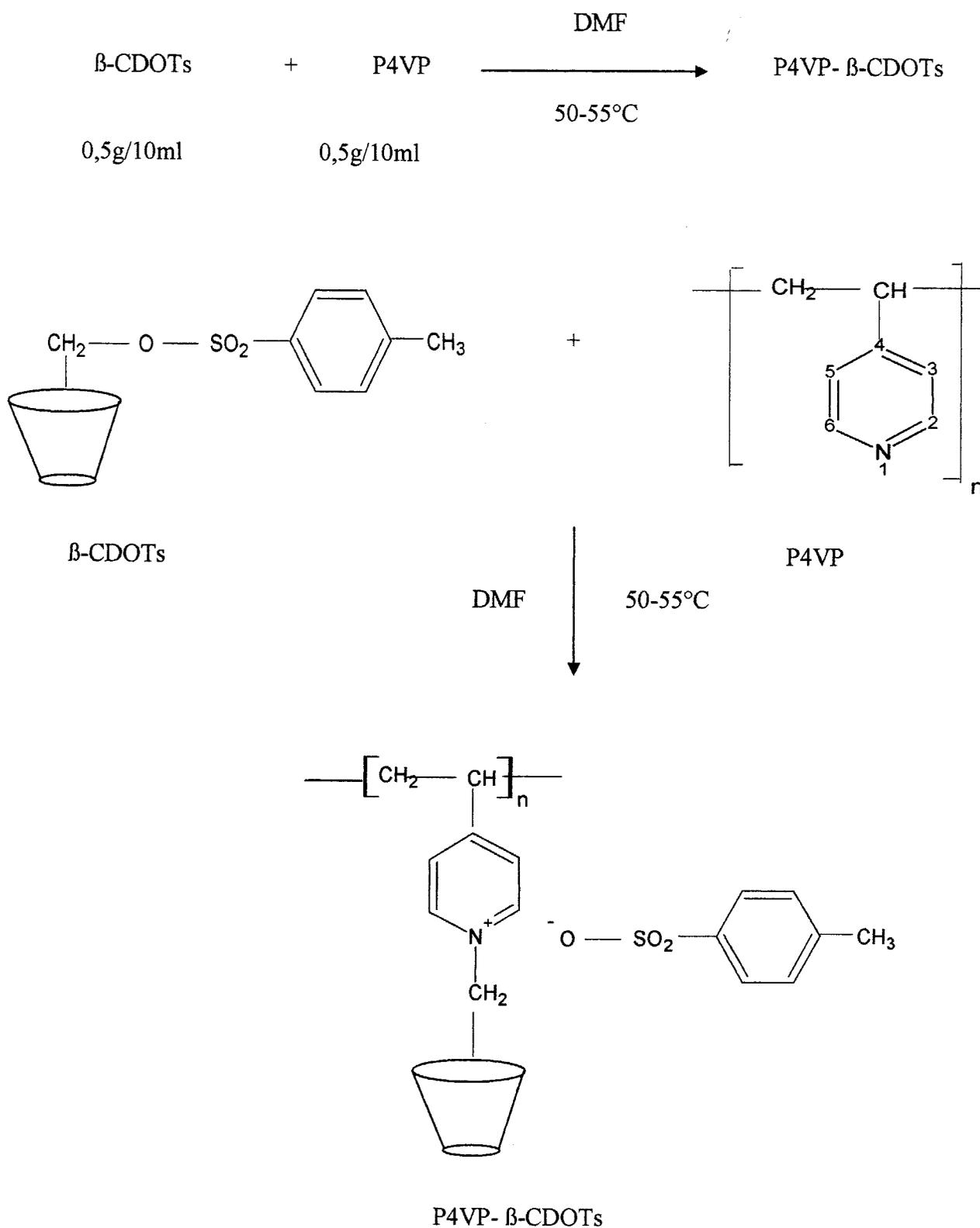


Figure I-2 : Quaternisation de la P4VP par la $\beta\text{-CDOTs}$

La résine P4VP- β -CDOts est récupérée par plusieurs cycles de dissolutions précipitations dans le couple de solvant /non solvant DMF/éther diéthylique et séchée à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante.

5. Tests de solubilité

dans le but de purifier le produit obtenu nous avons procédé aux tests de solubilités regroupés dans le tableau suivant :

Solvants	β -CD	chlorure de tosylo	β -CDOts	P4VP- β -CDOts
Ether diéthylique	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Méthanol	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Ethanol	Peu soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Diméthylformamide (DMF).	Soluble	-	Soluble	Soluble
Acétonitrile	-	Soluble	-	-

Tableau I-2: résultats des tests de solubilité

6. Enrobage de la bentonite par la résine

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Maghnia-Algérie de diamètre 100 μ m. Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau.

Tableau 2 : Analyse chimique de la terre décolorante utilisée (% en poids)

Constituant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF
% (w/w)	65,2	17,25	2,10	3,10	1,20	2,15	0,60	0,2	8,20

PF :perte au feu

6.1 Processus d'enrobage

Dans un erlenmeyer de 100ml, introduire sous balayage d'azote 2g de bentonite dans 20ml de DMF. Dans un autre erlenmeyer dissoudre 0,2g de P4VP- β -CDOTs dans 2,8ml de DMF. Laisser sous agitation et balayage d'azote jusqu'à obtention d'une solution limpide. Ajouter goutte à goutte la solution de copolymère à la suspension de bentonite. Laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures à température ambiante. Centrifuger la solution obtenue, décanter le surnageant et garder le solide.

Procédés de lavage :

6.2 Résistance du support BC-P4VP- β -CDOTs aux agents acide, basique

6.2.1 Lavage acide : Ajouter une solution d'acide chlorhydrique HCl 10% au support obtenu (2g) et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures, centrifuger la solution et laver le solide à l'eau.

6.2.2 Lavage basique : procéder au même lavage en utilisant une solution de soude NaOH (2N).

Sécher le support à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante. [17]

7. Préparation des échantillons

Les produits solides obtenus désignés par β -CDOTs, P4VP- β -CDOTs et

BC- P4VP- β -CDOTs sont séchés à 70 °C pendant 24 heures. Après broyage, ils sont conservés dans des flacons en verre teintés pour les tests d'adsorption ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

Dans la suite de l'étude, nous nous proposons de constituer dans un premier temps une importante base de données en termes de caractérisation des différents produits synthétisés par des méthodes essentiellement spectroscopiques. La stabilité thermique est étudiée grâce à la méthode d'analyse thermique (thermogravimétrie ATG).

8. Méthodes de caractérisation

8.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IFTR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer Fourier Transform 1720-x », sur une gamme de 400 à 4600 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

8.2 Spectroscopie RMN

La caractérisation d'atomes dont les environnements chimiques sont différents est classique en RMN, Lorsqu'un noyau de spin I est placé dans un champ magnétique, il se produit une levée de dégénérescence en $(2I+1)$ sous niveau d'énergie de Zeeman. Pour un noyau parfaitement isolé, ces niveaux sont également espacés.

Le noyau possédant un moment magnétique angulaire ne s'aligne pas avec le champ mais effectue un mouvement de précession à une fréquence caractéristique appelée fréquence de Larmor. Par application d'un deuxième champ perpendiculaire au premier et tournant en phase à cette fréquence, il est possible d'induire des transitions entre les niveaux d'énergie.

Les mesures effectuées ont été réalisées sur un spectromètre Bruker à 300 MHz.

8.3 Dosage conductimétrique

Un conductimètre mesure toujours la conductance G (en Siemens, de symbole S) de la portion de solution aqueuse ionique comprise entre les 2 plaques de sa cellule conductimétrique. La conductance dépend de la solution et des caractéristiques physiques de la cellule. La mesure de G permet de calculer la conductivité σ (en $S.m^{-1}$) de la solution ionique grâce à la relation :

$$\sigma = k . G.$$

k : constante de la cellule ($k = \frac{L}{S}$) en m^{-1}

L : distance entre les plaques de la cellule en m et

S : surface d'une plaque en m^2

8.4 Analyse thermique

Elle permet d'établir la courbe d'analyse thermogravimétrique des produits étudiés, c'est-à-dire la courbe donnant l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis (température allant de 20°C jusqu'à 800°C).

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil TGA Q50 V6.3 Build 189 au laboratoire des matériaux et polymères à propriétés complexantes à l'Université de Lille 1 en France.

9. Application de la résine (P4VP- β -CDOTs) synthétisée et du support bentonite –résine (BC-P4VP- β -CDOTs) à l'adsorption du para-Nitrophénol:

9.1 Choix de la molécule organique étudiée :

Nous avons examiné l'adsorption, sur les deux produits préparés, d'un micropolluant organique susceptible de polluer les eaux. L'adsorbats utilisé est un polluant défini comme prioritaire.

Le choix de cette molécule a été motivé par son caractère nocif pour l'environnement et pour sa grande solubilité dans l'eau.

Dans un premier temps, l'adsorption du composé organique de la famille des micropolluants (paranitrophénol) va être examinée.

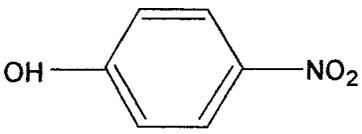
Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et/ou de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieurs à 0,90.

Nous nous intéresserons à la fin de ce travail aux isothermes d'adsorption de p-NP.

Dans cette étude, la concentration initiale C_0 et la longueur d'onde de dosage en UV sont respectivement de 15ppm et de 317 nm

La formule chimique et les propriétés du paranitrophénol sont représentées dans le tableau I-4 :

Tableau I-4 : les principales caractéristiques du paranitrophénol

Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	139
Aspect physique	Poudre cristalline brune
Densité (g/cm ³)	1,27
Température de fusion (C°)	113-114
pKa	6,9
Solvants	Eau, éther, alcools, chloroforme.

Les nitrophénols en général, le p-NP en particulier, sont utilisés comme produits intermédiaires dans la production de colorants, de pigments, de pesticides, notamment

l'insecticide parathion [18]. Le p-NP sert d'indicateur coloré lorsqu'il est dilué à 0,1% dans une solution d'alcool éthylique. A pH 5,6 il est incolore (forme phénol) tandis qu'à pH 7,6 ; il devient jaune (forme phénolate)

9.2 Préparation des solutions

La solution du polluant organique utilisé est préparée à une concentration inférieure à sa limite de solubilité dans l'eau bidistillée.

9.3 Méthodes de dosage

Spectroscopie UV Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les mesures sont effectuées sur un spectrophotomètre SPECTONIC UNICAM UV1. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 400nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

9.4 Etalonnage des solutions

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV . Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C. Le tracé est linéaire et obéit à la relation de Beer Lambert. Le domaine de concentrations s'étend entre 2 et 60 ppm.

9.5 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le paranitrophénol) depuis sa mise en contact jusqu'à 6 heures d'agitation. Les concentrations en polluant, les masses des adsorbants et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

l'insecticide parathion [18]. Le p-NP sert d'indicateur coloré lorsqu'il est dilué à 0,1% dans une solution d'alcool éthylique. A pH 5,6 il est incolore (forme phénol) tandis qu'à pH 7,6 ; il devient jaune (forme phénolate)

9.2 Préparation des solutions

La solution du polluant organique utilisé est préparée à une concentration inférieure à sa limite de solubilité dans l'eau bidistillée.

9.3 Méthodes de dosage

Spectroscopie UV Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les mesures sont effectuées sur un spectrophotomètre SPECTONIC UNICAM UV1. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 400nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

9.4 Etalonnage des solutions

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV . Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C. Le tracé est linéaire et obéit à la relation de Beer Lambert. Le domaine de concentrations s'étend entre 2 et 60 ppm.

9.5 Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (le paranitrophénol) depuis sa mise en contact jusqu'à 6 heures d'agitation. Les concentrations en polluant, les masses des adsorbants et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

Les essais d'adsorption ont été réalisés, sauf indication contraire à $\text{pH} = 5 \pm 0,1$.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $q_e = f(t)$ montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout d'une heure de contact (voir partie III figures II-19 et II-20)

9.5.1 Protocole d'adsorption

L'adsorption est réalisée suivant le mode opératoire présenté ci-dessus.

- Solution de p-NP dans l'eau de concentration initiale $1,07.10^{-4}$ mol/l soit 15ppm. Le pH de la solution a une valeur fixé égale à 5.
- Les temps de contact varient de 15 minutes à 6 heures.
- Les supports utilisés pour ces tests sont P4VP- β -CDOTs et la bentonite enrobée par la même résine (BC-P4VP- β -CDOTs)

Le mode opératoire adoptée par T.N.Trang Phan [19] est suivi au cours de nos tests de rétention.

9.6 Isothermes d'adsorption

L'adsorption de chacune des molécules organiques étudiées est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 20 ml de volume. Nous introduisons des masses (m) d'adsorbant de 40 mg, auxquelles nous ajoutons un même volume (20 ml) de la solution de polluant de concentration constante. Ces flacons fermés sont placés sur un banc vibrant thermostaté (modèle Citenco F.H.P Motors) pendant un temps de contact moyen de 1 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Par la suite, le contenu du flacon est filtré et les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par UV-VIS aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

Les isothermes d'adsorption sont réalisés à température ambiante (20 ± 2 °C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons c'est à dire une heure.

9.6.1 Mode opératoire

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées en suivant les étapes suivantes :

- Les solutions aqueuses de polluant ont des concentrations initiales C_0 variant de 15 à 400ppm le pH de travail et de dosage du polluant après adsorption doit être égal a 5.
- Le temps de contact est fixé à 1 heure.

Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes donnant la quantité de polluant adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration du surnageant à l'équilibre :

$$q_e(\text{mg/g})=f(C_e, \text{ppm})$$

q_e est calculée à partir de C_e , directement obtenue par spectrométrie UV visible.

Nous avons appliqué les modèles de Langmuir et Freundlich pour les deux supports.

9.7 Influence du pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. Le choix de la gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (Prolabo) ou de l'acide chlorhydrique (Prolabo) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée. Dans cette étude, nous nous limitons à examiner uniquement le phénomène en milieu acide pH=5.

9.8 Calcul des quantités adsorbées.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en μmoles , μg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V/m$$

où les paramètres suivants représentent:

q_e : Quantité de polluant par unité de masse de support (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

C_e : Concentrations résiduelles à l'équilibre ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1})

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

10. Modélisation de l'adsorption

10.1 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$. L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_mF) dans le domaine de concentration étudié.

10.2 Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées)

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \cdot [K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e)]$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K \cdot C_e$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide :

$$q_e = q_m \cdot K \cdot C_e$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $K C_e$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$1/q_e = [(1/q_m \cdot K) \cdot (1/C_e) + (1/q_m)]$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/q_m \cdot K$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et K .

Avec :

q_e : Quantité de polluant par unité de masse de support (en $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentrations résiduelles à l'équilibre ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

q_m : capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécule adsorbée), (mg/g)

K : constante d'équilibre (ml/mg), relié à l'enthalpie d'adsorption.

$1/n$: paramètre de Freundlich

R^2 : coefficient de corrélation.

11. Références bibliographiques

- [1] K.-H. Frômring, *Cyclodextrine : Eine Neue Hilfsstoffgruppe mit Zukunft Deutsche Apotheker Zeitung*, Vol 41, P . 2040-2044 .1987.
- [2] D. W. Armstrong,, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Cyclodextrins*,P. 437. 1988
- [3] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. Macnicol, F. Vögtle dans `Comprehensive Supramolecular Chemistry: Cyclodextrins', Pergamon; Exeter, Vol.3 . 1996.
- [4] A.R.Khan, P.Forgo, K.J.Stine, V.T, D'Souza *Chem.Rev.*, Vol.98, N°5 ; P.1977.1998.
- [5] F.Venama "Mono-functionalised cyclodextrins as building blocks for supramolecular systems" Nijmegen.1996.
- [6] L.D. Melton,K.N. Slessor, *carbohydr. Res.*, Vol.18, P.29.1971.
- [7] K.fujita, S.Ejima, T.Imoto, *Chem. Lett.*, vol.11.1985.
- [8] T.Seo, T. Kajihara, T. Ijima, *Makromol. Chem.*, Vol.188, N°9, P.2071.1987.
- [9] Y.Matsui, A. Okimoto, *Bull. Chem .Soc. JPr.*, Vol.51, P.3030.1978.
- [10] K.Takahashi, K.Hattori, F.Toda, *Tetrahedron Lett.*, Vol.25, N°31, P.3331.1984.
- [11] N.Zhong, H.S.Byum, R.Bittman, *Tetrahedron Lett.*, Vol.39, N°19, P.2919.1998.
- [12] C.Pean., Thèse 3ème cycle, université de Paris XI Orsay.1999.
- [13] R.C.Petter, J.S.Salek, C.T.Sikorski, G.Kamaravel, F-T Lin, *J.Am. Chem. Soc.*, Vol. 112, P. 3860.1990.
- [14] G.Nelles, M.Weisser, R.Back, P.Wohlfart, G.Wenz, S.Mittler-Neher, *J.Am. Chem. Soc.*, Vol. 118, P. 5039.1996.
- [15] D.Vitzitu, C.S. Walkinshaw, B.I. Gorin, G.R. Thatcher, *J.Org. Chem.*, Vol.62, P.8760.1997.
- [16] O. Bouras : « propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophile : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, université de Limoges, 2003.
- [17]M.Bacquet, B.Martel, M.Morcellet, K.I.Benabadji, K.Medjahed, *materials letters*, vol 58, p455, 2004
- [18] Q. X. Li, M. S. Zhao, S. J. Gee, M. J. Kuth, J. N. Seiber, B. D. Hammock, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 39, P. 1686, 1991.
- [19] Thi Ngoc Trang Phan : « supports a base de silice et de dérivés de β -cyclodextrine : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agent de dépollution»,Thèse de doctorat, université de Lille 2000.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

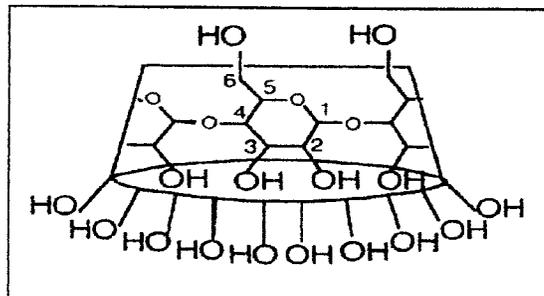
1. Introduction

L'immobilisation des cyclodextrines ou de leurs dérivés sur des supports macromoléculaire ou minéraux a fait l'objet de nombreux travaux. Cette fixation est réalisée par l'adsorption physique d'un polymère porteur de cyclodextrine sur le support. Le greffage directe de la cyclodextrine sur le support n'est pas possible, il nécessite donc un composé intermédiaire qui sert d'agent de pontage entre ces deux réactifs. Dans notre travail nous avons utilisé deux réactifs non compatibles qu'on veut associer par des modifications chimiques diverses les deux réactifs sont la poly-(4-vinylpyridine) et la β -cyclodextrine.

Nous décrivons les techniques quantitatives qui permettent d'évaluer le taux de cyclodextrine fixée. La présence de la cyclodextrine tosylée et quaternisée à la surface des particules de la bentonite est mise en évidence par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

2. Caractérisation spectroscopique

Les modifications sélectives des cyclodextrines natives sont rendues laborieuses par des facteurs stériques et statistiques résultants du nombre élevé d'hydroxyles renfermés (de 18 à 24). Des dérivés homologues avec des degrés de substitution variables peuvent être obtenus lors des synthèses. Le fait que les hydroxyles présents dans les différentes positions (2, 3, 6) entrent en compétition lors des réactions accroît considérablement le problème.



Un nombre important d'isomères positionnels peut être ainsi créé, d'où des opérations de purification laborieuses. Le recours aux chromatographies (CCM, HPLC, GPC), à la RMN haute résolution et à la spectrométrie de masse permet d'établir le degré de pureté des échantillons isolés.

Les facteurs principaux régissant la chimie des cyclodextrines sont les différences de nucléophilicité et d'acidité des groupes hydroxyles en fonction de leur position, et la potentielle formation de complexes avec les réactifs. Toute modification de cyclodextrine native se fait au niveau de ses groupes hydroxyles. Comme cette dernière fonction est nucléophile par nature, toute réaction initiale consiste forcément en une attaque nucléophile.

Des trois types d'hydroxyles présents dans les cyclodextrines, ceux en position 6 sont les plus basiques (de ce fait également les plus nucléophiles), ceux en position 2 les plus acides, et ceux en position 3 les moins réactifs due à l'existence de ponts hydrogène entre les hydroxyles en 3 et les oxygènes en 2 rendent difficile l'accès direct à la position 3 des Cyclodextrines. Une régiosélectivité peut donc être induite par un choix judicieux des conditions expérimentales et du réactif. Ainsi, les électrophiles forts, réagiront indistinctement avec tous les hydroxyles. Par contre, les réactifs moyennement électrophile et fortement encombré, se fixeront sélectivement en position 6. Les travaux de *Cramer et al* sur la spectroscopie et la conformation des glucoses de la Cyclodextrine [1] et de *Takeo et al* sur la substitution sélective de la Cyclodextrine par l'intermédiaire de tert-ButylDimethylSilyl. [2] constituent une bonne illustration de cette flexibilité.

Les hydroxyles en position 2 étant les plus acides seront déprotonés en premier [2,3-5]. L'alcoxyde ainsi formé sera plus nucléophile que les OH primaires non déprotonés. Cependant, les transferts de protons entre ces deux positions peuvent compliquer sérieusement cette stratégie de synthèse. L'optimisation des conditions réactionnelles (choix du solvant, de la base, de l'électrophile,...) peuvent permettre de conserver cette sélectivité. L'accès sélectif aux groupements OH secondaires en position 3, les moins réactifs, se fait généralement lorsque les homologues en 2 et en 6 ont été préalablement bloqués [6]. Une autre propriété régit la chimie des cyclodextrines est leur capacité de former des complexes. Quand un réactif électrophile interagit avec la cyclodextrine, son orientation au sein du complexe peut s'avérer être un paramètre décisif pour la détermination du site réactionnel. En l'absence de ce phénomène (très grande majorité des cas), c'est la nucléophilie relative des groupes hydroxyles qui sera le facteur principal régissant la structure du produit final. Le choix du solvant influence énormément l'énergie de formation de tels complexes. Le chlorure

de tosylé, par exemple, réagit avec l' α -cyclodextrine pour donner le produit tosylé en position 6, alors que la même réaction effectuée en milieu aqueux favorise la formation du produit substitué en position 2 [7]. La taille de la cavité joue également un rôle. Ceci peut être expliqué par le fait que l'orientation du complexe est influencée par le degré de pénétration de l'électrophile dans la cavité. Les cyclodextrines α , β , et γ pourront générer des produits différemment substitués dans des conditions réactionnelles pourtant identiques. Même les hydroxyles en position 3, d'accès généralement difficile, peuvent être ainsi sélectivement modifiés [8].

Une autre stratégie de synthèse, pour éviter la formation de produits avec des substitutions non désirées, est fréquemment utilisée. Elle est basée sur une suite de protections et déprotections successives. Il s'agit dans un premier temps de protéger sélectivement les sites de réaction non désirés. Ces derniers n'étant plus disponibles, l'électrophile est amené à réagir avec les groupements hydroxyles restés libres. Un exemple spécifique et bien connu de ce genre d'approche est la peralkylation de la face secondaire. Une protection préalable des hydroxyles des positions 6 est nécessaire, par exemple par silylation. Les hydroxyles en position 2 et 3 sont ensuite amenés à réagir avec des halogénures d'alkyles. Une déprotection de la face primaire fournit ensuite le produit désiré [9]

L'élaboration de structures macromoléculaires covalentes comportant des unités cyclodextrines pontées, implique inévitablement leur monofonctionalisation à un certain stade du schéma synthétique. La littérature abondante et relative à ce sujet atteste de la nécessité à pouvoir disposer de méthodes hautement sélectives. Les alternatives possibles étant nombreuses et ayant été récemment passées en revue [10,11,12], nous nous sommes attachés à décrire les plus couramment utilisées. La tosylation de cyclodextrines est un processus non sélectif et produit habituellement un mélange d'oligosaccharides tosylés sur les sites primaires et secondaires ainsi que des dérivés di- et tritosylés. Cette opération requiert généralement des opérations de purification fastidieuses. Le rendement final en produit désiré est souvent limité à cause des réactions d'échange avec les ions chlorure ou d'élimination (formation d'alcènes ou de composés 3,6-anhydro). Toutefois, l'utilisation de pyridine comme solvant, à la place du DMF par exemple, permet de diriger plus spécifiquement la réaction sur les hydroxyles en position 6. Ceci est dû à la formation d'un complexe pyridinium au sein

de la cavité, qui oriente favorablement le réactif électrophile. Malgré les inconvénients relatifs à leur obtention, les monotosylates ont été largement utilisés [10] et de nombreuses améliorations des conditions réactionnelles ont été proposées.

La méthode de choix [13] consiste à faire réagir la Cyclodextrine et le l'anhydride p-toluènesulfonique en milieu aqueux alcalin. Le rendement est de 61% après recristallisation.

Pour confirmer la structure du dérivé synthétisé, nous avons procédé à différentes techniques de caractérisations :

2.1 Estimation de la tosylation par analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de la β -CDOTs a donné les résultats décrits dans le tableau II-1:

β -CDOTs

M β -CDOTs = 1289 g/mole

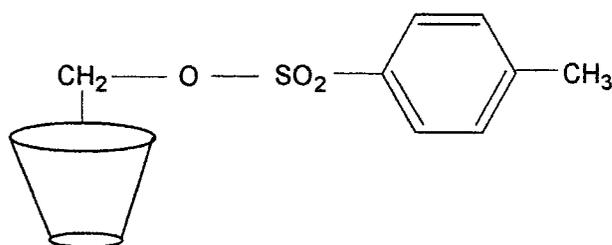


Tableau II-1: résultats de l'analyse élémentaire de la β -CDOTs

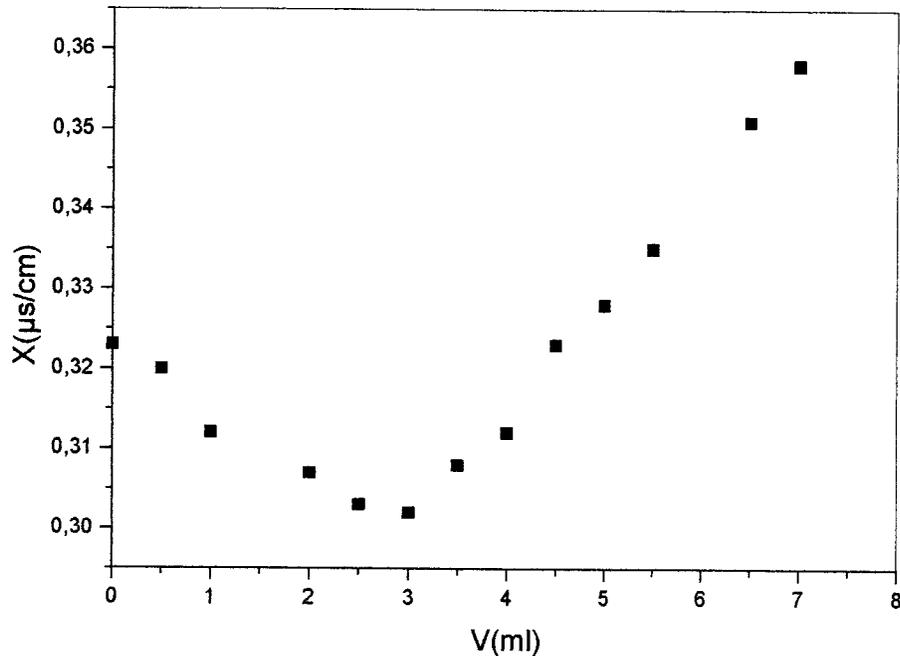
	Eléments dosés				
	S	Cl	H ₂ O	H	C
% calculé	2,4869	00	1,396	5,89	45,611
%trouvé	2,38	4,46	8,52	/	/

L'analyse élémentaire a révélé un taux élevé en chlore. Pour vérifier la nature du chlore en excès nous avons procédé à un dosage conductimétrique par une solution de nitrate d'argent AgNO₃ 10⁻²M. On a supposé que le chlore présent dans la solution est entièrement sous forme de chlorures.

2.2 Dosage conductimétrique

2.2.1 Préparation des solutions pour le dosage

Un échantillon de 30mg de β -CDOTs est dispersé dans 3ml d'eau bi-distillée, les ions chlorures sont dosés à l'aide d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (10^{-2} M). Le volume équivalent correspond à la quantité totale des chlorures. Le pourcentage de chlorure trouvé est comparé à celui de l'analyse élémentaire.



FigureII-1 : Titrage conductimétrique des ions chlorures.

Calcul du taux des chlorures dans l'échantillon de β -CDOTs

$C_{(\text{AgNO}_3)}$: concentration de AgNO_3 .

$m_{(\text{Cl}^-)}$: masse des chlorures

$V_{\text{eq}} = 3\text{ml}$.

$$n_{\text{Cl}^-} = \frac{V_{\text{eq}} \times C_{\text{AgNO}_3}}{1000} = \frac{3 \times 10^{-2}}{1000} = 3 \times 10^{-5} \text{ moles dans un litre de solution.}$$

$$m_{\text{Cl}^-} = n_{\text{Cl}^-} \times M_{\text{Cl}^-} = 1,05 \times 10^{-3} \text{g}$$

$$\% \text{ de chlorure} = \frac{m_{\text{Cl}^-}}{\text{masse de la } \beta\text{-CDOTs}} = \frac{1,05}{30 \times 10^{-3}} = 3,55\%$$

Tableau II-2 : Résultats de la conductimétrie

% de Cl ⁻ dans la β-CDOTs estimé par conductimétrie	% de chlore dans la β-CDOTs trouvé par analyse élémentaire.
3,55	4,46

Cette comparaison montre que notre hypothèse émise concernant la nature chimique des chlorures (100% sous forme Cl⁻) présents dans la β-CDOTs est confirmée. Les ions Cl⁻ dans l'échantillon proviennent de l'acide chlorhydrique utilisé pour la neutralisation pendant le traitement de purification du produit de tosylation final.

2.3 Dosage par UV Visible du taux de tosylation de la β-CD

2.3.1 Préparation des solutions pour le dosage

Un échantillon de 10mg de β-CDOTs est dissout dans 5ml de méthanol. Le même solvant est pris comme référence pour le dosage. Le coefficient d'extinction moléculaire $\epsilon = 581 \times 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda \text{ max} = 261 \text{ nm}$ dans le méthanol comme solvant.

Dans la molécule β-CDOTs, sauf le groupement tosylo absorbe en UV.

Confirmation de la tosylation de la beta-cyclodextine

0.01g dans 5ml correspond à 2g/l

β-CDOTs → OTs

M=1289g/mol → M=155g/mol

$$K_1 = \frac{155}{1289} = 0.12,$$

K_1 : constante représentant le taux de tosylo fixé sur la bêta-cyclodextrine théoriquement. Ce rapport suppose la fixation d'un seul groupement tosylo sur une seule molécule de bêta-cyclodextrine.

(β -CDOTs, $A=1.294$) représente l'absorbance du tosyle fixé sur la beta-cyclodextrine. Pour calculer la concentration du tosyle fixé sur la beta-cyclodextrine, on applique la loi d'absorbance de Beer-Lambert, $A=\epsilon \cdot l \cdot C$.

$C_1 = \frac{1,294}{581} = 2.2 \times 10^{-3}$ mole/l, On peut alors calculer la masse de tosyle fixé sur la betacyclodextrine

$$m = C_1 \times M_{\text{tosyle}} = 2.2 \times 10^{-3} \times 155 = 0.34\text{g}$$

$$K_2 = \frac{0.34}{2} = 0.17 \approx 0.12$$

Le dosage par UV montre et confirme la monotosylation par la voie de synthèse que nous avons suivie.

2.4 Caractérisation par Spectroscopie infra rouge (IRTF)

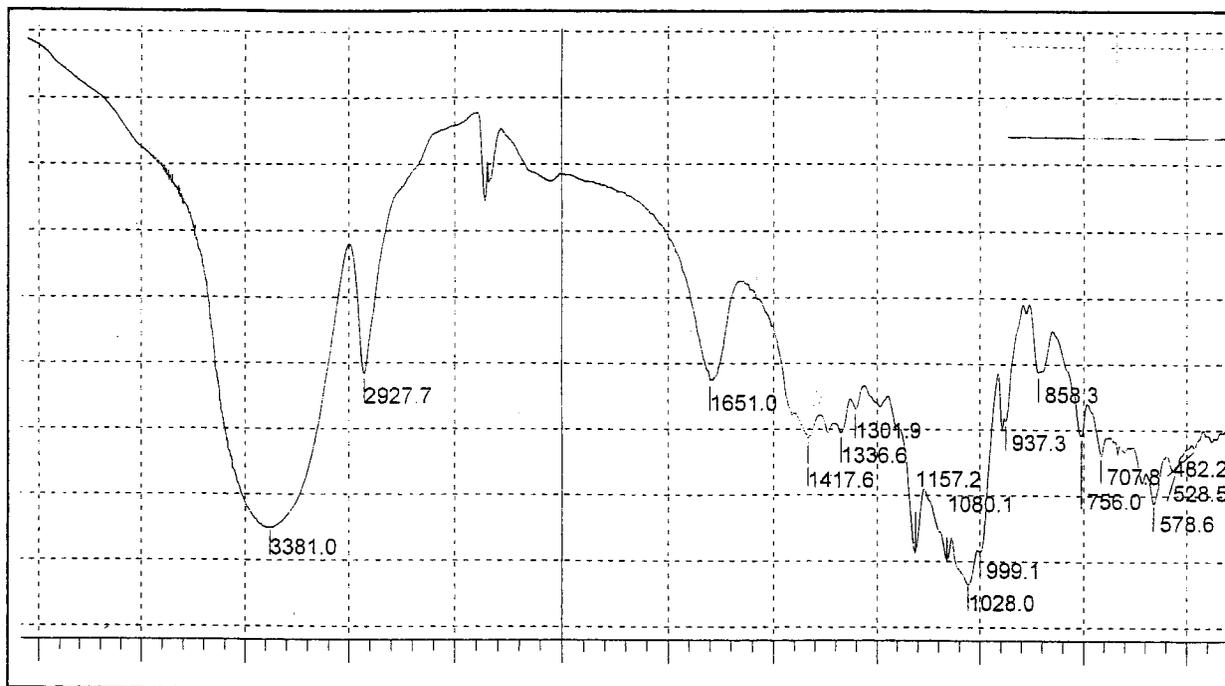
Nous reproduisons par les Figure II-2 et II-3 les spectres IRTF des échantillons de β -cyclodextrine (β -CD) et de β -CDOTs obtenu par synthèse dans ce travail.

Le chlorure de tosyle comme la cyclodextrine possède des groupes fonctionnels qui se caractérisent facilement par Infrarouge, c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris cette étude.

L'acquisition de ces spectres est réalisée sur une grande gamme de fréquence entre 500 et 4000cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation (vibration de stretching) et les vibrations de déformation d'angle (vibrations de bending) seront signalées respectivement par les symboles ν et δ .

F : forte, f : faible, m : moyenne

Les principales bandes caractéristiques de la beta-cyclodextrine sont données sur le tableau II-3.

Figure II-2 : Spectre IR de la β -cyclodextrine.Tableau II-3 : Attribution des bandes caractéristiques de la β -CD [18].

ν (cm^{-1})	Attribution
3381 (F)	ν O--H
2928 (m)	ν C—H
1651 (m)	$\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ l'eau de la cavité de la β -CD.
1418 (m)	ν C—H du CH_2
1337 (m)	δ C—H de (-O—CH-)
1302 (f)	δ -O-C-
1157 – 1028(F)	ν C—O
937 (f)	ν C—O—C (liaison α -1,4)
858 (f)	δ C ₍₁₎ --H

Les bandes qui apparaissent < 600 sont dues à la vibration du squelette.

L'attribution des bandes caractéristiques de la beta-cyclodextrine ressemble à celle décrite par T.N.T.Phan [14]. La bande à 3381cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de la beta-cyclodextrine. Les liaisons carbone-oxygène sont représentées sur le spectre par des bandes d'élongation et de déformation à $1157\text{-}1800$ et à 1302cm^{-1} respectivement.

L'oxygène qui forme un pont (alpha1,4) entre deux motifs glucose à une bande caractéristique carbone-oxygène-carbone vers 937cm^{-1} .

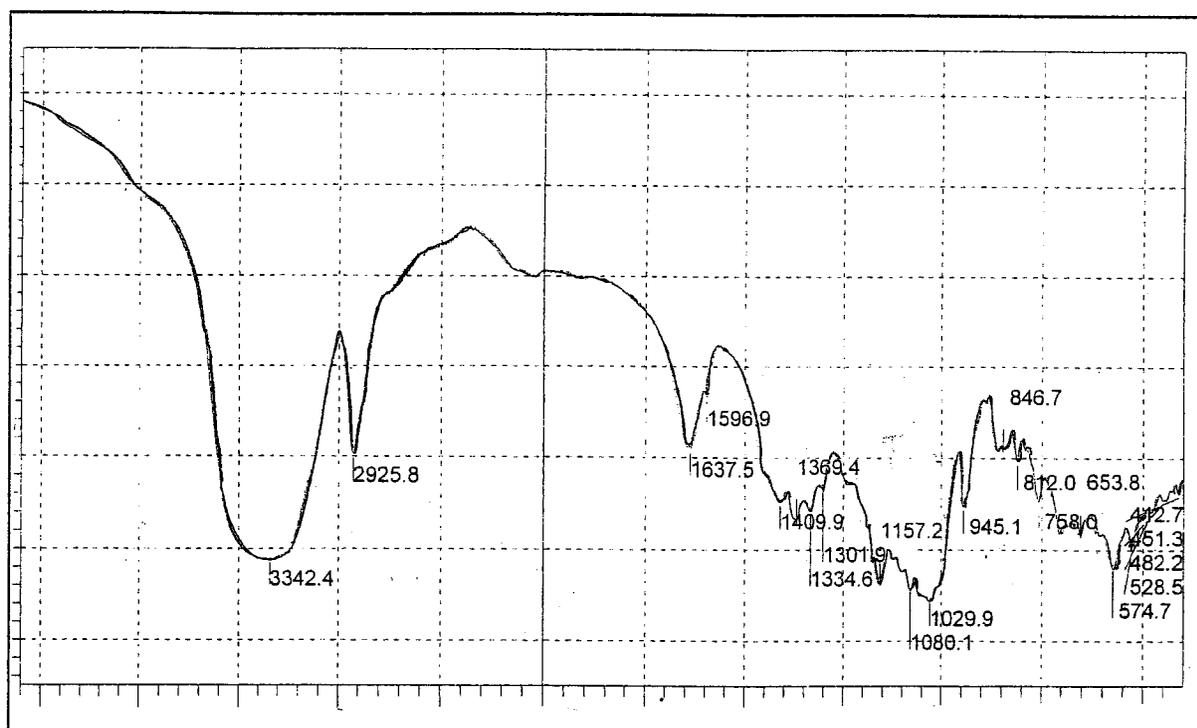


Figure II-3 : Spectre IR de la β -cyclodextrine tosylé

Le spectre de β -CDOTs est donné sur la Figure II-3. Nous constatons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux fonctions du groupement tosyle fixé sur la β -CD. Les bandes à 1369cm^{-1} et à 1157cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation du groupement SO_2 .

Les liaisons benzéniques carbone-carbone apparaissent à 1597cm^{-1} . La modification de la β -CD est aussi confirmée par l'apparition des bandes de vibration de déformation à 847cm^{-1} et à 815cm^{-1} caractéristiques d'un benzène parasubstitué.

Les attributions des bandes caractéristiques qui apparaissent après tosylation sont regroupées dans le tableau II-4.

Tableau II-4 : Attribution des bandes caractéristiques de la β -CDOTs [14].

ν (cm^{-1})	Attribution
1597 (f)	ν -C=C (benzénique)
1369 (f)	ν SO ₂ asymétrique
1366 et 1157 (m)	ν SO ₂ symétrique
847 (m)	δ C—H (benzène para substitué)
815 (m)	

Après l'identification du dérivé de la β -CD, nous avons procédé à l'analyse par spectroscopie infra-rouge de la résine obtenue après quaternisation de la P4VP par la β -CDOTs. Pour ce fait, le polymère est analysé en absence de l'agent quaternisant (β -CDOTs). Le spectre infra-rouge du polymère est donné sur la figure II-4.

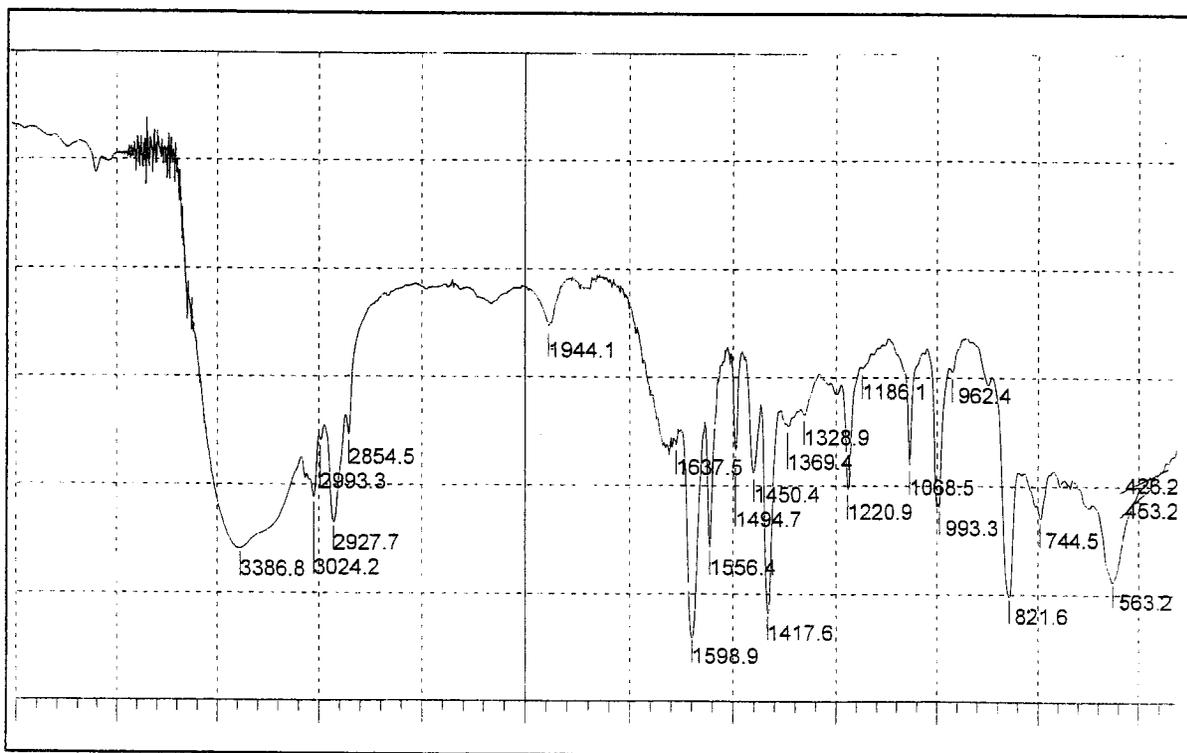


Figure II-4 : Spectre IR de la P4VP

Les principales bandes caractéristiques du polymère sont données sur le tableau II-5

Tableau II-5 : Attribution des bandes caractéristiques de la P4VP.

Absorption (cm^{-1})	Attribution
1633 1328	--C=N--
1417-1494	Cycle aromatique
2927	C—H aliphatique
993-1068	C—C aliphatique

Il apparaît sur le spectre (figure II-4) la plupart des bandes caractéristiques du polymère. La bande à 1328 cm^{-1} est attribuée à la liaison (-C=C-) dans une amine aromatique. Les bandes successives à 1417 et à 1494 cm^{-1} sont caractéristiques d'un noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatique apparaissent à $993-1068 \text{ cm}^{-1}$. La bande à 2927 cm^{-1} correspond à l'élongation des C-H aliphatiques.

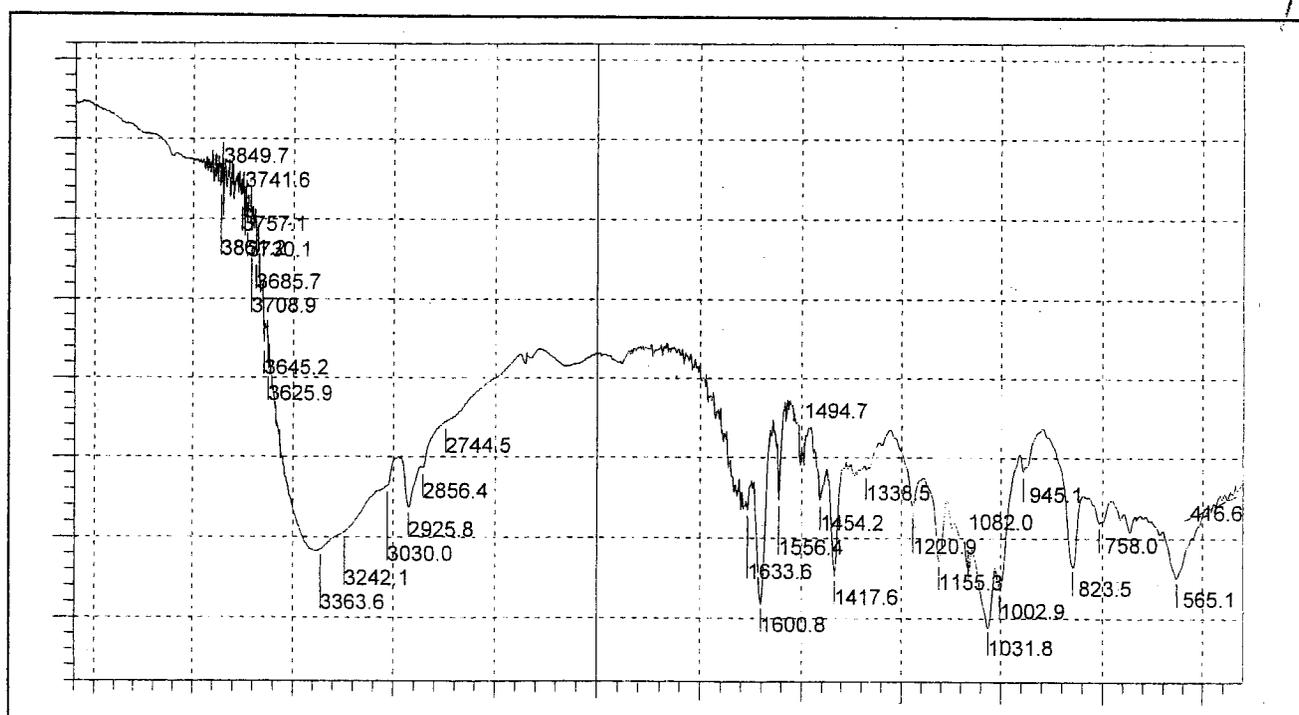


Figure II-5: Spectre IR de la P4VP-βCDOTs

La figure II-5 représente le spectre de la P4VP-βCDOTs. La quaternisation du polymère par la β-CDOTs est montrée par l'apparition d'une nouvelle bande caractéristique (C—N aux environs de 1338 cm^{-1}) et la liaison à 1633 cm^{-1} caractéristique d'une pyridine quaternisée. Ces deux bandes sont absentes sur le spectre de la P4VP et sur celui de la β-CDOTs seule, ce qui confirme la formation du copolymère P4VP-βCDOTs.

2.5 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaires RMN¹H

L'étude par spectroscopie RMN¹H et par spectroscopie Infra-rouge des produits obtenus démontre la réalité de la modification de la β -CD initiale. Le but de l'étude RMN¹H est de comparer les structures de la β -CDOTs et de la résine P4VP- β -CDOTs par rapport à celle de la β -CD seule.

La β -CD possède 7 motifs glucose qui se ressemblent et qui portent des fonctions hydroxyles susceptibles de réagir avec le chlorure de tosylo. Il nous a paru intéressant d'élucider ces associations par spectroscopie RMN¹H en suivant le changement dans les déplacements chimiques de chaque espèce.

2.5.1 Le spectre RMN¹H de la β -cyclodextrine recristallisée

On rappelle que la β -cyclodextrine est une molécule comprenant six protons caractéristiques. La spectroscopie RMN¹H est capable de les différencier sauf les protons H₅ et H₆ dont les pics sont enchevêtrés. Les déplacements chimiques des six protons dans le D₂O sont donnés sur la figure II-6. Les attributions des pics sont sur le tableau II-6.

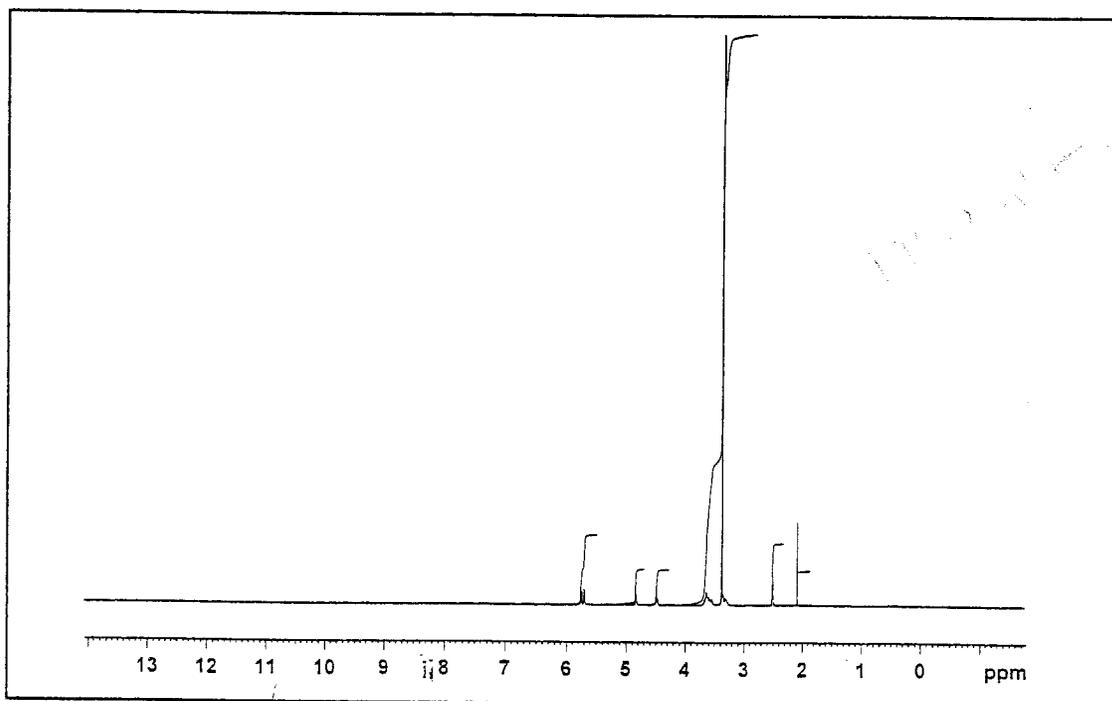


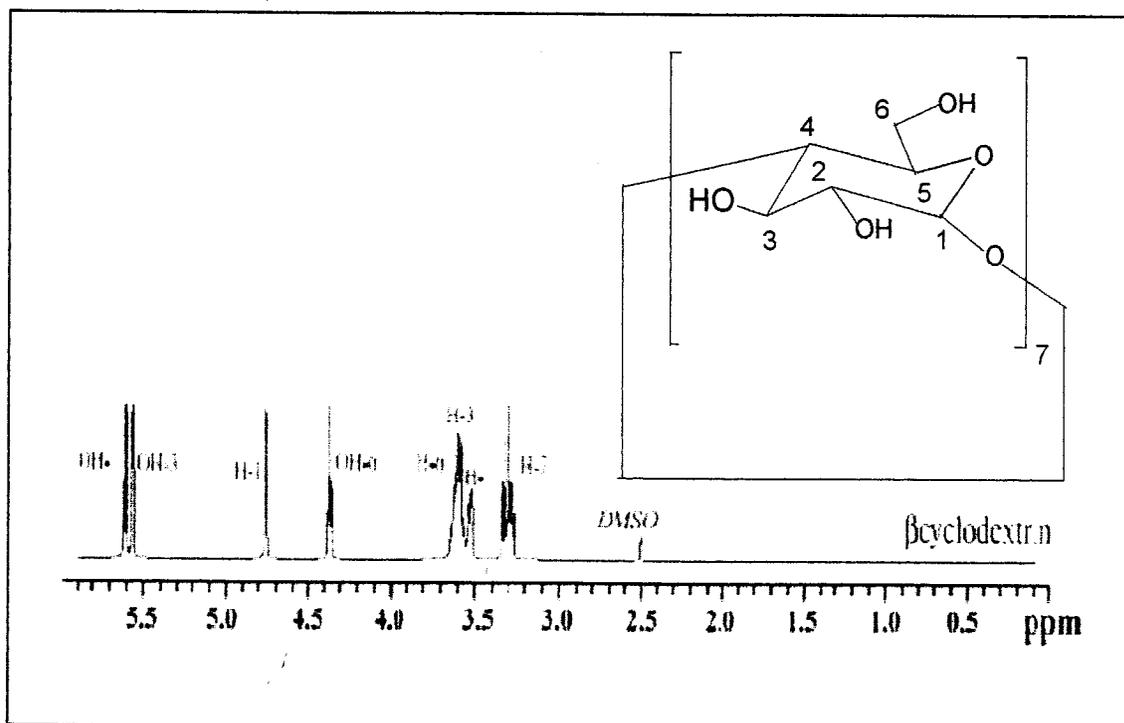
Figure II-6 : Spectre RMN¹H de la β -cyclodextrine.

Tableau II-6: Attribution des pics de la β -cyclodextrine

Déplacement chimique δ (ppm)	Attributions
3,4	H ₂
3,5	H ₄ , H ₅
3,6	H ₃
3,7	H ₆
4,5	OH-6
4,8	H ₁
5,7	OH-3
5,8	OH-2

Pour pouvoir attribuer les pics de la β -CD, nous nous sommes référés aux travaux de Abdala et Tonelli [15]. (Figure II-7).

Quand il y a inclusion d'une molécule, les protons H₃ et H₅ de la cavité ont leurs déplacements chimiques très affectés, alors que ce n'est pas le cas pour les autres protons. Par contre, si une association a lieu à l'extérieur de la cavité, ce sont les protons H₁, H₂, et H₄ qui seront touchés.

Figure II-7 : Spectre RMN ¹H de la β -cyclodextrine selon Abdala et Tonelli [15]

2.5.2 Le spectre RMN¹H de La mono-6-tosyl-β-cyclodextrine (β-CDOTs)

Le spectre RMN¹H, de la β-CDOTs fournit de précieuses informations sur la structure et permet de conclure de façon univoque quant à la position exacte du groupement tosyle.

Le passage de la cyclodextrine au dérivé monotosylé a pour conséquence une perte de la symétrie C₇. Les spectres RMN gagnent en complexité, ce qui indique un changement de conformation du macrocycle.

Une comparaison fine des spectres RMN¹H de la β-CD et de la β-CDOTs fournit des indications importantes concernant l'amplitude des déformations générées en fonction de la position du groupe hydroxyle. La multiplicité des signaux des protons anomériques (aux environs de 5 ppm) est à ce titre très révélatrice. Ceux-ci, nettement détachés des autres signaux, se révèlent particulièrement sensibles aux déformations que montrent les cyclodextrines lors de substitutions asymétriques.

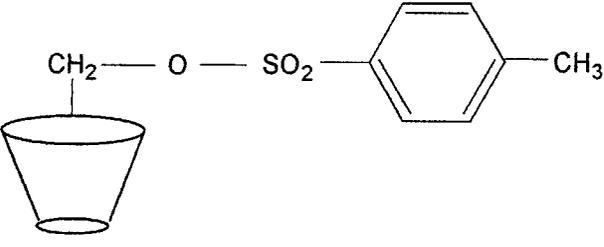
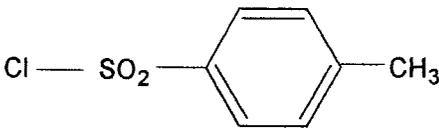
On a remarqué une complexité des spectres RMN pour tous les dérivés monosubstitués. Les nombreux signaux dus aux unités oligosaccharides dissymétriques de la β-CDOTS se superposent. Des traces de solvants piégés au sein de la cavité de la β-CDOTs peuvent encore compliquer l'interprétation.

Toutefois la présence de signaux caractéristiques isolés permet de tirer de précieuses informations, s'agissant de la nature et du nombre de sous unité constituant l'édifice macromoléculaire.

Pour tous les dérivés de la β-CD, les protons anomériques se détachent nettement et les protons benzéniques du groupement tosyle seul sont déplacés lorsque celui-ci est attaché à la β-CD.

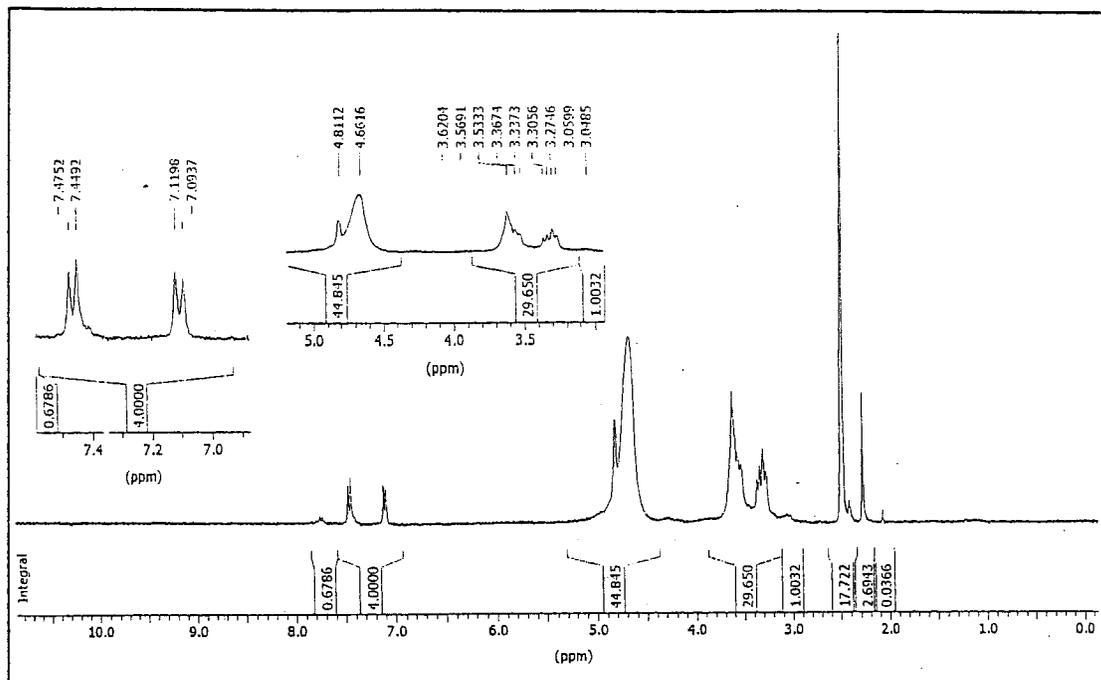
Le tableau II-7 montre la différence des déplacements chimiques des protons benzéniques lorsqu'ils sont attachés à différents composés.

Tableau II-7 : Déplacements chimiques des protons benzéniques du chlorure de tosyle

Composé	Attribution des pics des protons benzéniques
POE-Ts «Me-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -O-Ts» Les poly-oxydes d'éthylène tosylé	7,33-7,79ppm RMN ¹ H (d, syst. A ₂ B ₂ aromatique)
	nos résultats 7,10-7,46ppm
Le chlorure de tosyle 	7,29-7,82ppm

On a synthétisé deux fois le dérivé de la β -CD. Le premier produit synthétisé est représenté par le spectre RMN¹H de la figure II-8. On remarque une dispersion des signaux par rapport à la référence β -CD seule. Cette dispersion des signaux s'observe en particulier dans la région où apparaissent les protons anomériques. La formation d'un pont hydrogène intramoléculaire entre les positions 2 et 3 d'unités glucoses adjacentes est une cause possible de l'importante asymétrie moléculaire engendrée. En effet, des études RMN en fonction de la température ont montré que les OH en position 3 montrent un fort caractère donneur de proton, lors de la formation de ponts hydrogènes entre deux unités glycosidiques adjacentes [11].

Le spectre montre un doublet de doublet des protons du cycle benzénique à 7,48 et 7,45ppm caractéristiques d'un système parasubstitué. Le méthyle du groupement tosyle est aussi présent à 2,27ppm. Ces pics prouvent la fixation du tosyle sur la β -CD. Le pic H₁ à 4,8ppm de la β -CD seule, sous l'effet de la tosylation, s'élargit entre 4,81 et 4,66ppm sous forme de massif. Ce résultat est comparable à celui de G. Crini [16].

Figure II-8 : Spectre RMN¹H de la β-CDOTs

Sur le tableau II-8 sont donnés les différents déplacements chimiques des protons de la β-CDOTs.

Tableau II-8 : Attribution des pics RMN¹H de la β-CDOTs

(δ (ppm), multiplicité)	Intégration	Attribution
7.09-7.11, d	2Har	H ₉ '
7.44-7.47, d	2Har	H ₈ '
4.66, s	1H	H ₁ '
4.81, s	6H	H ₁
2.27, s	3H (CH ₃ du groupe tosyle)	H ₁₁ '
3,62 s	1H	H ₅ '
3.36-3,56, m	(6H) :H ₃ / (1H) :H ₃ ' / (6H) :H ₆	H ₃ /H ₃ ' /H ₆
3.33, s	(6H)	H ₅
3.05-3.3, m	(6H) :H ₂ / (1H) :H ₂ ' / (6H) :H ₄ / (1H) :H ₄ '	H ₂ /H ₂ ' /H ₄ /H ₄ '

d : doublet s : singulet m : massif

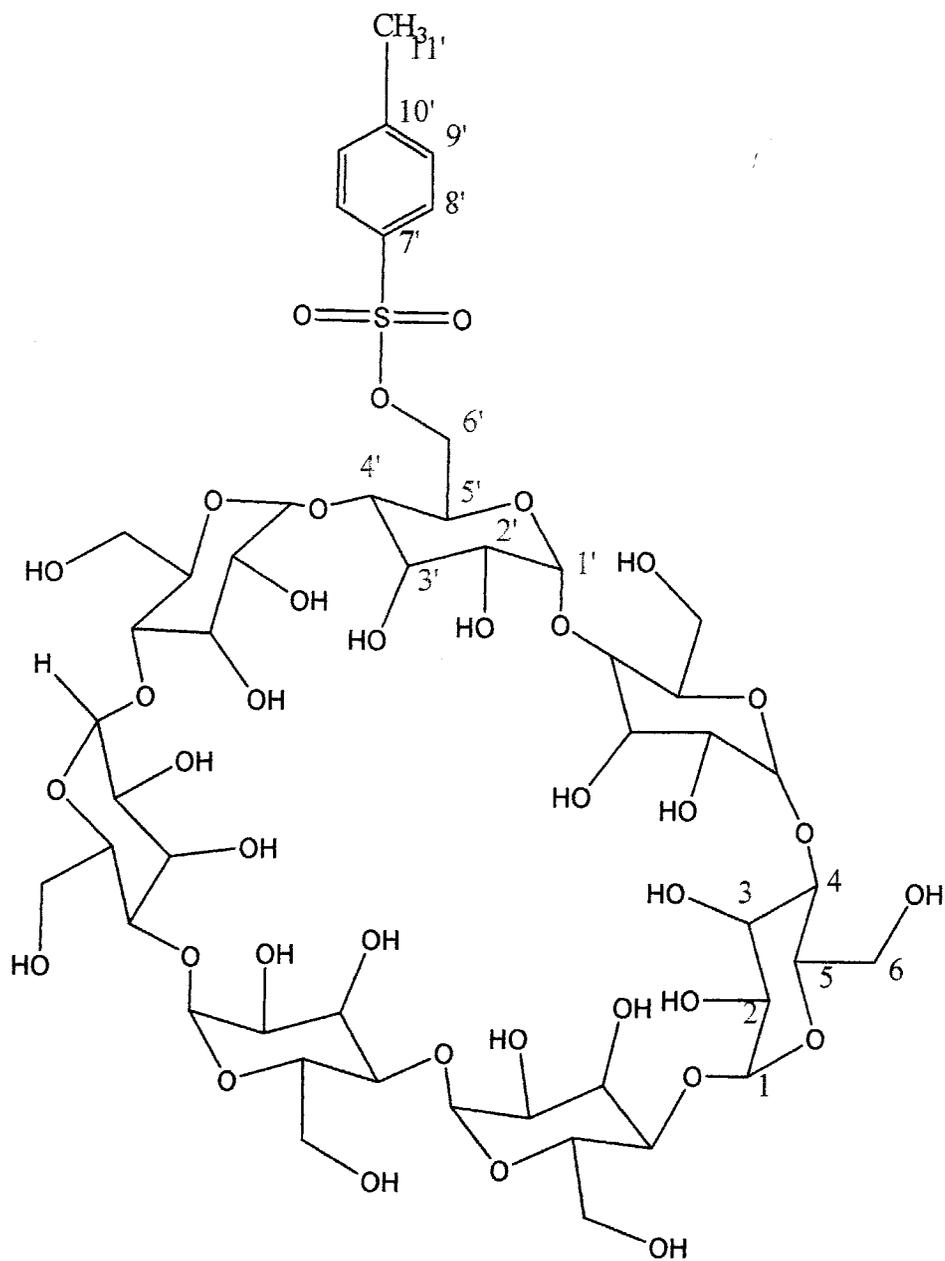


Figure II-9 : Structure de la β -CDOTs

2.5.3 Evaluation du taux de tosylation par dosage RMN¹H

Le mode opératoire adopté donne des β -CD monotosylées. Les spectres obtenus l'ont confirmé. Le calcul des rapports des intégrations des pics des hydrogènes de la β -CDOTs (sauf ceux des hydroxyles) et des benzéniques du groupement tosylo fixé montre bien la monotosylation.

Calcul des intégrations :

La somme des intégrations :

$1,003 + 29,65 + 44,84 = 75,49$ (c'est la somme des intégrations des hydrogènes de la β -CD $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$)

Le nombre de protons dans la β -CD (sans compter les hydrogènes des hydroxyles) est 49 H.

Le nombre de protons dans la β -CD en comptant les hydrogènes des hydroxyles est 69H

$S_1 (-OH) = \frac{75,4982}{49} = 1,54 /H$ (surface sans prendre en considération les hydrogènes des hydroxyles).

$S_1 (+OH) = \frac{75,4982}{69} = 1,094/H$ (surface en tenant compte des hydrogènes des hydroxyles).

Les protons benzéniques:

$4 + 0,6786 = 4,6786$ (c'est la somme des intégrations des hydrogènes du groupement tosyle)

Le nombre de protons dans le groupement tosyle est 4 H.

$$S_2 = \frac{4,6786}{4} = 1,1696 /H$$

Le calcul des rapports des surfaces nous donne le taux de tosylation

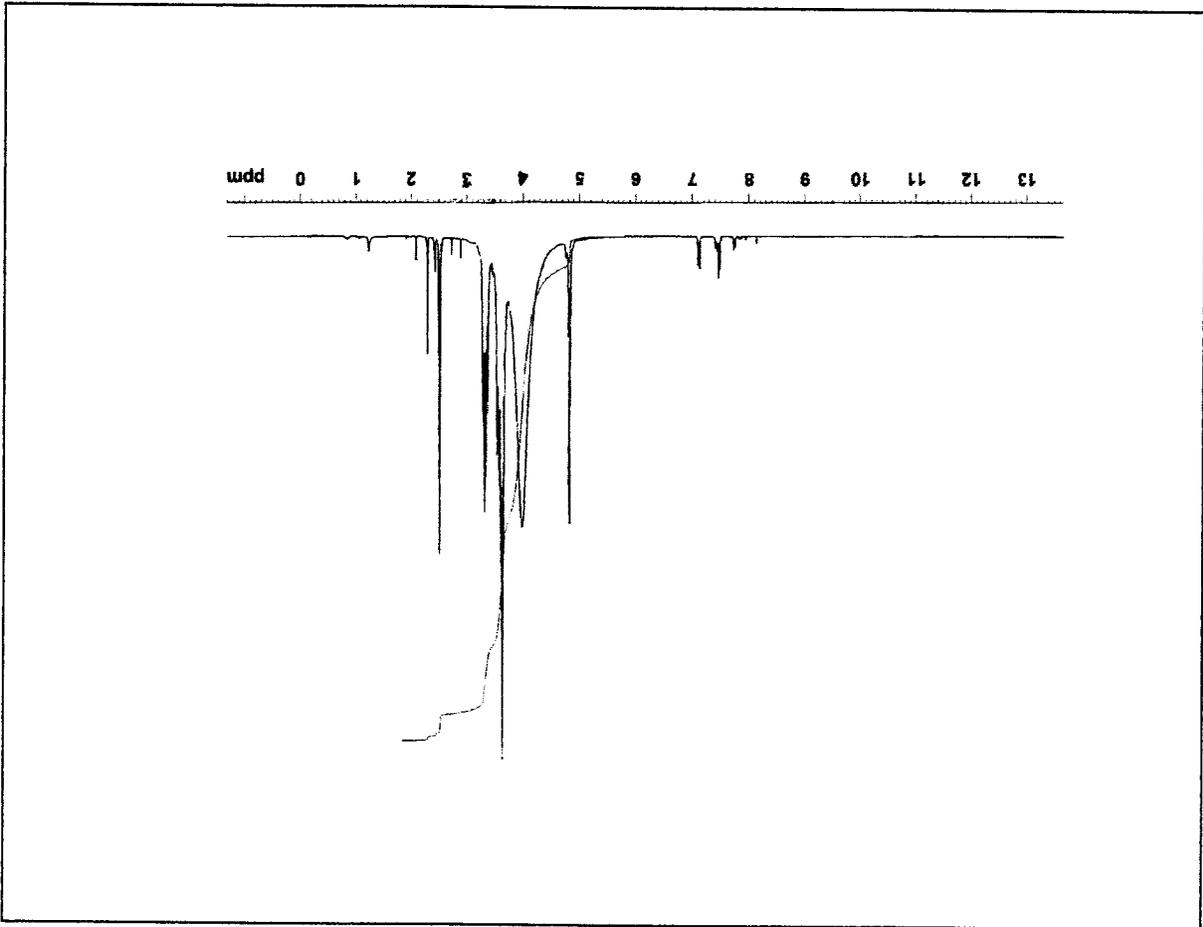
$$\text{Sans OH: } \frac{S_1}{S_2} = \frac{1,54}{1,169} = 1,31$$

$$\text{Avec OH: } \frac{S_1}{S_2} = \frac{1,09}{1,169} = 0,93$$

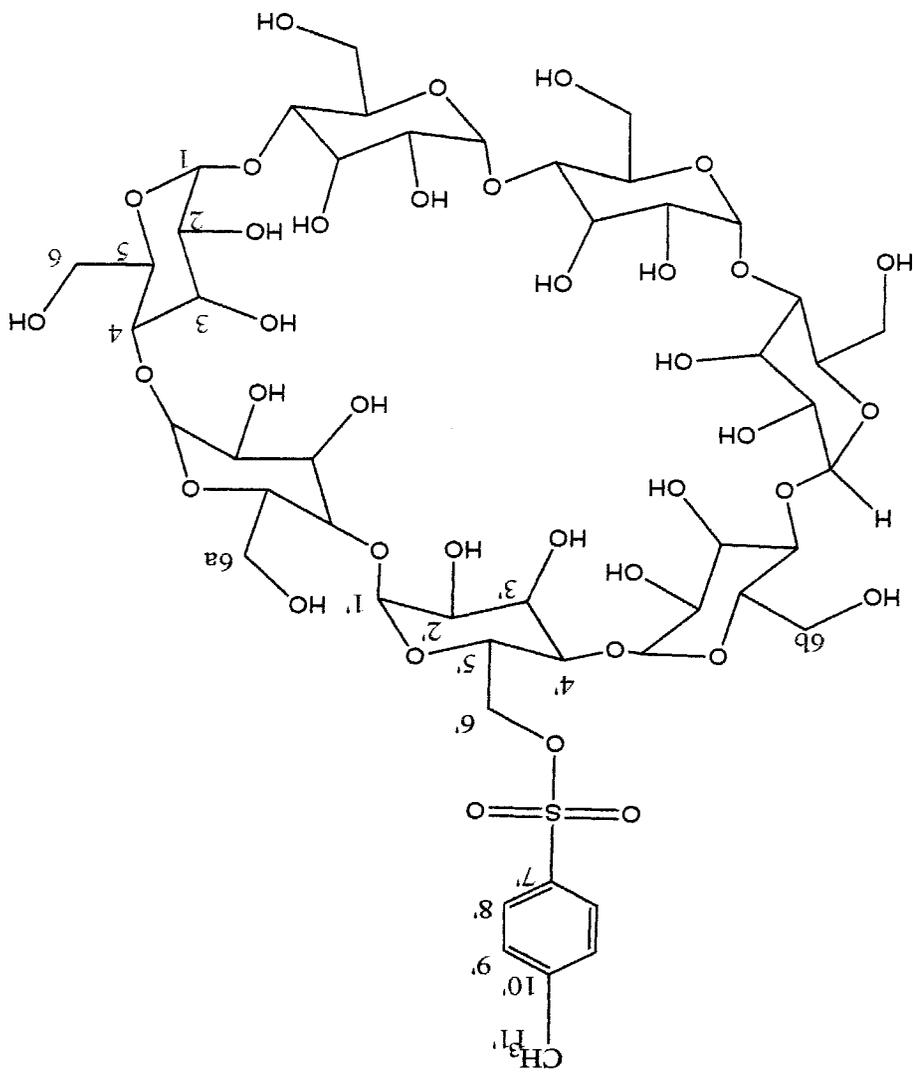
D'après les calculs tirés du spectre RMN¹H nous avons confirmé la monotosylation avec une petite quantité de chlorure de tosyle qui n'a pas réagi car nous avons remarqué un massif d'intensité faible caractéristique des protons benzéniques du chlorure de tosyle. Ensuite nous avons effectué une deuxième

Le tableau ci-dessous indique les déplacements chimiques mesurés pour les différents protons situés sur les unités glucopyranoses de la cyclodextrine tosylé. Le spectre RMN¹H figure II-10, montre un doublet de doublet des protons du cycle benzénique à 7.49 ppm, caractéristique d'un système benzénique parasubstitué. Le massif situé entre 4.82-4.83 ppm est attribué aux protons anomériques C¹H des cycles de glucose. L'intégration des pics donne 4 protons pour 7 protons anomériques, ce qui confirme la monosubstitution de la bêta-cyclodextrine. De plus nous avons constaté que les deux hydrogènes (H6'a et H6'b) portés par le carbone substitué note C⁶ ne sont pas équivalents car ils donnent deux pics.

Figure II-10 : Spectre RMN¹H de la β-CDOTS



tosylation de la β-CD et le spectre RMN¹H du produit obtenu est le suivant :

Figure II-11: Structure de la β -CDOTS

d : doublet s : singulet m : massif

(δ (ppm), multiplicité)	Intégration	Attribution
7.49, d	2Har	H ₉ [?]
7.47, d	2Har	H ₈ [?]
4.82, s	1H	H ₁ [?]
4.83, s	6H	H ₁
2.29, s	3H (CH ₃ du groupe tosyl)	H ₁₁ [?]
3.60-3.99, m	(1H) : H _{6a} / (1H) : H _{6b}	H _{6a} , H _{6b}
3.58, s	1H	H ₅ [?]
3.38-3.54, m	(6H) : H ₃ / (1H) : H ₃ [?] / (6H) : H ₆	H ₃ / H ₃ [?] / H ₆
3.35, s	6H	H ₅
3.28-3.32, m	(6H) : H ₂ / (1H) : H ₂ [?] / (6H) : H ₄	H ₂ / H ₂ [?] / H ₄ / H ₄ [?]

Tableau II-9 : Attribution des pics RMN ¹H de la β -CDOTS

2.5.4 Le spectre RMN¹H de la résine (P4VP-β-CDOTs)

RMN¹H : après quaternisation du premier produit tosylé on a abouti au spectre RMN suivant :

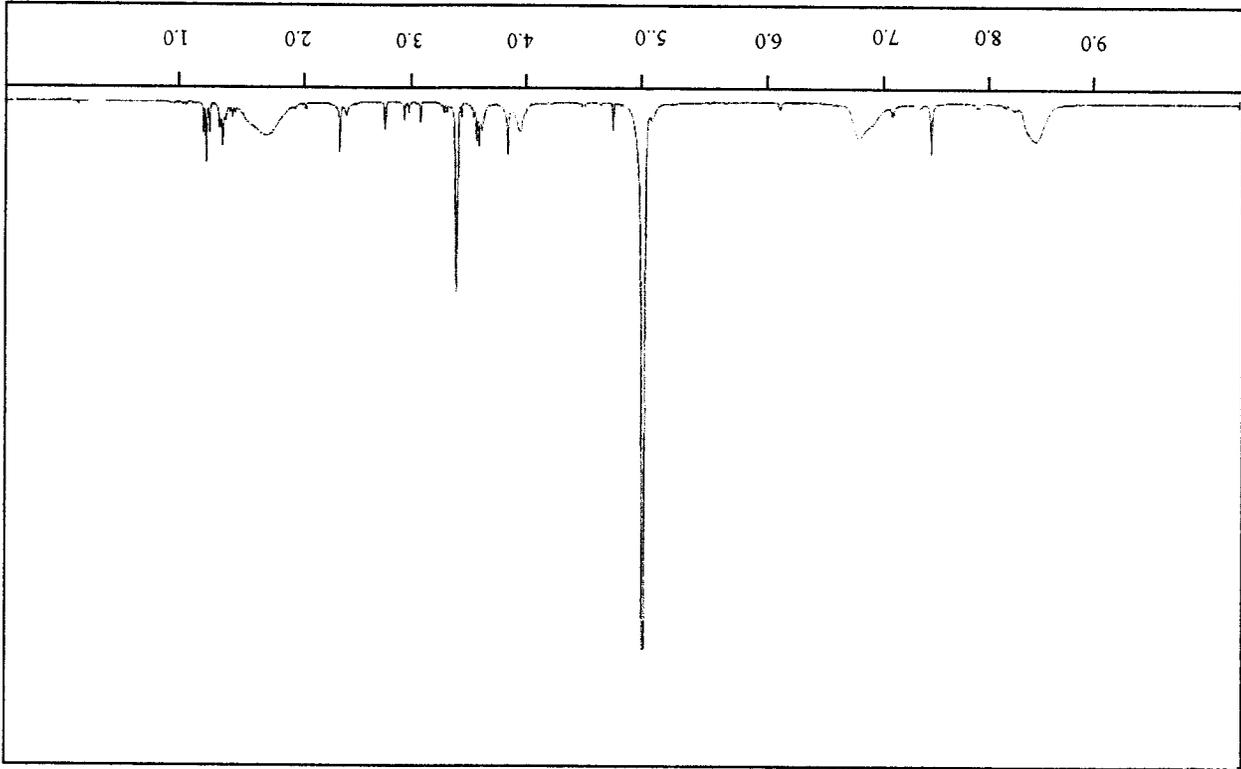
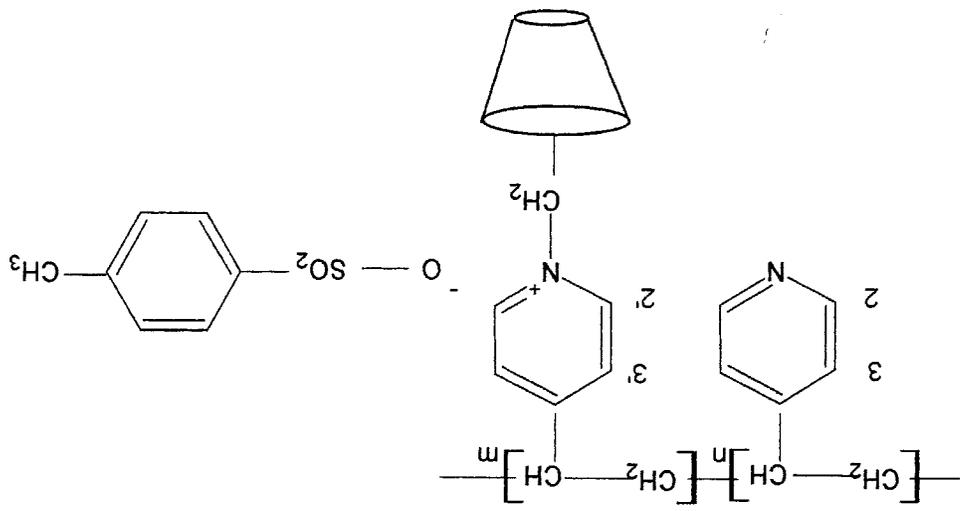


Figure II-12 : Spectre RMN¹H de la résine P4VP-β-CDOTs

Attribution des pics caractéristiques



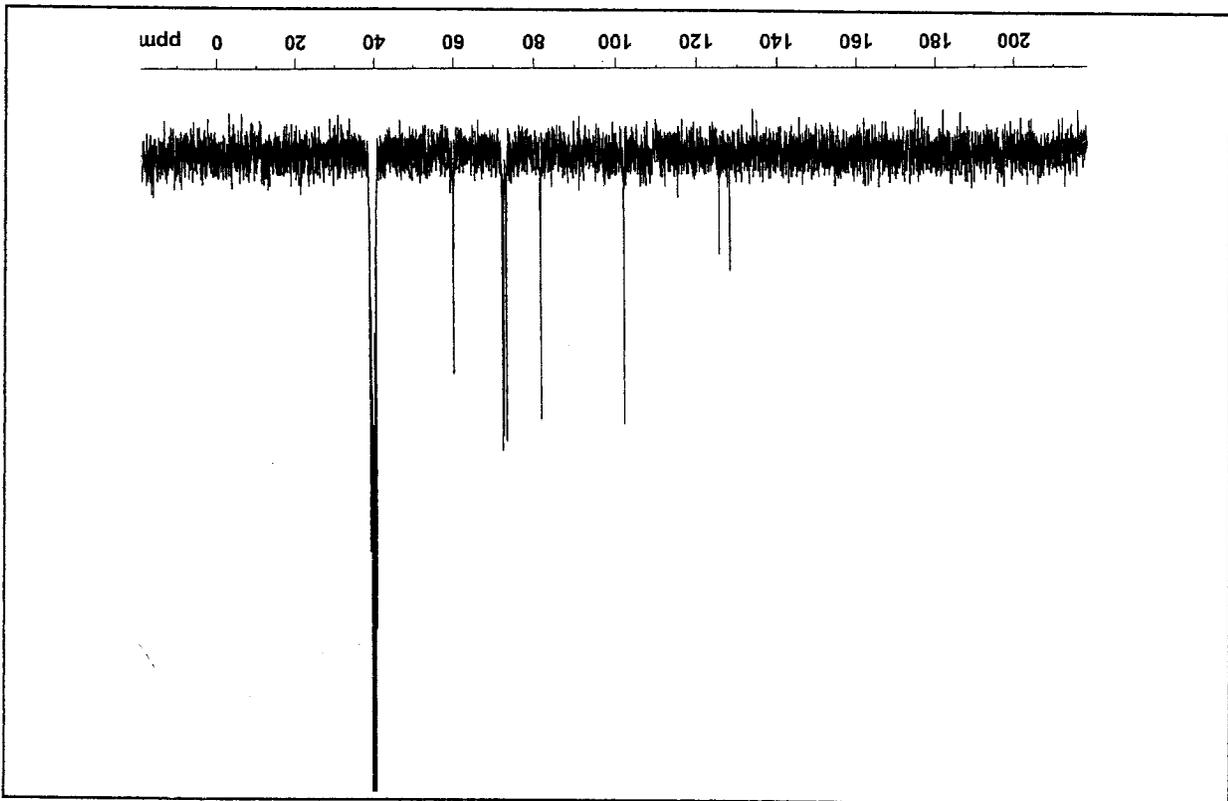
A 4,63ppm on observe un singulet qu'on attribue aux protons du CH_2 directement liés à l'atome de l'azote. A 4,89ppm correspond la zone des protons anomériques de la β -CDOTs. Les protons benzéniques sont de quatre types. Ceux de la P4VP non quaternisée et ceux de la P4VP modifiée par la β -CDOTs. Leur zone de déplacement chimique s'étale entre 6,71 et 8,23ppm.

Le massif situé entre 1 et 2ppm est attribué aux protons de la chaîne aliphatique $\text{--}(\text{--CH}_2\text{--CH--})\text{--}$ du copolymère formé. Les pics entre 3 et 4ppm sont attribués dans le paragraphe 2.5.2 aux protons de l'agent quaternisant, la β -CDOTs.

Pour pouvoir attribuer les différents déplacements chimiques du copolymère on a fait une comparaison entre les spectres de la β -CDOTs et du P4VP vierge qui nous a servi pour l'interprétation.

Attributions	(δ (ppm), multiplicité)
$\text{--}(\text{--CH}_2\text{--CH--})\text{--}$	1-2, m
CH_3 du groupe tosylo	2.29, s
Protons de la β -CDOTs (tableau II-9)	3-4, m
$\text{CH}_2\text{--N}$	4,63, s
Proton anomérique de la β -CD H_1	4,89, s
H_3 aromatique du cycle non quaternisé	6,71, m
H_3 du cycle quaternisé	7,34, s
H_2 aromatique du cycle non quaternisé	7,8, m
H_2 du cycle quaternisé	8,23, m

Tableau II-10: Attributions des pics caractéristiques de la résine P4VP- β -CDOTs

2.6 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)¹³CFigure II-13 : Spectre RMN¹³C de la β-CDOTsTableau II-11 : Attribution des pics RMN¹³C de la β-CDOTs

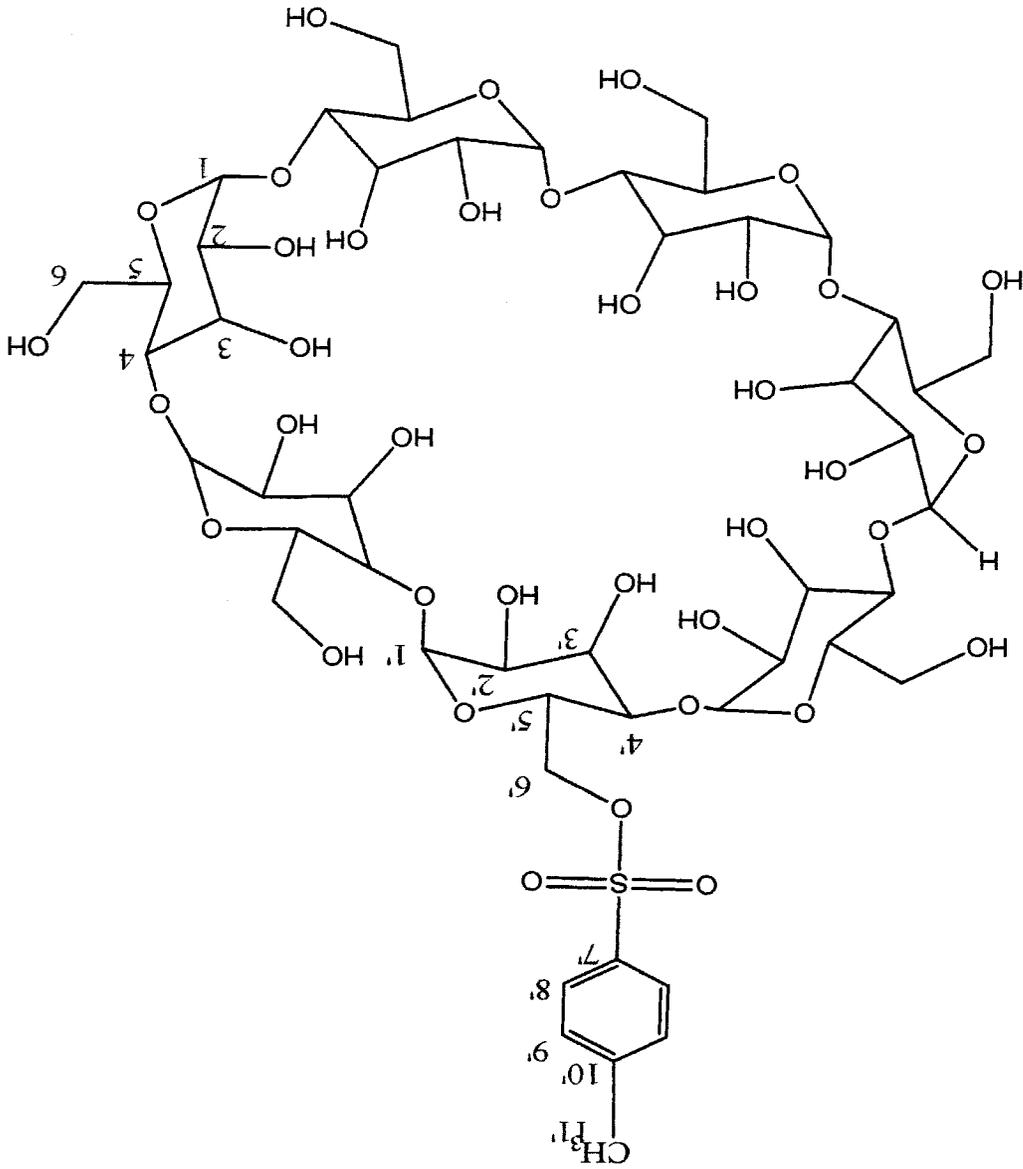
Attributions	Déplacement chimique δ (ppm)
Les carbones du cycle tosylé	128,07-125,45
C1 de la β-CD	101,88
C1'	81,46
C4	73
C4'	72,35
C3	71,98
C2	59,86
C5	40,21
C3'	39,93
C2'	39,65
C6'	39,37
C5'	39,10
C6	38,82
C(CH ₃) aryle	38,54

Cette technique permet l'attribution des principaux signaux des carbones et confirme la formation du produit tosylé.

Il existe plusieurs méthodes de dosage de la β -cyclodextrine, l'oxydation périodique des α -glycols [17], la complexation de la phénolphaléine [18], la

2.7 Analyse Thermogravimétrique

Figure II-14: Structure de la β -CDOTS



Les signaux correspondant aux résidus de glucose (C-1 à C-6) apparaissent clairement entre 59 et 110 ppm. Le C1 a un déplacement caractéristique à 101,8ppm vu sa présence dans le cône de déblindage de deux oxygènes de part et d'autre par rapport aux carbones voisins d'un hydroxyle (C2 et C3) qui apparaissent à 59,86 et 71,98ppm respectivement. Le carbone C4 est plus déblindé par rapport au C2 et au C3 car il est lié à un oxygène, il apparaît aux environs de 73ppm.

polarimétrie, ainsi que le dosage des sucres réducteurs issus de l'hydrolyse de la β -cyclodextrine par le bleu de tétrazolium [19,20]. Les trois premières méthodes s'appliquent à des solutions de cyclodextrine non modifiées, elles sont donc inapplicables pour doser la cyclodextrine fixée sur nos supports insolubles. Quant à la dernière méthode, la cyclodextrine trouvée sur les échantillons à doser doit être hydrolysée en glucose avant de pouvoir être traitée par le bleu de tétrazolium. Nous avons alors utilisé une nouvelle méthode d'analyse qui est basée sur la thermogravimétrie. Cette méthode consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon de masse connue en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. C'est une méthode rapide reproductible et qui nécessite seulement une dizaine de milligrammes d'échantillon par mesure. Les analyses sont réalisées sur un appareil SCHIMATZU TGA51, cet appareil possède une grande sensibilité et une haute résistance aux vibrations. Nous travaillons sous air et sous azote. L'échantillon est chauffé de la température ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. La perte de masse de la β -CDOTs, de la résine P4VP- β -CDOTs et du support BC-P4VP- β -CDOTs est attribuée essentiellement à différents phénomènes tels que la perte d'eau, la déshydratation des groupements d'alumine et de silanol de surface et la décomposition des composés organiques fixés.

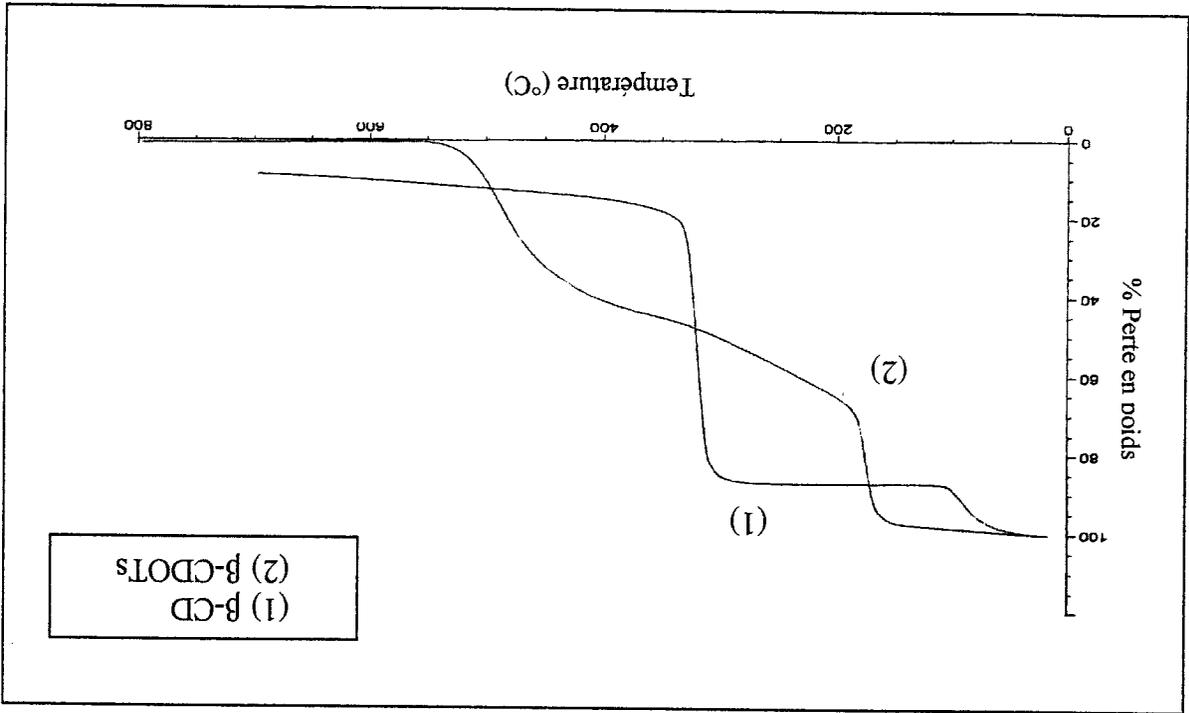


Figure II-15 : Thermogrammes de la β -CD (1) et de la β -CDOTs (2)

Sur le thermogramme de la β -CD recristallisée Figure II-15 sont représentés deux domaines de décomposition. Le premier domaine s'étend de la température ambiante à 100°C. Il est du essentiellement à la perte de l'eau de la recristallisation. Le deuxième domaine correspond à la dégradation de la cyclodextrine, qui commence effectivement à 334°C. Le thermogramme de β -CDOTs confirme quantitativement et qualitativement la fixation du groupe tosyl sur la β -CD. Le chlorure de tosyl seul à une température de fusion de 71°C. Lorsqu'il se fixe sur la β -CD, il est orienté à l'intérieur de sa cavité. De ce fait, sa température de décomposition augmente nettement comme le montre le thermogramme. Sa dégradation commence à 160°C et atteint les 350°C pour une décomposition finale. On remarque la même chose pour la cyclodextrine lorsqu'elle est liée au groupement tosyl. Sa dégradation commence à 350°C. Ces variations de températures de décomposition prouvent la modification qualitative de la cyclodextrine par le tosyl. Le Pourcentage de tosyl fixé sur la cyclodextrine correspondant au domaine de dégradation sus cité est de 49%.

2.7.1 Analyse thermogravimétrique

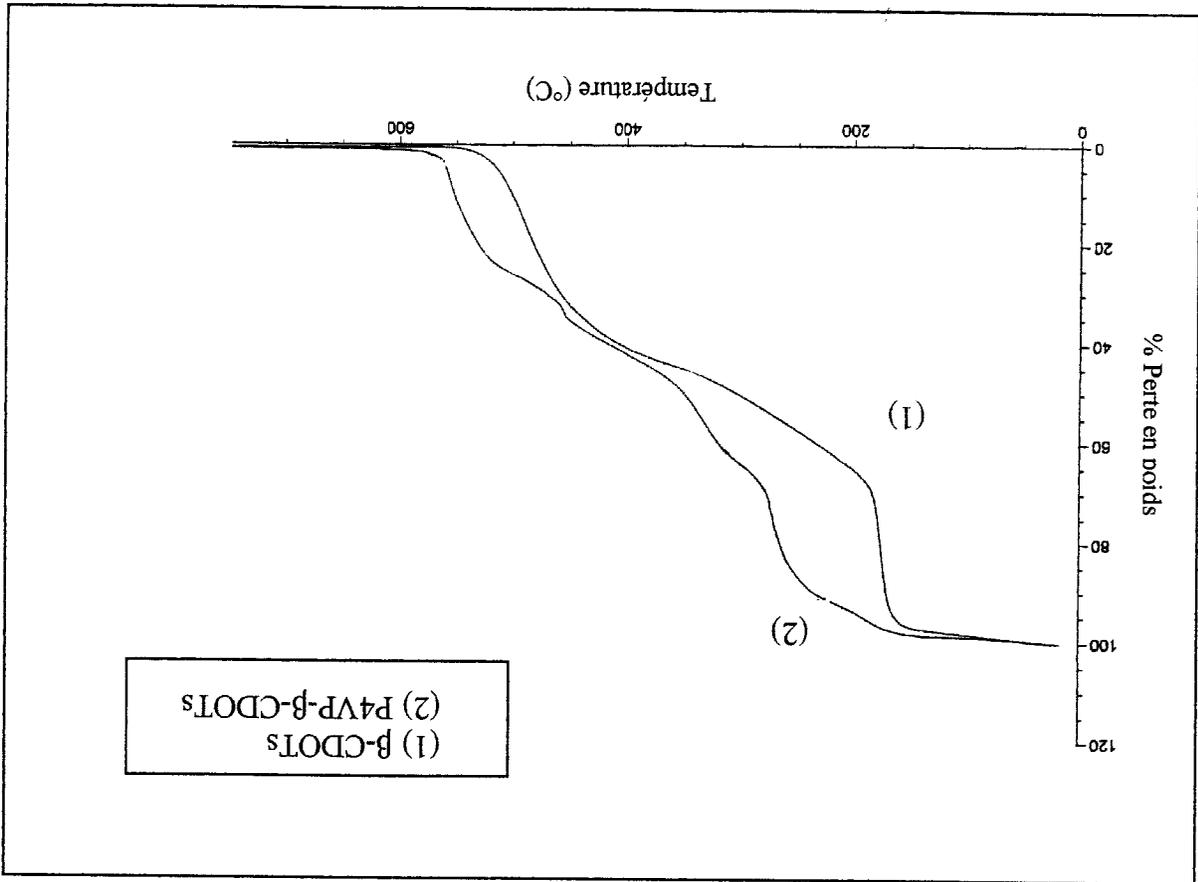


Figure II-16 : Thermogrammes de la P4VP- β -CDOTs et de la β -CDOTs

Sur le thermogramme de P4VP- β -CDOTS, on peut doser la quantité de P4VP fixée sur la β -CDOTS. Le polymère seul commence à se dégrader à 350°C comme le montre

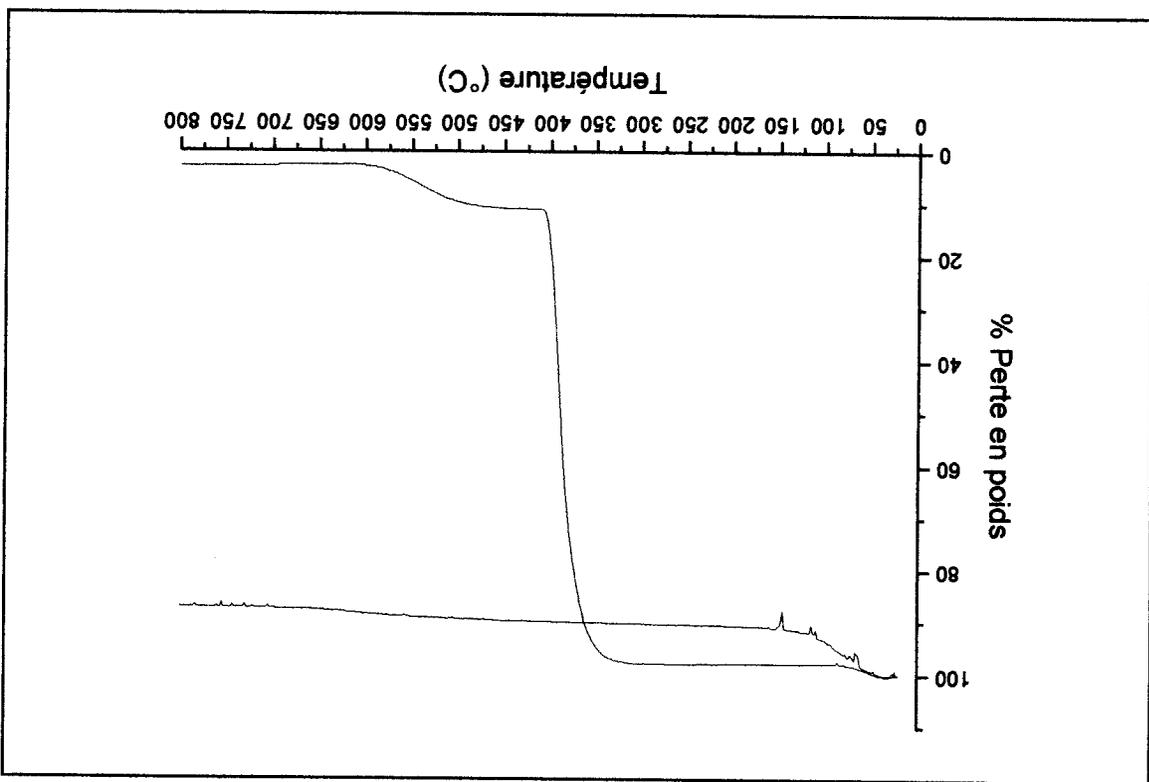


Figure II-17 : Thermogrammes du polymère (P4VP) seul (a)

et de la terre décolorante (b)

La P4VP- β -CDOTS renferme d'après le thermogramme environ 63% de β -CDOTS ceci est calculé à partir de la différence en poids entre 160°C et 450°C.

De la même manière on peut calculer le pourcentage de P4VP, il correspond à un pourcentage de 33% en prenant compte de la déshydratation initiale et la de la perte des solvants. Cette perte est calculée en considérant un domaine de dégradation de 450 à 600°C.

3. Caractérisation de la bentonite enrobée

Le thermogramme de la bentonite vierge présente une légère modification suite à la perte correspondante aux molécules d'eau adsorbée à la surface de la bentonite, cette perte ne dépasse pas les 5% en poids initial. (voir figure II-17)

L'analyse thermogravimétrique permet la quantification de la quantité de P4VP- β -CDOTS immobilisée sur la bentonite.

Le P4VP, une fois immobilisé sur la bentonite, sa décomposition commence à 350°C, indiquant une stabilisation de la chaîne de polymère.

À partir de la perte de poids, la quantité de la résine P4VP- β -CDOTS immobilisée sur l'argile peut être déterminée. L'intervalle de décomposition utilisé s'étend de 160°C à 800°C.

La température de 160°C correspond à la dégradation du groupement tosylé lié à la cyclodextrine. Le support argileux renferme 12,25% de P4VP- β -CDOTS.

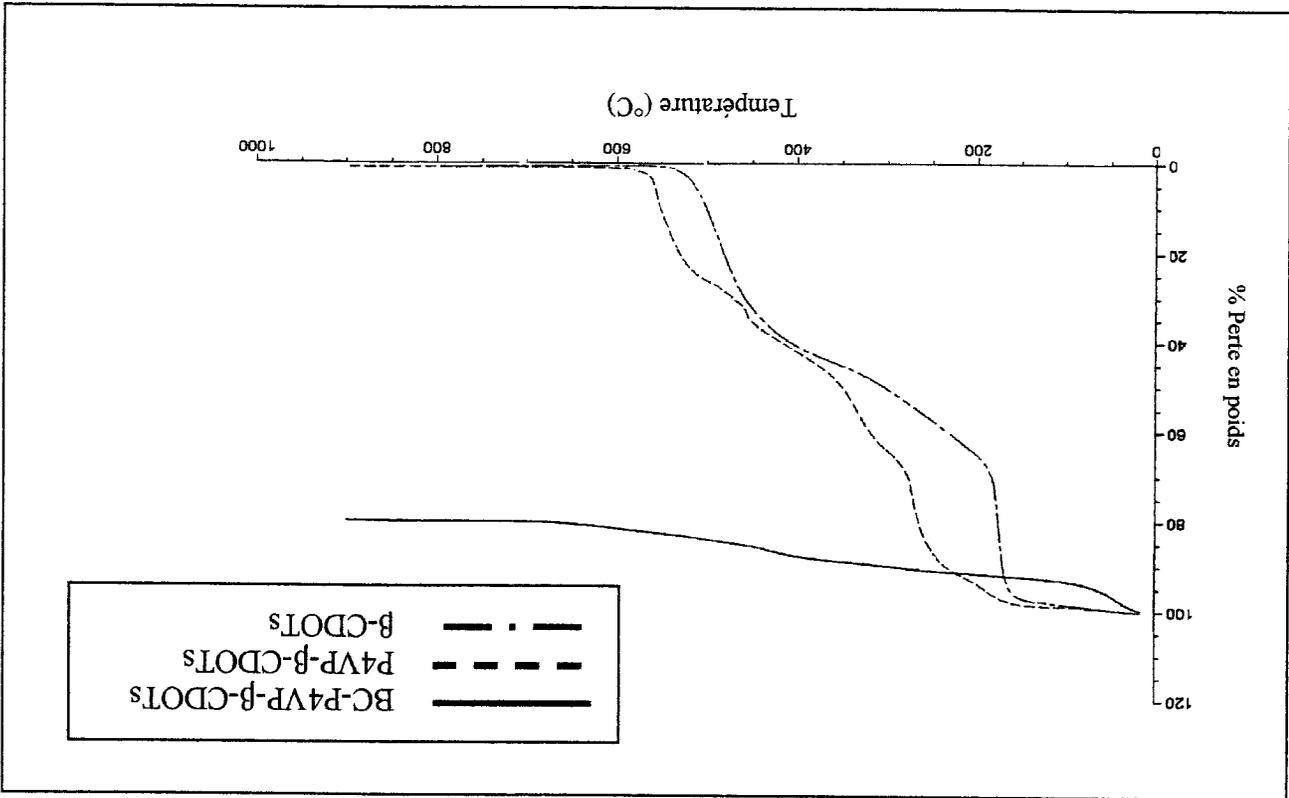


Figure II-18: Thermogrammes de la BC-CDOTS, la résine P4VP- β -CDOTS et du support BC- β -CDOTS

4. Etude de la capacité d'adsorption des supports

Les dosages ont été effectués avec un spectrophotomètre UV visible. La courbe d'étalonnage du p-NP a été réalisée en suivant l'évolution des intensités des bandes caractéristiques des produits en fonction des concentrations des solutions étalons, ce qui nous permet de déterminer la concentration résiduelle du polluant dans le surageant.

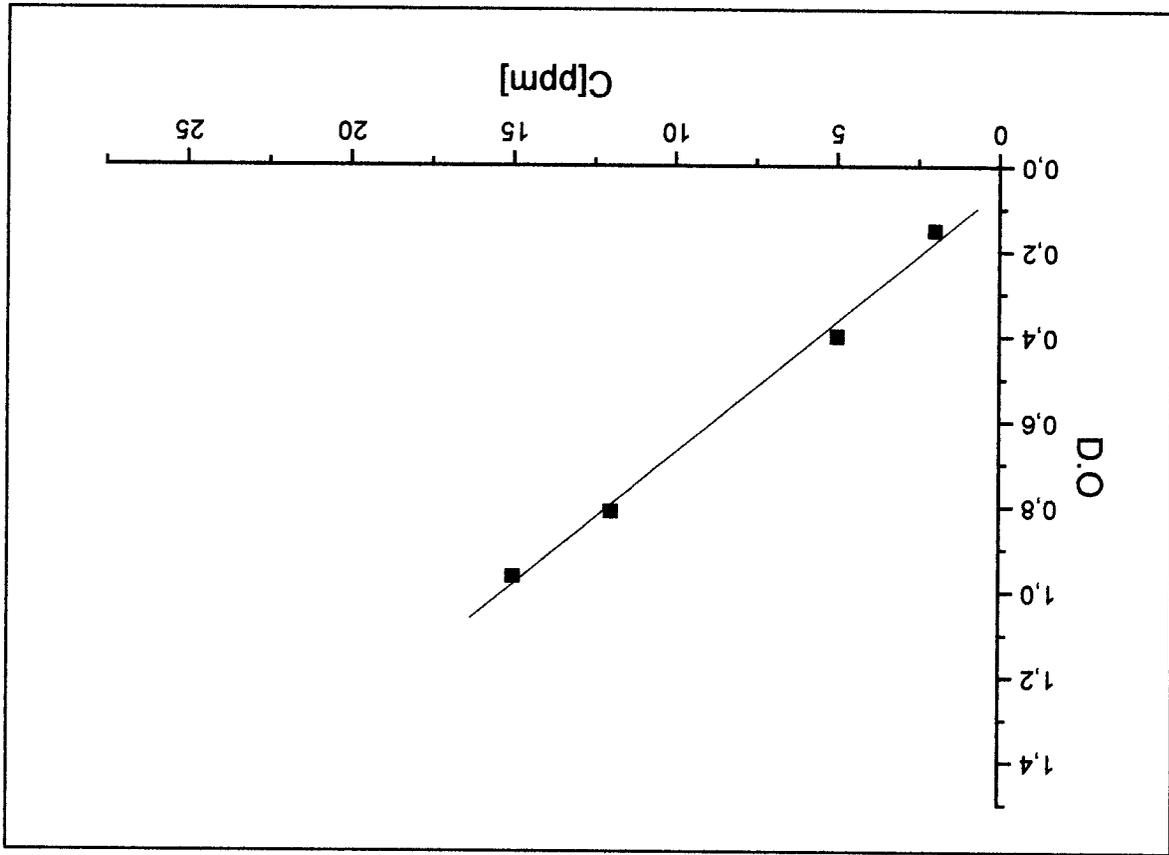


Figure II-19: Courbe d'étalonnage du para-Nitrophénol.

4.1 Cinétique d'adsorption

Elles sont réalisées suivant le mode opératoire présenté ci-dessus.

- Solution de p-NP dans l'eau de concentration initiale $1,07 \cdot 10^{-4}$ mole/l soit 5 ppm. Le pH de la solution est de 5.

- Les temps de contact varient de 15 minutes à 6 heures.

- Les supports utilisés pour ces tests sont P4VP- β -CDOTs et la bentonite enrobée par la même résine (BC-P4VP- β -CDOTs)

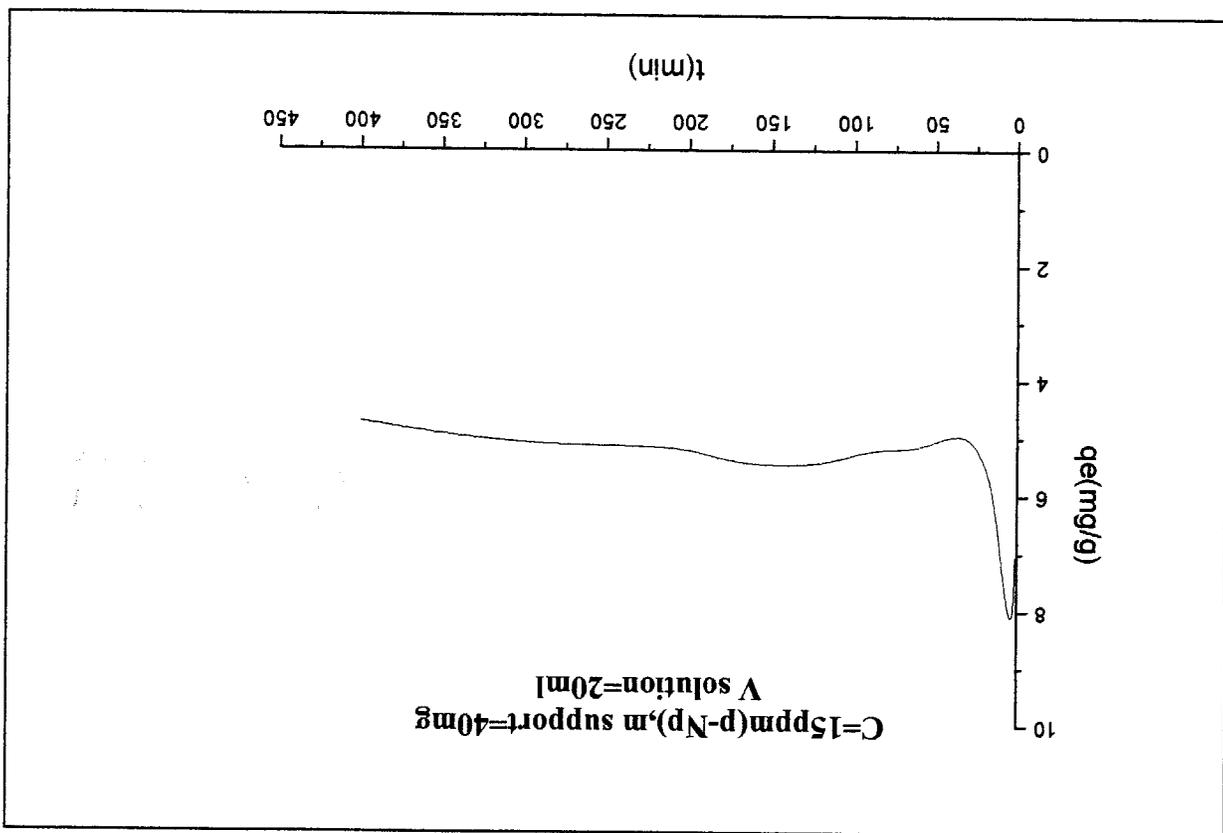


Figure II-20: Cinétique d'adsorption du support BC-P4VP- β -CDOTs vis-à-vis du p-Nitrophénol.

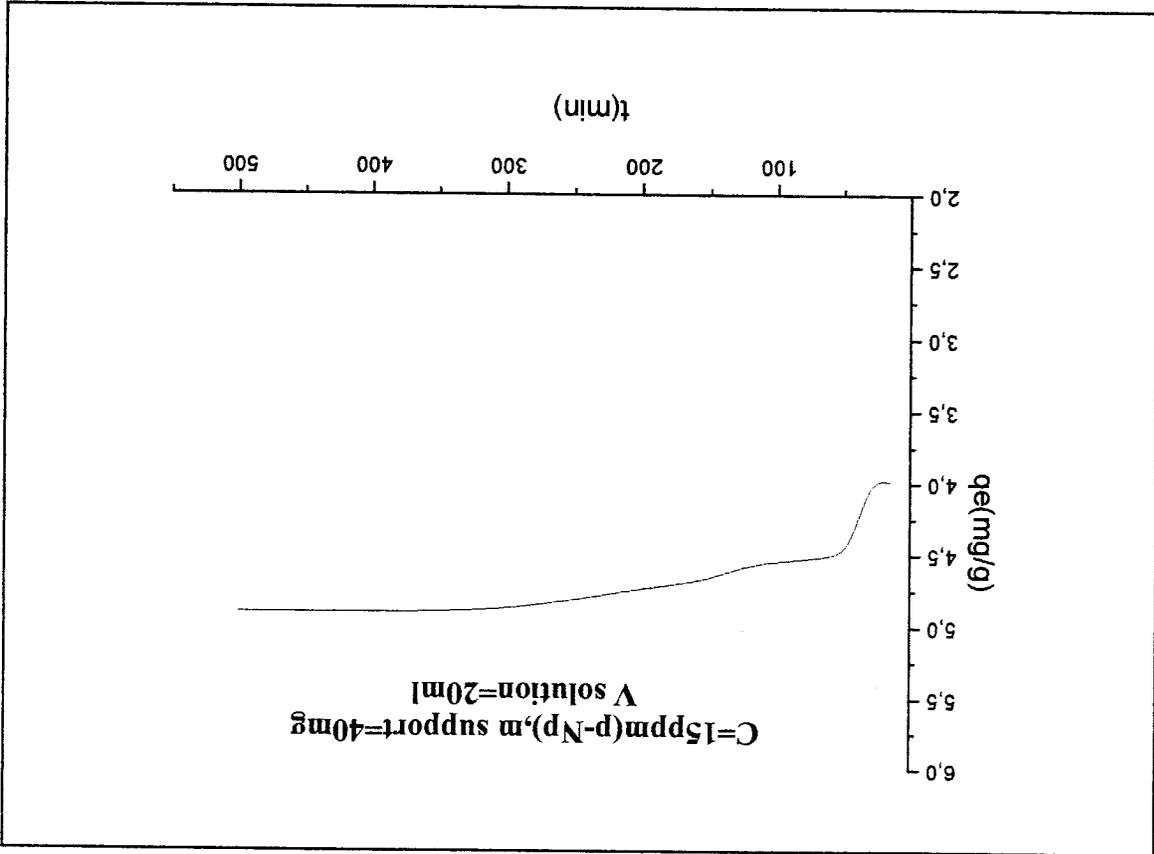


Figure II-21: Cinétique d'adsorption du support P4VP-β-CDOTS vis-à-vis du p-Nitrophenol.

Calcul de la quantité de polluant adsorbée

q_e : quantité de polluant adsorbée en mg/g.

$$q_e = \frac{m}{Vf \times 10^{-6}} \sum_{i=1}^n C_0 - C_i$$

C_0 concentration initiale de la solution (mol/l)

C_i concentration de la fraction recueillie dans le tube i .

Vf volume de la fraction recueillie dans le tube i .

m masse du support utilisée (mg).

Pour pouvoir comparer les capacités d'adsorption des supports, nous avons tracé des isothermes d'adsorption auxquels nous appliquerons les modèles classiques d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté dans la première partie avec les caractéristiques suivantes :

Les solutions aqueuses de polluant ont des concentrations initiales C_0 variant de

15 à 400ppm avec un pH de 5

- Le temps de contact est fixé à 4 heures.

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'une courbe donnant la quantité de polluant adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration du surageant à l'équilibre :

$$q_e(\text{mg/g}) = f(C_e, \text{ppm})$$

q_e est calculée à partir de C_e , directement obtenue par spectrométrie UV visible.

Nous avons appliqué les modèles de Langmuir et Freundlich pour les deux supports.

4.2 Isotherme d'adsorption de la résine P4VP-β-CDOTs

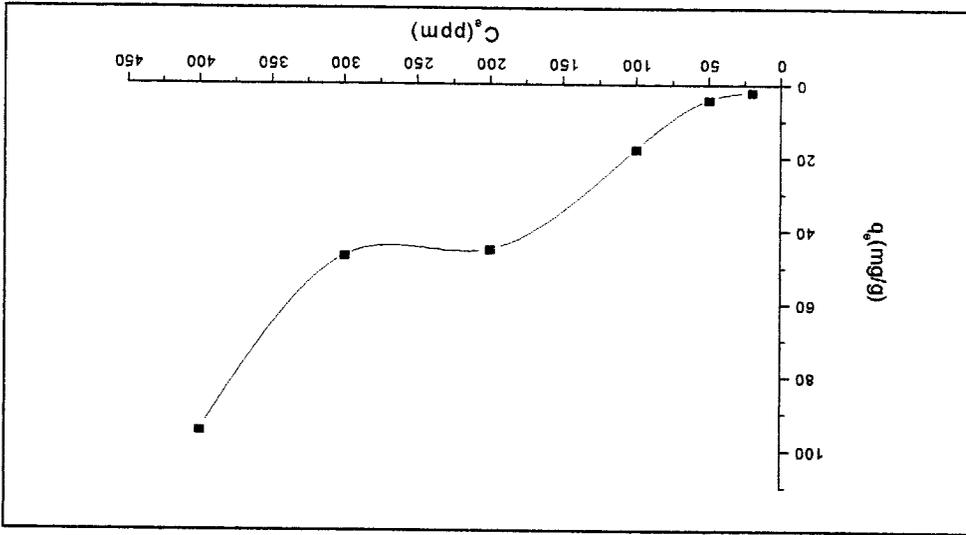


Figure II-22: Isotherme d'adsorption de la résine P4VP-β-CDOTs vis-à-vis du p-NP

4.3 Isotherme d'adsorption du support BC-P4VPβCDOTs

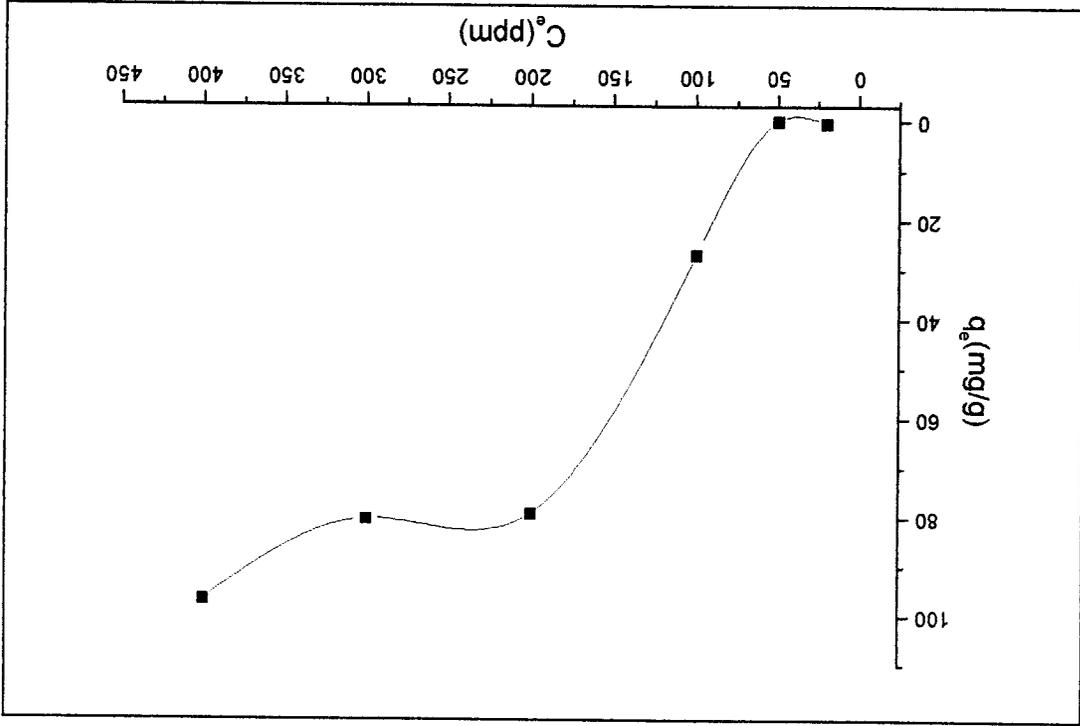


Figure II-23: Isotherme d'adsorption de la BC-P4VPβ-CDOTs vis-à-vis du p-NP

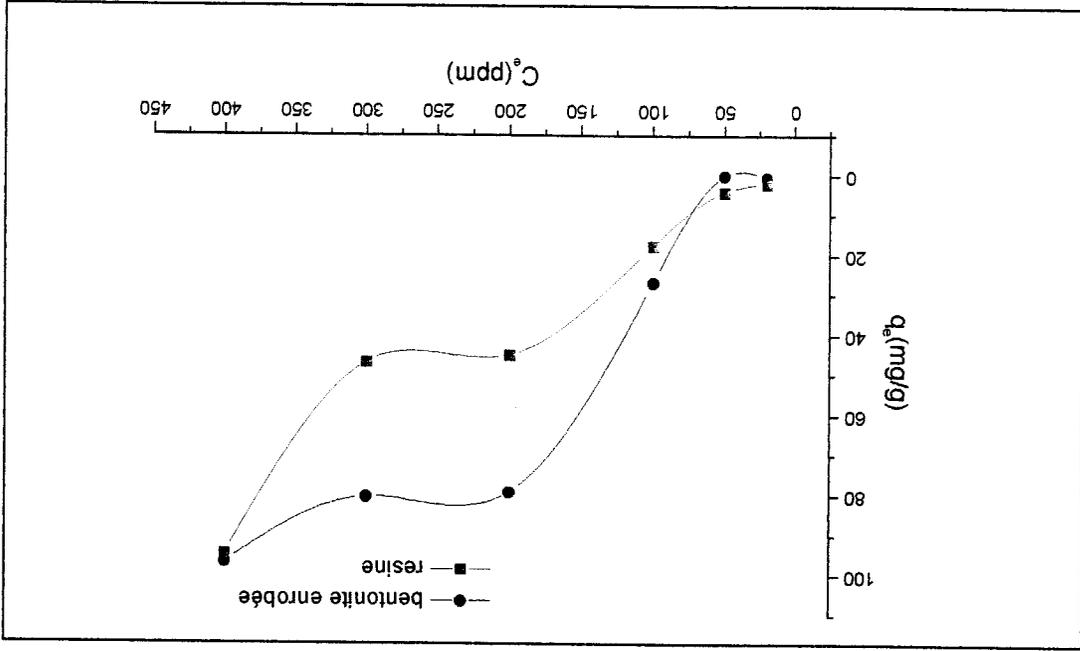


Figure II-24: comparaison des deux isothermes

Les deux courbes $q_e = f(C_e)$ montrent que ces deux supports présentent une grande affinité vis-à-vis du p-NP

Pour ces deux supports leur capacité d'adsorption est sensiblement identique lorsque les solutions de p-NP sont à 20, 50, 100 et 400ppm. Par contre leur comportement s'écarte lorsque le p-NP est à 200 et 300ppm.

A l'équilibre, l'application des modèles de Freundlich et Langmuir permet de tracer les droites avec les coefficients de corrélation (r^2). Nous pouvons alors déduire quel modèle sera le mieux adapté pour chaque couple support/polluant (p-NP). Le tableau regroupe les coefficients de corrélation et les paramètres attachés au modèle adaptés.

4.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du para-Nitrophénol par la résine P4VP- β -CDOTS

Les isothermes d'adsorption sont tracées par la méthode dite de simple équilibre :

Tableau II-12: Paramètres d'adsorption relatifs à la résine P4VP- β -CDOTS

Masse du support (mg)	Volume de la solution (ml)	Temps de contact (mn)	Ci (para-Nitrophénol) ppm	Ceq	Qe	1/Qe	1/Ceq	Log Qe	Log Ceq
40	20	60	200	110	45	0.022	0.009	-1.657	-2.045
			300	206.318	46.841	0.021	0.004	-1.677	-2.397
			400	210.814	94.593	0.01	0.004	-2	-2.397
			100	64.706	17.647	0.056	0.015	-1.251	-1.823
			50	41.736	4.132	0.242	0.023	-0.616	-1.638
			20	15.954	2.023	0.494	0.062	-0.347	-1.207

4.6 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du para-Nitrophénol

par le support BC-P4VP-β-CDOTs

Tableau II-13: Paramètres d'adsorption relatifs à la résine BC-P4VP-β-CDOTs

Masse du support (mg)	Volume de la solution (ml)	Temps de contact (mn)	Ci (para-Nitrophénol) ppm	Ceq	Qe	1/Qe	1/Ceq	Log Qe	Log Ceq
40	20	60	20	19,138	0,431	2,320	0,052	-0,365	1,281
			50	49,924	0,038	26,315	0,020	-1,420	1,698
			100	46,176	26,912	0,037	0,02166	1,429	1,664
			200	41,748	79,126	0,012	0,023	1,898	1,620
			300	139,544	80,228	0,012	0,007	1,904	2,144
			400	206,736	96,632	0,010	0,004	1,985	2,315

Tableau II-14: Application des modèles de Langmuir et Freundlich

support	Modèle	R ²	Paramètres des équations
Résine /p-NP	Langmuir	0,98993	q _m =3,64 (mg/g)
Bentonite /p-NP	Freundlich	0,96743	K _f =10 ⁻² (mg/g·(µl/ml) ⁿ), 1/n=0,2267

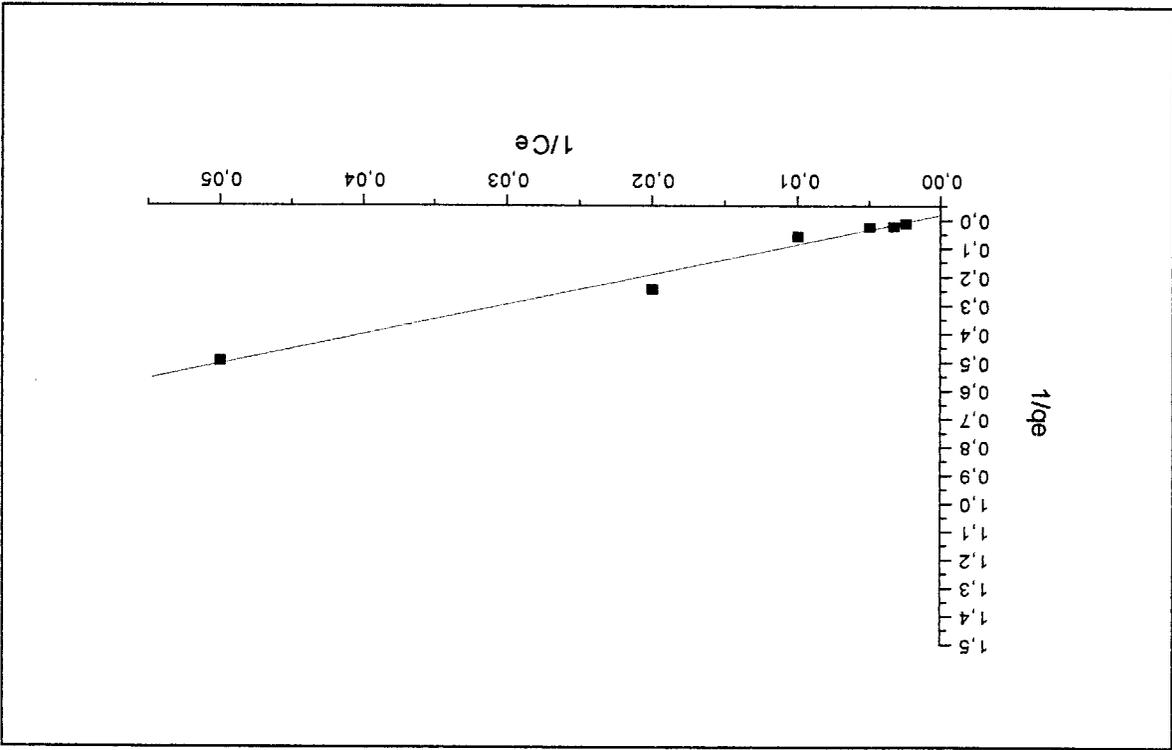


Figure II-25 : Linéarisation de l'isotherme de la résine P4VP-β-CDOTs (Langmuir)

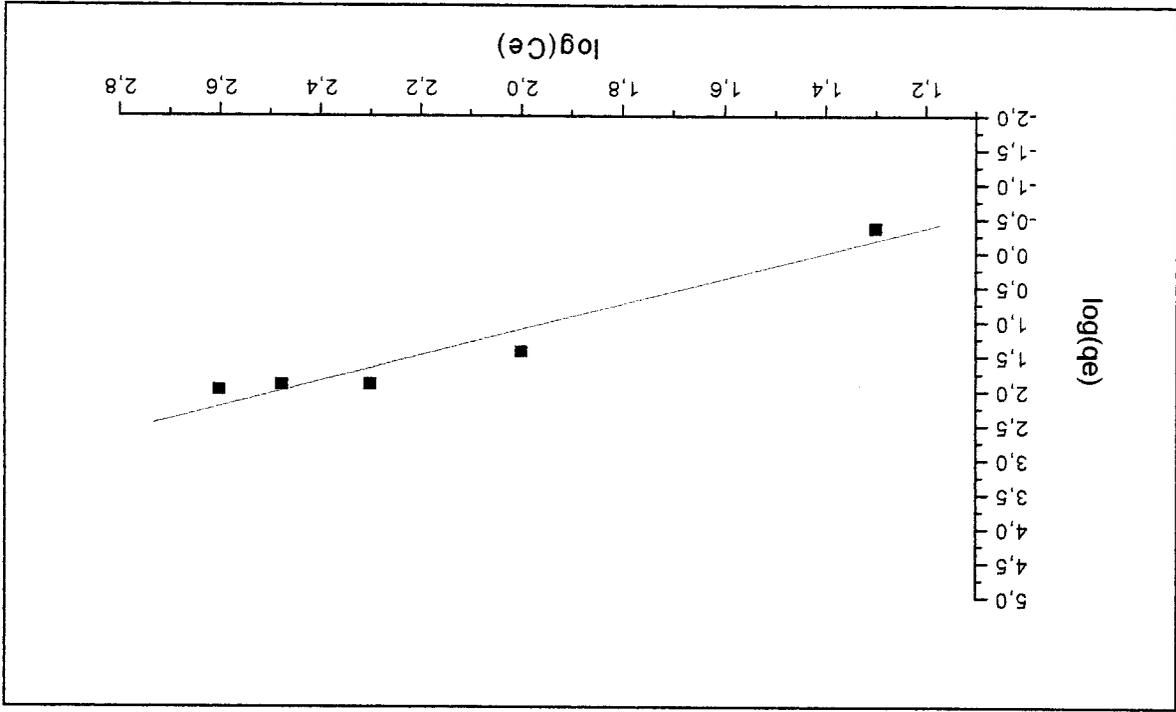


Figure II-26 : Linéarisation de l'isothermes du support BC-P4VP-β-CDOTs (Freundlich)

A l'équilibre, l'application des modèles de Freundlich et Langmuir permet de tracer les droites avec leurs coefficients de corrélation (r^2).

Nous pouvons déduire quel modèle sera le mieux adapté pour chaque couple support/polluant. Le tableau II-11 regroupe les coefficients de corrélations et les paramètres attachés aux modèles adaptés.

Grâce à ces modélisations, nous pouvons tirer quelques tendances concernant le type d'interactions mises en jeu. En effet rappelons que, dans les hypothèses du modèle de Langmuir, l'adsorption se fait mole/mole (molécule de polluant/site d'adsorption) ce qui correspond mieux au cas de la résine/p-Np (modèle de Langmuir), pour lequel une inclusion de p-Np à l'intérieur de la cavité de cyclodextrine doit se produire.

Comme le nombre de molécules de cyclodextrine accessibles est limité, la capacité d'adsorption est donc faible.

L'autre couple support/polluant adopté de modèle de Freundlich, il semble qu'au début des isothermes, l'adsorption est marquée par le phénomène d'inclusion puis au fur à mesure que la concentration en polluant augmente d'autres interactions intramoléculaires dans le polluant et intermoléculaire polluant-cyclodextrine se manifestent.

Le deuxième phénomène est sans doute plus important que l'inclusion ce qui fait que l'isotherme d'adsorption s'approche mieux du modèle de Freundlich.

- [1] F. Cramer, G. Mackensen, K. Konsense, *Chem. Ber.*, Vol 102, P. 494, 1969.
- [2] K. Takeo, K. Uemura, H. Mitoh, *Carbohydr. Res.*, Vol 187, P. 203, 1989.
- [3] J. Pitha, C. T. Rao, *Carbohydr. Res.*, Vol 220, P. 209, 1991.
- [4] J. Pitha, C. T. Rao, L. Lindberg, B. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, Vol 223, P. 99, 1992.
- [5] J. Pitha, C. T. Rao, B. Lindberg, P. Seffers, *Carbohydr. Res.*, Vol 200, P. 429, 1990.
- [6] H. Cousin, P. Cardinael, H. Ouliyadi, X. Pannecoucke, J. C. Combret, *Tetrahedron: Asymmetry*, Vol 12, P. 81, 2001.
- [7] K. Fujita, S. Nagamura, T. Imoto, *Tetrahedron Lett.*, Vol 25, P. 5673, 1984.
- [8] V. T. D'Souza, S. Tian, H. Zhu, P. Forgo, *J. Org. Chem.*, Vol, 65, P. 2624, 2000.
- [9] Manuel Tharin : « Synthèse de polyéthers linéaires et cycliques substitués par des cyclodextrines. Applications en chromatographie gazeuse et électrophorèse capillaire » Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel
- [10] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. Macnicol, F. Vögtle *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Vol.3 : Cyclodextrins, Pergamon, Exeter, 1996.
- [11] V. T. D'Souza, A. R. Khan, P. Forgo, J. Stine, *Chem. Rev.*, Vol 98, P. 1977, 1998.
- [12] C. J. Easton, S. F. Lincoln, Imperial College Press, Singapore, 1999.
- [13] R. Bittman, H.-S. Byun, N. Zhong, *Tetrahedron Lett.*, Vol 39, P. 2919, 1998.
- [14] Thi Ngoc Phan : « supports a base de silice et de dérivés de β -cyclodextrine : synthèse, caractérisation et application en tant qu'agent de dépollution » Thèse de doctorat, université de Lille 2001.
- [15] Ahmed A. Abdala, Alan E. Tonelli, and Saad A. Khan, *Macromolecules*, Vol 36, P. 20, 2003.
- [16] Grégorio Crini : « poly (alkylamine) porteuse de cyclodextrine » Thèse de doctorat, université de Lille, 1998.
- [17] D. D. MacNicol, R. S. Rycroft, *Tetrahedron Lett.*, Vol 25, P. 2173, 1977.
- [18] K. Takahashi, *Chem. Rev.*, Vol 98, P. 2013, 1998.
- [19] H. Kuzuhara, N. Sakairi, L.-X. Wang, *J. Chem. Soc., Perkin Transi.*, P 437, 1995.
- [20] N. Sakairi, K. Matsui, H. Kuzuhara, *Carbohydr. Res.*, Vol 266, P. 263, 1995.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'idée directrice de ce travail consiste à immobiliser la molécule de β -cyclodextrine sur des supports macromoléculaires organiques de type P4VP et inorganique de type BC(argile), assurant ainsi une utilisation et une régénération faciles. La littérature ne mentionne que peu d'auteurs dont l'activité de recherche est focalisée sur ce thème.

Grâce à leurs propriétés relativement rares, les cyclodextrines et leurs dérivés ont trouvé des applications dans des domaines aussi variés que : l'industrie alimentaire, l'industrie textile et pharmaceutique, l'agrochimie, la cosmétologie et la chimie fine. Depuis une dizaine d'années, une toute nouvelle application des cyclodextrines et leurs dérivés s'est développée, elle concerne le recherche de nouveaux adsorbants pour la dépollution de l'air et de l'eau.

L'objectif de notre travail est la réalisation de nouveaux adsorbants à base de poly(4-vinylpyridine) et de bentonite fonctionnalisés par la mono-6-tosyl- β -cyclodextrine pour la dépollution des eaux.

En partant de l'idée de base de systèmes P4VP/cyclodextrine et bentonite/P4VP/cyclodextrine, nous avons utilisé deux méthodes de synthèse : la quaternisation et l'encrobage pour réaliser nos systèmes adsorbants.

De nombreuses caractérisations ont été faites sur les supports, d'une part la spectroscopie IR qui a permis de mettre en évidence la modification de la cyclodextrine (tosylation) et la présence de la cyclodextrine sur la P4VP d'autre part la spectroscopie RMN pour identifier la structure exacte de nos produits et le taux de tosylation de la cyclodextrine.

Nous avons réalisé la tosylation de la cyclodextrine avec succès et la résine a été obtenue sans difficulté et l'encrobage a donné un taux acceptable en résine P4VP- β -CDOTs (13%).

Connaissant la teneur en Cyclodextrine, nous avons appliqué nos supports à l'élimination d'un polluant organique qui est le p-Nitrophénol dans l'eau. Les cinétiques d'adsorption sont rapides.

Conclusion générale

Les essais ont montré que nos supports possèdent un pouvoir d'adsorption envers le polluant étudié : le p-Np.

Les isothermes d'adsorption permettent d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos supports. Le modèle de Langmuir a été adapté pour la résine P4VP- β -CDOTS tandis que l'autre support BC-P4VP- β -CDOTS a suivi le modèle de Freundlich.

Resumé

La synthèse des polymères contenant des résidus de cyclodextrine sur la chaîne latérale est décrite. La Cyclodextrine-poly (4-vinylpyridine) est synthétisée, en utilisant le dérivé mono-6-tosyl de la β -cyclodextrine comme réactif, puis cette résine est

supportée par la bentonite industrielle.

Des caractérisations ont été effectuées en utilisant la résonance magnétique

nucléaire RMN ^1H et RMN ^{13}C , spectroscopie infrarouge, l'analyse élémentaire, et

l'analyse thermogravimétrique pour mettre en évidence nos supports synthétisés.

Les expériences de sorption prouvent que ces appuis ont des capacités élevées

de sorption vis-à-vis du p-Nitrophénol

Abstract

The synthesis of polymers containing cyclodextrine residues on the side chain is described. Cyclodextrine-poly (4-vinylpyridin) are synthesized, using the mono-tosyl derivative of β -cyclodextrine as reagent, then this molecule were coating onto

industrial bentonite.

A characterization was carried out using nuclear resonance magnetic ^1H , ^{13}C ,

elementary analyses, infra-red spectroscopy.

Sorption experiments show that these supports have high sorption capacities

toward p-Nitrophénol