



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

**ARKOUB Sarra**

Sur le thème

---

## **Intérêt de l'insertion du monomère cristal liquide dans des polymères à empreintes moléculaires : application à l'extraction sélective du pesticide Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D)**

---

Soutenu publiquement le 11 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme KARA SLIMANE Sofia	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BOUCHIKHI Nouria	Maitre de recherche B	Centre de recherche (CRAPC)	Encadrante
Melle BOURICHE Amina	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Année Universitaire : 2019 ~ 2020*

## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier **ALLAH**, le tout puissant et miséricordieux, pour toute la volonté, et le courage qu'il m'a donné pour entamer et finir ce mémoire dans les bonnes conditions.

Le travail présenté dans ce mémoire rentre dans le cadre du projet socio-économique de développement technologique 02/Univ-Tlemcen, financé par la direction de la recherche scientifique (DGRSDT). La grande partie de ce travail s'est déroulé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), sous la direction de Monsieur Abdelkader BERRAYAH, professeur à l'université de Tlemcen, à qui j'adresse mes sincères remerciements.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à mon encadrante Madame Nouria BOUCHIKHI, maître de recherche au centre de recherche (CRAPC) pour m'avoir encadré, orienté, et aidé à trouver des solutions pour avancer. Je la remercie également pour sa bonté, sa patience, sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour le temps qu'elle a bien voulu me consacrer.

Mes sincères remerciements vont également s'adresser à Madame Sofia KARA SLIMANE qui fut la première à me faire découvrir et aimer le sujet pendant l'année précédente, où elle a bien su partagée ses connaissances dans ce domaine, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je désire aussi remercier Mademoiselle Amina BOURICHE qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.

Nous exprimons toute notre reconnaissance envers Monsieur Olivier SOPPERA directeur de recherche à l'institut des matériaux à Mulhouse (France) de nous avoir donné l'occasion de travailler dans son laboratoire pour l'élaboration des films minces. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Je suis sincèrement reconnaissante à Madame Lamia BEDJAOUI-ALACHAHER pour son soutien constant et aussi pour les débats scientifiques que l'on a partagés et qui ont souvent contribué à l'avancement de ces travaux.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur Sid-Ahmed BENABDELLAH, ingénieur au laboratoire (LRM), pour sa disponibilité permanente, sa gentillesse, sa patience, et ses compétences scientifiques qui m'ont tellement aidé pour effectuer mon travail.

Mes remerciements s'étendent également à tous mes enseignants durant les années des études.

A mes parents, je dis grand merci pour leur sens d'encouragement, leurs prières, et leur amour qui a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. « Vous avez tout sacrifié pour vos enfants, ni en terme de santé ni efforts, vous m'avez donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fière ».

Je remercie ma chère petite sœur, mon adorable frère et ma chère grand-mère maternelle qui ont toujours été là pour moi et surtout pour leur encouragement. Sans oublier aussi ma chère grand-mère paternelle qui nous a quitté dernièrement, de la remercier pour l'amour, le courage et le soutien qui m'ont accompagné tout au long de mon travail.

Je remercie tous mes Amis pour leur sincère amitié et confiance, et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement.

Enfin, A tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail, par leur patience, leurs compétences et leurs interventions adéquates. Il me serait difficile de les citer tous. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance.

## Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux êtres qui me sont les plus chers, je cite:

### *A ma très chère mère*

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point de remercier comme il se doit. Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu me portes depuis mon enfance et j'espère que ta bénédiction m'accompagne toujours.

### *A mon très cher père*

L'épaule solide, et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments que dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

### *A mes chers adorables : frère et sœur*

Sid-Ahmed mon seul frère que j'adore, Chaimaa la prunelle de mes yeux, je vous souhaite que du bonheur et de succès et que dieu vous protège et vous garde.

### *A ma chère grand-mère maternelle*

Qui m'a accompagné par ses prières, sa douceur, puisse Dieu lui prêter longue vie et beaucoup de santé et de bonheur dans les deux vies.

### *A la mémoire de ma grand-mère paternelle*

J'aurais tant aimé que tu sois présente. Que Dieu ait ton âme dans sa sainte miséricorde.

### *A mes chers oncles et leurs épouses :*

### *Fethí, Brahim, Mohammed, Khadidja, Fouzia*

Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

### *À mes amis de toujours : Aymen, Farah, Asma, Wafaa, Ikram, Meriem, Douaa et en particulier Yasmine.*

En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble. Veillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

## Liste des abréviations

<b>MIP</b>	Polymère imprimé (Molecularly Imprinted Polymer)
<b>NIP</b>	Polymère Non-Imprimé (Non Imprinted Polymer)
<b>CPP</b>	Complexe de Pré-Polymérisation
<b>CL</b>	Cristal Liquide
<b>PCL</b>	Polymères Cristaux Liquides
<b>2,4D</b>	Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
<b>BMA</b>	n-butylméthacrylate
<b>A6OCB</b>	6-(4-cyanophényl-4'phénoxy) hexyl acrylate
<b>HDDA</b>	1,6 Hexanedioldiacrylate
<b>ACN</b>	Acétonitrile
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>IR-TF</b>	Infra Rouge à Transformée de Fourier
<b>MOP</b>	Microscope Optique à lumière Polarisée

## Liste des figures

Figure I.1 : Principe de la technique de l’empreinte moléculaire.....	7
Figure I.2 : Schéma du principe de la méthode « batch rebinding ».....	13
Figure I.3 : Représentation schématique générale d’un capteur.....	15
Figure I.4 : Les différents états de la matière.....	16
Figure I.5 : Structure chimique générale des mésogenes.....	17
Figure I.6 : Les trois catégories d’une mésophase.....	19
Figure II.1 : Structure de la cible 2,4D.....	24
Figure II.2 : Structure chimique du monomère BMA.....	24
Figure II.3 : Structure chimique du monomère 6-(4-cyanophényl-4’phénoxy) hexyl acrylate A6OCB.....	24
Figure II.4 : Structure chimique du 1,6 Hexanedioldiacrylate HDDA.....	25
Figure II.5 : Structure chimique du Darocur 1173.....	25
Figure II.6 : Spectrophotomètre UV-Visible.....	28
Figure II.7 : Spectromètre IR-TF.....	29
Figure II.8 : Appareillage MOP.....	30
Figure II.9 : Le procédé de la méthode spin-coater.....	31
Figure II.10 : Photographie de la tournette (spin-coater) de la marque SÜSS.....	32
Figure II.11 : Spectre UV-Visible de la cible 2,4D.....	36
Figure II.12 : Spectre UV-Visible du monomère BMA.....	37
Figure II.13 : Spectre UV-Visible du monomère A6OCB.....	38
Figure II.14 : Spectre Infra-Rouge de la cible 2,4D.....	39
Figure II.15 : Spectre Infra-Rouge du monomère BMA.....	40
Figure II.16 : Spectre Infra-rouge du monomère MA6OCB.....	41
Figure III.1 : Spectre UV-Visible du mélange (2,4D/BMA) dans l’acétonitrile.....	44

Figure III.2 : Spectre UV-Visible du mélange (2,4D/A6OCB) dans l'acétonitrile.....	45
Figure III.3 : Zone spectrale 1500-2000 cm <sup>-1</sup> des spectres IR du 2,4D, BMA seuls et du mélange 2,4D/BMA (1/4) dans l'acétonitrile.....	46
Figure III.4 : Zones spectrales des spectres IR du 2,4D, A6OCB seuls et du mélange 2,4D/A6OCB (1/4) dans l'acétonitrile. a) 1650-1900 cm <sup>-1</sup> , b) 2000-2500 cm <sup>-1</sup> . ....	47
Figure III.5 : Taux de conversion en fonction du temps des deux mélanges NIP5 et MIP5....	50
Figure III.6 : Suivi de la disparition de la bande caractéristique de BMA après plusieurs lavages des films NIP5.....	51
Figure III.7 : Suivi de la disparition de la bande caractéristique de la cible après plusieurs lavages des films MIP5.....	52
Figures III.8 : Textures observées pour les réseaux NIPs et MIPs, (a,b) NIP1, (c,d) MIP1, , (e,f) NIP2, (g,h) MIP2, (i,j) NIP3, (k,l) MIP3, (m,n) NIP4, (o,p) MIP4, (q,r) NIP5, (s,t) MIP5. La colonne de droite avec analyseur et polariseur parallèle, celle de gauche avec analyseur et polariseur croisé.....	55

## Liste des tableaux :

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des différents produits.....	26
Tableau II.2 : Calcul du paramètre de solubilité de la cible 2,4-D.....	33
Tableau II.3 : Calcul du paramètre de solubilité du monomère BMA.....	34
Tableau II.4 : Calcul du paramètre de solubilité du monomère A6OCB.....	34
Tableau II.5 : Calcul du paramètre de solubilité d'agent réticulant HDDA.....	35
Tableau II.6 : Les principales bandes d'absorption de 2,4D.....	39
Tableau II.7 : Les principales bandes d'absorption du BMA.....	40
Tableau II.8 : Les principales bandes d'absorption de l'A6OCB.....	41
Tableau III.1 : Formulations photo-réactives pour la préparation des réseaux NIPs et MIPs.....	48
Tableau III.2 : Suivi de l'absorbance de la cible dans le surnageant.....	56

# Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Table des matières	
Introduction générale .....	2
<b>Chapitre 1 : Mise au point bibliographique</b>	
I.1 Introduction .....	5
I.2 Pesticides .....	5
I.3 La technique de l’empreinte moléculaire .....	7
I.3.1 Principe .....	7
I.3.2 Les différents approches .....	8
I.3.2.1 Approche covalente .....	8
I.3.2.2 Approche non covalente .....	9
I.3.2.3 Approche semi covalente .....	9
I.3.3 Sélection des composants MIPs .....	10
I.3.3.1 La cible .....	10
I.3.3.2 Monomère fonctionnel .....	11
I.3.3.3 Monomère réticulant .....	11
I.3.3.4 Le solvant .....	11
I.3.3.5 Les amorceurs .....	12
I.3.4 La reconnaissance .....	13
I.4 Les cristaux liquides .....	16
I.4.1 Généralités .....	16
I.4.2 Définition .....	16
I.4.3 Les propriétés physiques des cristaux liquides .....	16

I.4.4 Les différentes mésophases.....	18
I.4.5 Les polymères cristaux liquides .....	19
I.5 Conclusion .....	21

## **Chapitre 2 : Matériaux et méthodes**

II.1 Introduction .....	23
II.2 Solvants et réactifs .....	23
II.2.1 Solvants .....	23
II.2.2 Réactifs utilisés.....	23
II.2.2.1 La cible .....	23
II.2.2.2 Les monomères.....	24
II.2.2.3 L'agent réticulant.....	24
II.2.2.4 Le photo amorceur.....	25
II.3 Caractérisations physico-chimiques des réactifs.....	26
II.3.1 Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible.....	26
II.3.2 Caractérisation par la spectroscopie infra rouge (IR).....	28
II.3.3 Caractérisation par Microscope Optique à lumière Polarisée(MOP) .....	29
II.3.4 Spin coating (dépôt à la tournette) .....	30
II.4 Calcul du paramètre de solubilité des produits de départ .....	32
II.5 Caractérisations des produits de départ .....	35
II.5.1 Par la spectroscopie UV .....	35
II.5.2 Par la spectroscopie IR .....	38
II.6 Conclusion .....	41

## **Chapitre 3 : Expérimentation et discussion des résultats**

III.1 Introduction .....	43
III.2 Etudes des interactions monomères fonctionnels/cible.....	43
III.2.1 Etude des interactions par UV .....	43
III.2.1.1 Interaction entre le 2,4D et le BMA .....	43

III.2.1.2 Interaction entre le 2,4D et l'A6OCB .....	45
III.2.2 Etude des interactions par IR .....	46
III.2.2.1 Interaction entre le 2,4D et le BMA .....	46
III.2.2.2 Interaction entre le 2,4D et l'A6OCB .....	47
III.3 Préparation d'un film .....	47
III.4 Suivi cinétique de la polymérisation des mélanges NIP et MIP.....	49
III.5 Caractérisation des films MIPs / NIPs par MOP .....	52
III.6 Test de reconnaissance .....	55
Conclusion générale .....	58
Références .....	60
Résumé	

*Introduction Générale*

La forte progression de la population entraîne une augmentation importante des besoins alimentaires, c'est pour cela qu'à partir des années 1950, les pesticides entrent en jeu avec un procédé de traitement pour lutter contre différents facteurs entraînant la mort des plantations agricoles. L'utilisation de ces substances bien que nécessaire pour la protection des cultures, révèle un danger par les pollutions qu'elle génère sur les aliments et dans l'environnement. Les inquiétudes concernant les risques sanitaires liés à l'utilisation des pesticides se sont concentrées sur l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D), soupçonné d'être un agent cancérigène. Avec l'utilisation intensive, le résidu de 2,4D a été détecté dans l'eau de l'environnement, les produits frais, les produits laitiers et généralement dans l'urine humaine [1-3]. Compte tenu de ses effets sur la santé et d'autres effets toxicologiques, l'Organisation de la Santé Mondiale recommande un niveau maximal de contamination de  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour le 2,4D dans l'eau potable [4]. C'est pourquoi la détection de 2,4D à de faibles concentrations dans les eaux naturelles est un défi majeur pour les chimistes ces derniers temps. Le 2,4D présent dans l'environnement, est généralement surveillé à l'aide des méthodes HPLC et GC/MS [5,6]. Cependant, elles nécessitent souvent des procédures de préparation et de séparation d'échantillons très poussées, en raison de la complexité des matrices d'échantillons et de la faible teneur en 2,4D. En outre, elles posent encore certains problèmes tels que des instruments compliqués, un coût élevé, un processus long et une sélectivité particulièrement faible.

Une des technologies les plus prometteuses pour le développement des matériaux fonctionnels hautement sélectifs, est la technologie de l'impression moléculaire, qui a été axée sur la possibilité de créer des sites de reconnaissance moléculaire qui ont une sélectivité d'adsorption et une capacité de liaison élevée pour la molécule cible [7-9].

Les polymères à empreintes moléculaires (MIP : molecular imprinted polymer) sont synthétisés par copolymérisation d'un monomère fonctionnel avec un monomère réticulant, à travers un mécanisme de polymérisation radicalaire, en présence d'une molécule cible qui agit comme un modèle moléculaire. Les molécules monomères fonctionnelles forment initialement un complexe avec les molécules d'empreinte via des liaisons covalentes ou non covalentes. L'extraction ultérieure de la molécule empreinte révèle des sites de liaison spécifiques qui sont complémentaires en taille et en forme à la molécule cible [10-12]. Afin d'éviter la déformation des cavités après extraction, usuellement, un fort taux d'agent réticulant est employé, ce qui limite la capacité des matériaux. Comme alternative, la substitution d'une partie du réticulant chimique par des groupes cristaux liquides, a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs [13,14]. L'état cristal liquide apporte une cohésion

au matériau assuré par une réticulation physique et un effet mémoire qui conduisent à des matériaux présentant des capacités de ré-adsorption et une spécificité élevées.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressée à étudier l'intérêt de l'insertion du monomère cristal liquide dans des polymères à empreintes moléculaires pour une extraction sélective du pesticide acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4D).

L'ensemble de ce travail sera exposé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une mise au point bibliographique permettant en premier temps la description des pesticides et leurs modes de détection. Nous présentons par la suite le principe de la technique de l'empreinte moléculaire, les approches appropriées, le choix des composants utilisés dans la synthèse des MIPs et en dernier la définition des capteurs chimiques. Un accent particulier est porté sur les cristaux liquides et leurs propriétés. les polymères cristaux liquides sont ensuite exposés en donnant leur domaine d'application.
- Le deuxième chapitre, sera consacré à la présentation des réactifs et les différentes techniques d'analyses utilisées pour caractériser les produits de départ et l'évaluation des propriétés de reconnaissance des polymères obtenus.
- Le dernier chapitre expose la méthodologie employée dans la préparation des matériaux et la discussion des résultats expérimentaux obtenus. En premier lieu, nous avons réalisé l'étude des interactions entre le monomère et la molécule cible par différentes méthodes, puis l'élaboration des films polymères. Le suivi de la cinétique de polymérisation et de l'extraction de la cible sera présenté par la suite. Des tests de reconnaissance sont établis vers la fin pour évaluer la capacité de reconnaissance des matériaux obtenus.

Le manuscrit de ce mémoire est finalisé par la présentation des conclusions les plus importantes ainsi que les perspectives que l'on envisage de réaliser.

*Chapitre 1 : Mise au point  
bibliographique*

### I.1. Introduction :

Depuis les années 1990, les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) sont devenus des supports de reconnaissance moléculaire de plus en plus utilisés. Le mécanisme de reconnaissance moléculaire a été tout d'abord décrit en 1895 par Emil Fischer, qui introduisit le concept « clé-serrure » pour expliquer la spécificité d'une enzyme [15].

En effet, les enzymes sont des protéines possédant un site actif complémentaire d'une molécule spécifique appelée substrat et contenant des groupes fonctionnels capables d'interagir avec celui-ci via des liaisons hydrogène ou électrostatiques. Par son concept « clé-serrure », E. Fischer comparât alors le substrat à une « clé », seul capable d'interagir avec l'enzyme, assimilée à une « serrure ».

Par la suite, Les premiers travaux sur les empreintes moléculaires ont été rapportés dans la littérature par le chimiste soviétique M.V. Polyakov<sup>2</sup> [16]. Ces travaux pionniers décrivent l'adsorption de substances à la surface de particules de silice. Il a ainsi démontré que la matrice de silice était en mesure d'adsorber différents composés tels que le benzène, le toluène ou le xylène utilisés comme template. La même méthodologie a été adoptée pour la synthèse de gels de silice en 1949 par F.H. Dickey qui a réussi à obtenir un polymère sélectif de l'hélianthine [17]. Cet auteur a débuté par l'expression « adsorption spécifique », mentionnée finalement sous le nom « d'empreinte moléculaire ».

Les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) suscitent de plus en plus d'intérêt dans la communauté scientifique. Ils sont des matériaux intelligents très polyvalents qui ont déjà montré leur capacité de purification et de détection, et qui présentent des propriétés de reconnaissances spécifiques et sont capables d'identifier, d'isoler et de capturer un composé cible présent même à l'état de traces.

Les (MIPs) trouvent leurs applications dans plusieurs domaines [18], à savoir la chromatographie [19], Les capteurs [20,21], Et la catalyse [21].

### I.2. Pesticides :

Le mot « pesticide » se compose du suffixe commun -cide, qui signifie tuer, et du mot -pestis, qui désigne un animal nuisible. Le terme « pesticide » signifie les substances et produits chimiques utilisés pour tuer les végétaux et les animaux nuisibles. Ainsi, on désigne par pesticide toute substance ou préparation à usage agricole, destinée à protéger les végétaux, et utilisée pour la prévention, le

contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables tels que plantes, animaux, champignons, bactéries, etc...

Les pesticides sont généralement classés en fonction de la cible qu'ils visent, on distingue ainsi : les insecticides (pour tuer les insectes), les herbicides (pour lutter contre les "mauvaises herbes), les fongicides (pour détruire les champignons) [22,23].

Parmi les composés herbicides les plus utilisés, les acides phénoxyacétiques qui sont largement utilisés en agriculture comme herbicides. Cette série comprend l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D), l'acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique (MCPA), acide 4-chlorophénoxyacétique (4-CPA), etc. Les résidus de ces composés dans le sol, les eaux souterraines et les plantes sont perturbants en raison de leur polarité et leur toxicité élevée pour les organismes biologiques. Parmi les composés herbicides les plus utilisés, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D), qui est l'un des premières herbicides auxines artificielles commerciales et encore largement utilisé de nos jours [24]. C'est une sorte d'herbicide pour contrôler la croissance des feuilles larges [25,26].

Les résidus de 2,4D dans les produits agricoles et naturels sont extrêmement nocifs pour la santé humaine et zoologie. Diverses méthodes ont déjà été développées pour la détection du 2,4D par l'utilisation des instruments tels que la chromatographie liquide à haute performance [27,28], l'électrophorèse capillaire (CE) [29], la micro extraction en phase solide par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (SPME-GC-MS) [30], et la fluorescence [31]. Cependant, ces méthodes mentionnées ont des inconvénients majeurs car elles nécessitent souvent des procédures de préparation et de séparation d'échantillons approfondies, en raison de la complexité des matrices d'échantillons et de la faible teneur en 2,4D. En outre, ils sont encore impliqués dans certains problèmes tels que l'usage des instruments, un coût élevé, un processus long et une sélectivité particulièrement faible.

Par conséquent, le développement d'une méthode sensible et sélective pour la détection du 2,4D à de faibles concentrations est d'une grande importance et constitue un défi majeur. Partant de cela, les polymères à empreintes moléculaires (MIPs) ayant la sélectivité, la robustesse physique, la résistance thermique ainsi que le faible coût et la facilité de préparation, gagnent en popularité dans l'élimination des pesticides, des herbicides, des composés perturbateurs endocriniens [32]. De plus ils présentent l'avantage de constituer des supports à coût réduit, robustes, résistants à des conditions de température et de pression élevées.

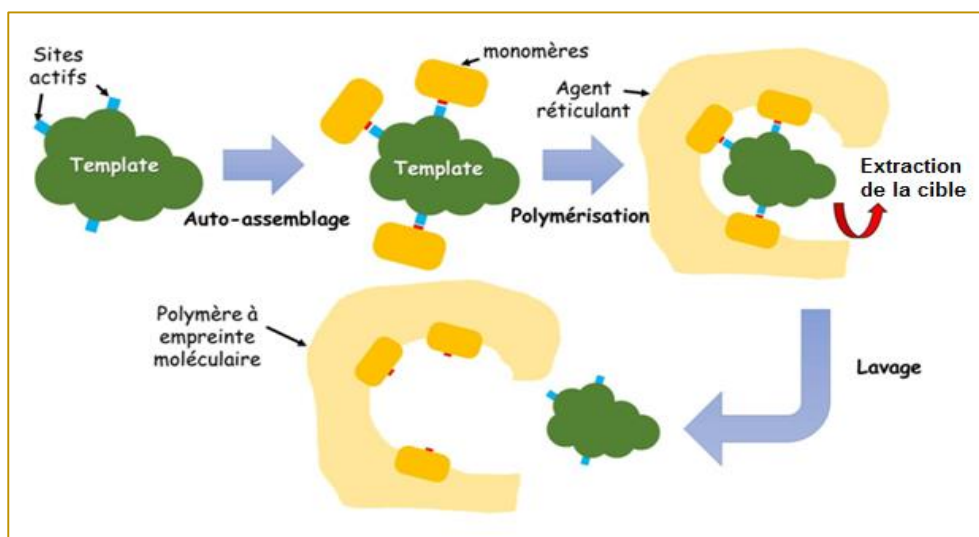
### I.3. La technique de l’empreinte moléculaire :

L’empreinte moléculaire est une technique en plein essor pour la préparation de polymère ayant des propriétés de reconnaissance moléculaire d'un composé donné, de ses analogues voire même d’un seul énantiomère.

Elle implique généralement une copolymérisation de monomères fonctionnels et réticulant en présence de molécule cible (template) faisant intervenir des interactions spécifiques [33,34]. Pour obtenir une haute reconnaissance moléculaire, il est nécessaire de prendre en considération des facteurs pour être dans les conditions optimales de reconnaissance, tels que la complémentarité volumique de la cavité et la taille de la molécule cible, la rigidité des polymères pour conserver la structure de la cavité après élimination de la cible et le degré et le type d’interaction cible/monomère. Le milieu extérieur joue également un rôle important pour que la reconnaissance moléculaire soit le meilleur possible.

#### I.3.1. Principe :

Un polymère à empreinte moléculaire est un matériau synthétique qui est capable de fixer un composé ou une famille de composés avec une sélectivité importante.



**Figure I.1** : Principe de la technique de l’empreinte moléculaire.

La technique d’empreinte moléculaire permet d’obtenir des polymères capables de reconnaître de façon sélective une molécule choisie désignée par le terme de molécule cible, molécule invitée, ou « template».

La synthèse de polymère à empreinte moléculaire se fait en trois étapes : La première étape consiste à associer la molécule cible et le monomère fonctionnel dans un solvant approprié dit « porogène », dont le rôle est de créer des pores au sein de la matrice polymère. Cette association peut être réalisée par une liaison covalente, semi-covalente ou non covalente. Dans la deuxième étape, un agent réticulant est ajouté au complexe de pré-polymérisation pour former un réseau polymère autour de la cible. Dans l'étape qui suit, le réseau polymère formé subit plusieurs lavages dans le but d'extraire la molécule empreinte et créer des cavités tridimensionnelles spécifiques.

Après l'extraction maximale de la cible, l'évaluation de capacité de reconnaissance des matériaux obtenus se fait par des tests de reconnaissances. Néanmoins, l'extraction de la cible n'est jamais totale. Il est donc nécessaire de veiller à extraire le maximum de la cible avant de réaliser les tests de reconnaissance pour ne pas confronter à des phénomènes de relargage.

### **I.3.2. Les différentes approches :**

De façon générale la qualité des Mips est fortement liée à l'intensité des interactions existant entre la molécule cible et le(s) monomère(s) fonctionnel(s) dans le mélange de pré-polymérisation. La nature de ces interactions, permet de définir différentes approches pour la conception d'empreinte moléculaire. Ces approches sont soit covalentes (formation des liaisons chimiques), non-covalentes (interactions physicochimiques de types dipole-dipole comme liaison hydrogène), semi-covalente (combinaison des deux approches précédentes).

#### **I.3.2.1. Approche covalente :**

La synthèse de MIP par voie covalente a été mise en place et introduite la première fois par G.Wulff. [35]. Cette approche consiste à établir une liaison covalente entre la molécule cible et le monomère fonctionnel. Cette réaction doit être aisément réversible pour permettre de revenir aux substrats de départ sous conditions assez douces.

Après l'extraction de la cible, par rupture des liaisons covalentes, des sites d'interactions restent dans la cavité et la reconnaissance du template s'effectue alors par la formation de liaisons covalentes entre les fonctions chimiques dans l'empreinte et la molécule cible (ou un analogue doté de la même fonction).

Cette approche présente plusieurs avantages : premièrement, les interactions entre le template et les monomères sont beaucoup moins sensibles à la polarité des solvants et à la température au cours

du processus de polymérisation [36,37]. Deuxièmement, les groupements fonctionnalisés sont uniquement situés à l'intérieur de la cavité et non statistiquement répartis sur toute la matrice de polymère [38-40]. De plus, une grande homogénéité a été prouvée pour des cavités formées par voie covalente, avec une affinité élevée de ces derniers vis-à-vis la molécule empreinte [41,42]. Enfin, un rendement important en nombre de sites de reconnaissance par rapport à la quantité de molécules cible utilisée (efficacité d'impression) [43].

Par contre, cette approche présente des inconvénients qui la rendaient inutilisable ; Parmi ces inconvénients est que, seuls des composés ayant des groupements fonctionnels particuliers sont utilisés comme molécule empreinte : alcools, amines, acides carboxyliques et aldéhydes avec la formation d'esters, acétals, amide...etc [44]

### **I.3.2.2 Approche non covalente :**

L'approche non covalente a été proposée dès les années 1990 par Sellergren [45]. Puis développée, étudiée et optimisée par de nombreuses autres équipes dont celle de Mosbach (Mosbach, 1994). Dans cette méthode d'impression, les interactions entre les monomères et le template dans le complexe de pré-polymérisation (CPP), sont des interactions faibles par rapport à l'énergie des liaisons covalentes. Après la formation d'un réseau polymère, en présence d'un agent de réticulation, une empreinte peut être simplement formée par extraction avec un solvant approprié, qui sert à rompre les interactions faibles monomère/cible. Aussi, le fait que l'extraction et la réinsertion de la molécule cible est réversible permet de réutiliser les MIPs [46,47].

Cependant, l'approche non covalente a ses limites, telle que l'utilisation d'une grande quantité de monomères fonctionnels pour la formation du complexe de pré-polymérisation et qui induit des interactions non spécifiques avec la molécule cible [48-49].

Bien que cette approche présente quelques inconvénients, elle reste la méthode de choix la plus fréquemment utilisée pour préparer des MIPs; étant donné sa simplicité de mise en œuvre, à la grande variété de monomères fonctionnels commerciaux et synthétiques disponibles, et la facilité d'extraire la molécule empreinte [50].

### **I.3.2.3. Approche semi covalente :**

Cette approche a été largement étudiée par A.G.Mayes [51,52]. Elle consiste à lier la cible de façon covalente à des monomères fonctionnels lors de l'étape de polymérisation. Après clivage, le

template est recapturé par le MIP par le biais de liaisons non covalentes avec ces mêmes monomères fonctionnels. Cette méthode permet à la fois de former des cavités spécifiques et homogènes lors de l'étape de polymérisation, et de recapturer le template sans les contraintes existant pour la réinsertion par voie covalente [53].

A titre de comparaison, entre les méthodes semi-covalente et non covalente, des études ont été réalisées et ont révélé que l'approche semi-covalente pouvait améliorer la capacité et la rétention sur le MIP par rapport à l'approche non covalente [54].

### **I.3.3. Sélection des composants Mips :**

Dans cette section, le choix des composants pour la synthèse des MIPs sera décrit en détail. Ces composants sont : la molécule empreinte, le monomère fonctionnel, le solvant, le réticulant et l'initiateur de polymérisation. Les paragraphes suivants vont détailler chacune des espèces et les conditions à respecter au cours de la synthèse d'un MIP.

#### **I.3.3.1. La cible :**

La molécule empreinte est d'une importance capitale, elle est la molécule d'intérêt utilisée dans la technique de l'impression moléculaire [55,56].

La molécule empreinte pourrait être la cible visée (médicament, glucide, des enzymes, des pesticides) ou une molécule analogue possédant les mêmes fonctionnalités et de même taille que la cible.

Les critères à considérer lors de la sélection d'une molécule empreinte sont ; son coût, sa disponibilité et, bien sûr, ses fonctionnalités chimiques définissant la capacité à interagir fortement avec les monomères et surtout la stabilité du complexe de pré-polymérisation.

Par ailleurs, afin de former des empreintes moléculaires stables, la cible doit idéalement être inerte vis-à-vis les conditions de polymérisation. Il est donc nécessaire de vérifier au préalable que la cible ne comporte pas de fonctions polymérisables, ni inhibitrices de la polymérisation. En plus, il faut qu'elle présente une stabilité thermique et/ou aux irradiations UV.

#### **I.3.3.2. Monomère fonctionnel :**

Un monomère fonctionnel est choisi en fonction de sa capacité à se lier à un modèle (la cible) par des interactions faibles et réversibles. L'impression non covalente la plus efficace et la plus

spécifique est réalisée par une liaison hydrogène [33]. En général, les monomères fonctionnels sont présents en excès par rapport à la cible afin de favoriser les interactions entre les fonctions de chacun. Le rapport molaire template/monomère (T/M) de (1/4) est à ce jour le plus utilisé dans le cas d'interactions non covalentes et a bien souvent conduit à une meilleure sélectivité du MIP [57,58].

Différentes méthodes prédictives ont été utilisées pour déterminer la force des interactions entre le monomère fonctionnel et le template, de même que le rapport (M/T) optimum. Parmi ces méthodes on peut citer la RMN, la titration UV et la modélisation moléculaire [59-61].

### **I.3.3.3. Monomère réticulant :**

Le choix du monomère réticulant pour la synthèse des MIP est un facteur important dans la mesure où il représente entre 70 et 90 % de la masse finale du MIP. Le réticulant qui peut avoir deux, trois ou quatre fonctions polymérisables, est la molécule responsable de la formation d'un réseau tridimensionnel autour de la molécule empreinte.

Plus le contenu de réticulant est élevé dans le mélange de polymérisation et plus son nombre de fonctionnalités est élevé, plus la rigidité et la stabilité de réseau sont constatées [62].

C'est grâce à cette rigidité que les microcavités tridimensionnelles gardent leurs formes complémentaires en structures et en fonctions chimiques à celle de la cible, même après son élimination.

### **I.3.3.4. Le solvant :**

Le solvant de polymérisation ou solvant porogène est un paramètre primordial dans la formation des macrospores à l'intérieur de la matrice polymérique, afin d'assurer une bonne accessibilité du template jusqu'aux cavités. Le solvant porogène joue aussi le rôle de solubilisant des différents constituants du mélange de pré-polymérisation. La nature du solvant joue également un rôle important dans la complexation des monomères fonctionnels avec le template, surtout dans le cas d'une approche non-covalente, où la formation du complexe de pré-polymérisation est influencée par la polarité du solvant [63]. Dans ce cas, le solvant organique doit être judicieusement choisi afin de réduire les interférences avec le complexe de pré polymérisation. La plupart de ces interactions étant des liaisons hydrogènes ou ioniques, il s'est avéré que les solvants peu polaires et aprotiques donnent de meilleurs résultats [64-66].

### I.3.3.5. Les amorceurs :

Le choix de l'amorceur de polymérisation dépend du mode de polymérisation choisi. On distingue deux grandes méthodes d'assemblage des sous-unités (ou monomères) :

- ✓ La polycondensation ou polymérisation par étapes : Ce mode de polymérisation est beaucoup moins utilisé que la polymérisation radicalaire pour la synthèse des MIPs, car la formation des molécules telles que l'eau peut parfois être problématique lorsqu'il s'agit de la synthèse de MIP, dans la mesure où ces molécules peuvent interagir avec le complexe de pré-polymérisation.
- ✓ La polymérisation en chaîne : Il y'a deux types, ionique et radicalaire. L'initiation radicalaire est la méthode d'initiation la plus fréquemment utilisée et la plus employée pour la synthèse des MIPs. Nous allons alors parler des amorceurs associés à la polymérisation radicalaire.

Plusieurs types d'initiateurs sont employés comme amorceurs mais ils doivent faire l'objet d'une sélection judicieuse principalement en fonction de leur solubilité dans le milieu et de leur réactivité par rapport au monomère fonctionnel. Il existe différents types d'amorceurs radicalaires : les amorceurs thermiques c'est-à-dire l'amorçage se fait par voie thermique, et les amorceurs photochimiques par rayonnement ultra-violet.

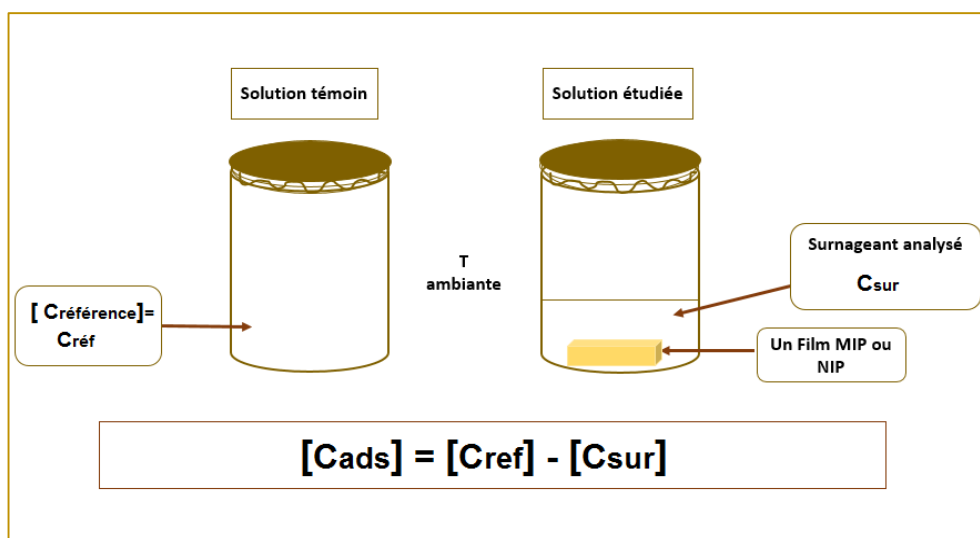
Par ailleurs, la nature du template et des monomères fonctionnels doit être prise en compte pour le choix de l'amorceur. En effet, si le template ou le monomère sont instables à température élevée, la polymérisation photochimique sera employée. A l'inverse, si le template est photodégradable, la polymérisation thermique sera préférée. Dans ce contexte deux études comparatives ont été réalisées et ont montré que la polymérisation par voie photochimique conduisait à des MIP de plus grande capacité et de plus forte sélectivité que la polymérisation par voie thermique [67].

La quantité d'amorceur influence la taille des chaînes de polymère en croissance et de ce fait la porosité du MIP. Elle doit être employée en quantité suffisante lors de la polymérisation afin d'obtenir un polymère homogène. Généralement, la quantité molaire optimale d'amorceur choisie pour la polymérisation des MIP est égale à 1 % de la somme des quantités molaires du template, des monomères fonctionnels et du réticulant [68].

### I.3.4. La reconnaissance :

Les MIPs, comme les autres adsorbants, peuvent être caractérisés en termes de morphologie (surface, distribution de la taille des pores, volume des pores), propriétés spectrales (IR, RMN), thermique (DSC, ATG) et propriétés de reconnaissance. Ce dernier groupe de propriétés est d'une importance capitale car le but principal d'un MIP est l'adsorption. Les tests de reconnaissance sont réalisés après l'extraction maximale de la molécule invitée. L'évaluation des propriétés de reconnaissance d'un MIP repose sur sa capacité à reconnaître et, en pratique, à réadsorber la molécule pour laquelle il est produit.

Les tests d'adsorption ou « binding » est la méthode la plus utilisée pour la caractérisation des propriétés de reconnaissance des MIPs. Elle consiste à mettre le MIP en contact avec une solution de molécule empreinte de concentration connue dans des conditions bien définies (température, agitation, durée, solvant). Une fois l'équilibre atteint, la concentration de la solution après mise en contact  $C_{\text{surnageant}}$  ( $C_{\text{sur}}$ ), est mesurée par une technique appropriée (UV, HPLC, GC,...). Cette concentration est comparée à celle d'une solution témoin de concentration initiale identique qui n'a pas été mise en contact avec le film  $C_{\text{référence}}$  ( $C_{\text{réf}}$ ) (figure I.2).



**Figure 1.2 :** Schéma du principe de la méthode « batch rebinding ».

La concentration de molécules adsorbées  $C_{\text{ads}}$  sur le MIP est obtenue par différence.

En général, plusieurs concentrations de solutions initiales sont réalisées afin de pouvoir effectuer la construction d'une isotherme de fixation ou d'adsorption représentant le nombre de moles

de substrat adsorbé sur le MIP en fonction de la concentration en molécule empreinte de la solution de rebinding.

La concentration déterminée à l'équilibre permet d'avoir accès à la capacité d'adsorption ( $Q$ ) en rapportant cette quantité à un gramme de matériau. Par exemple, pour un MIP, elle peut être présentée comme :

$$Q = \frac{m(\text{adsorbat})}{m(\text{MIP})}$$

Dans les évaluations les plus simples, un effet d'impression d'un MIP peut être évalué sur la base d'un facteur d'impression (FI) qui est un rapport de la capacité de liaison MIP sur celle d'un polymère non imprimé (Non-Imprinted Polymer : NIP)

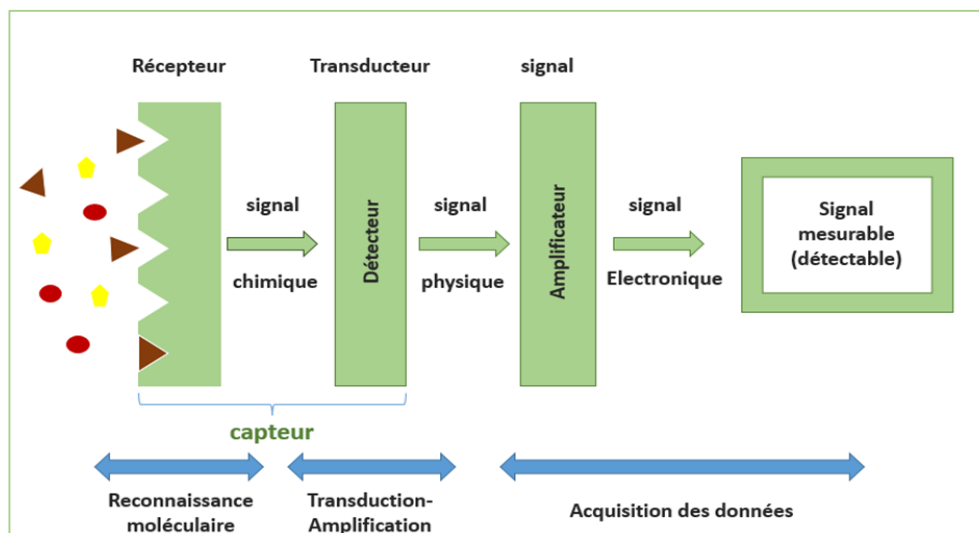
$$FI = \frac{Q(\text{MIP})}{Q(\text{NIP})}$$

Un NIP est préparé de la même manière et à partir des mêmes éléments que le MIP correspondant, sauf qu'aucune cible n'est ajoutée.

D'autres protocoles et techniques ont été utilisés pour évaluer les propriétés de reconnaissance des MIP, sont généralement liés à l'application des MIPs en tant que couche mince déposée sur un dispositif de détection qui traduit l'interaction en un signal optique, électrochimique, massique ou thermique relié à la concentration de la molécule détectée. Plusieurs dispositifs ont été combinés aux MIPs afin d'en faire des capteurs [69].

Les polymères à empreintes moléculaires représentent alors un atout majeur pour la conception et l'utilisation du capteur chimiques qui sont généralement des systèmes simples, constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit et d'un système transducteur transformant l'interaction chimique en un signal [70,71].

Le principe est d'associer une couche de sorption, constituée d'un matériau chimiquement sélectif, à un dispositif électronique qui va jouer le rôle de transducteur en transformant l'interaction chimique ou biochimique en signal détectable.



**Figure 1.3** : Représentation schématique générale d'un capteur.

Dans ce contexte plusieurs capteurs ont été élaborés et testés pour la détection de 2,4D.

En 2000 Chengdu Liang et al ont examinés un nouveau polymère à empreinte moléculaire (MIP) déposé sur un capteur à ondes acoustiques qu'il peut être utilisé comme un instrument portable sensible pour le dosage de l'acide 2,4D.

Le résultat montre que le capteur proposé dans cette étude, possède une meilleure capacité de reconnaissance moléculaire [72].

Pour le même but, Xiaoyan Wang et all ont élaborés en 2016 un autre capteur de fluorescence à impression moléculaire obtenu par une polymérisation sol-gel pour la détection de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D) [4]. Ils ont montrés que les MIPs obtenus dans ce travail, présentent une sélectivité et une sensibilité élevée de reconnaissance pour le 2,4D. Les capteurs obtenus ont pu capter le 2,4D dans des échantillons d'eau [4].

L'inconvénient majeur de la technique d'empreinte moléculaire est lié à la nécessité d'une grande quantité d'agent de réticulation (généralement autour de 80–90%) pour limiter les phénomènes de distorsion de polymère. Afin de surmonter ce problème, une alternative sera proposée dans ce travail repose sur la substitution d'une partie du réticulant chimique par des groupes cristaux liquides. L'état cristal liquide apporte une cohésion au matériau assurée par une réticulation physique et un effet mémoire qui conduisent à des matériaux présentant des capacités de réadsorption et une spécificité élevée.

### I.4. Les cristaux liquides :

#### I.4.1. Généralités :

La matière existe habituellement sous trois états : solide, liquide et gazeux. Historiquement, en 1888 le botaniste Friedrich Reinitzer [73], a découvert un curieux effet dans le benzoate de cholestérol, et avec l'aide de cristallographe Otto Lehmann, il a mis en évidence l'existence pour certains composés d'un quatrième état de la matière : le cristal liquide [73].

En 1922, Georges Friedel propose une classification des phases des cristaux liquides en trois catégories: nématique, smectique et cholestérique.

#### I.4.2. Définition :

Les cristaux liquides présentent un état de la matière qui a des propriétés intermédiaire à celle d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. Dans un liquide, les molécules possèdent un certain degré de liberté, c'est-à-dire qu'elles peuvent bouger les unes par rapport aux autres, alors qu'elles sont figées et ordonnées dans un solide cristallin. On retrouve dans un cristal liquide un peu de ces deux propriétés : les molécules peuvent se déplacer tout en gardant un ordre à petite distance [73].

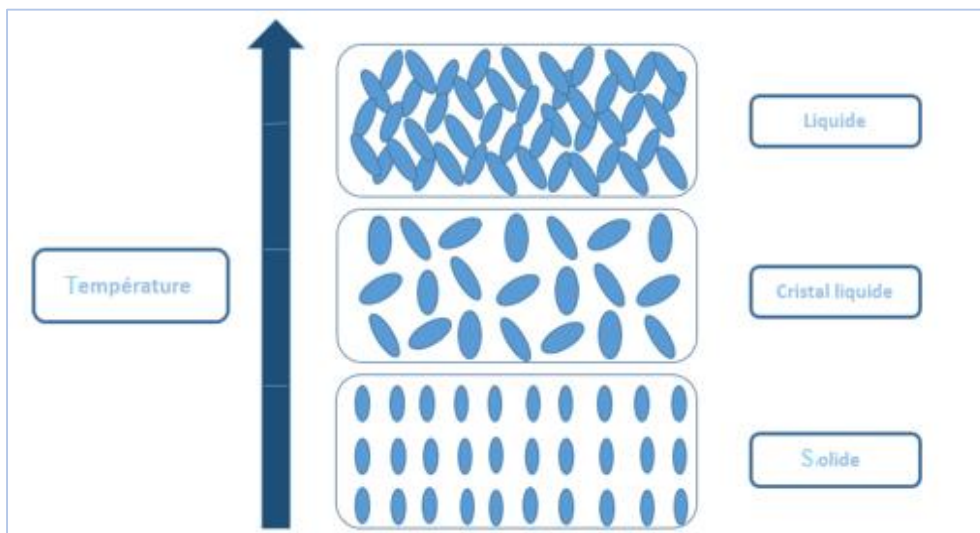
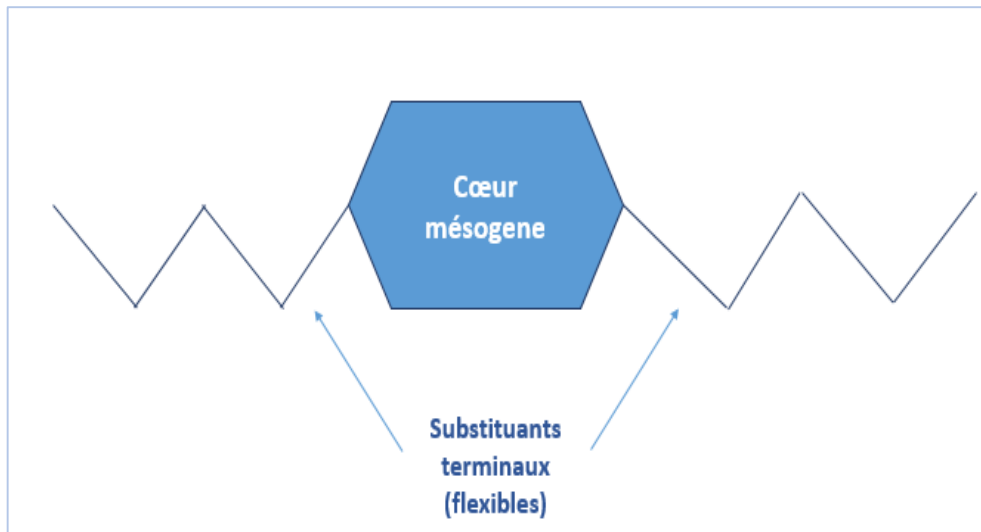


Figure 1.4 : Les différents états de la matière.

Les molécules cristaux liquides ou les mésogènes, sont connues pour leurs propriétés d'auto-organisation dans un état dit mésomorphe. Ils ont généralement une forme de bâtonnet (figure 1.5), composée d'un cœur rigide et de deux chaînes flexibles de part et d'autre, qui définissent une direction privilégiée.



**Figure 1.5 :** Structure chimique générale des mésogènes.

Pour les composés dits « thermotropes », la formation de la mésophase est conditionnée par la température, ces composés forment une ou plusieurs mésophases dans un intervalle de température donné. Pour les Lyotropes, la mésophase nécessite la présence d'un solvant et les changements d'état sont contrôlés par les variations de concentration.

### I.4.3. Les propriétés physiques des cristaux liquides :

Les cristaux liquides présentent des propriétés optiques tout à fait inhabituelle qui sont à la base de nombreuses applications. La majeure partie de ces applications découlent de leur propriété originale d'être facilement orientés par un champ électrique ou magnétique. Partant de cela on va présenter deux propriétés physiques particulières de ces mésophases: l'anisotropie optique appelée aussi la biréfringence, et l'anisotropie diélectrique [74].

#### ✓ **Biréfringence :**

La biréfringence (ou biréfringence absolue) est la différence entre deux indices d'un cristal liquide, un est ordinaire ( $n_o$ ) et l'autre extraordinaire ( $n_e$ ).

$$\Delta n = n_e - n_o$$

Où :

- $n$  : axe de symétrie
- $n_e$  : est mesuré selon l'axe de symétrie de la petite goutte du fluide
- $n_o$  : mesuré dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de symétrie

Pour un cristal liquide  $\rightarrow n_o \approx 1.5$  et  $0.05 < \Delta_n < 0.45$

La mesure de la biréfringence se fera souvent à l'aide d'un polariseur et d'un analyseur en plaçant l'échantillon à étudier entre ces deux éléments et en analysant les interférences qui résultent de la traversée du système optique constitué par l'ensemble de l'échantillon, du polariseur et de l'analyseur.

### ✓ L'anisotropie diélectrique :

Elle est définie par :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$$

Où :  $\epsilon_{//}$  et  $\epsilon_{\perp}$  représentent les deux composantes de la permittivité (qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué) parallèle et perpendiculaire au directeur, respectivement.

Cette propriété est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique externe [75].

- Si  $\Delta\epsilon > 0$  : les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.
- Si  $\Delta\epsilon < 0$  : les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.

### I.4.4. Les différentes mésophases:

Selon l'alignement des mésogènes, les cristaux liquides sont répertoriés en trois catégories :

- ✓ **La phase nématique:** Est la phase la plus proche du liquide isotrope et la moins ordonnée. Les molécules possèdent uniquement un ordre d'orientation dont ils ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres. Observée au microscope à lumière polarisée, cette phase présente souvent des défauts ressemblant à des fils (c'est pour cela que le pseudo nématique est à l'origine un mot grec qui signifie « fil ».)
- ✓ **La phase choléstérique** (phase nématique hélicoïdale) : La présence de molécules chirales ou de mélanges de constituants mésomorphes comportant au moins un composant chiral induit

la formation de phases cholestériques. Cette phase est caractérisée par le pas « cholestérique » c'est-à-dire la distance entre deux couches parallèles, une fois que les molécules ont fait un tour complet sur elles-mêmes, formant ainsi une structure en hélice. Georges Friedel présentait élégamment la phase cholestérique comme « une manière d'être spéciale de la phase nématique ».

- ✓ **La phase smectique** : Dans cette phase l'existence de l'ordre orientationnel est accompagnée d'un ordre positionnel, avec la superposition les unes sur les autres de couches moléculaires équidistantes. Par ce fait la phase smectique est plus organisée que la phase nématique et donc d'avantage proche de l'état solide cristallin.

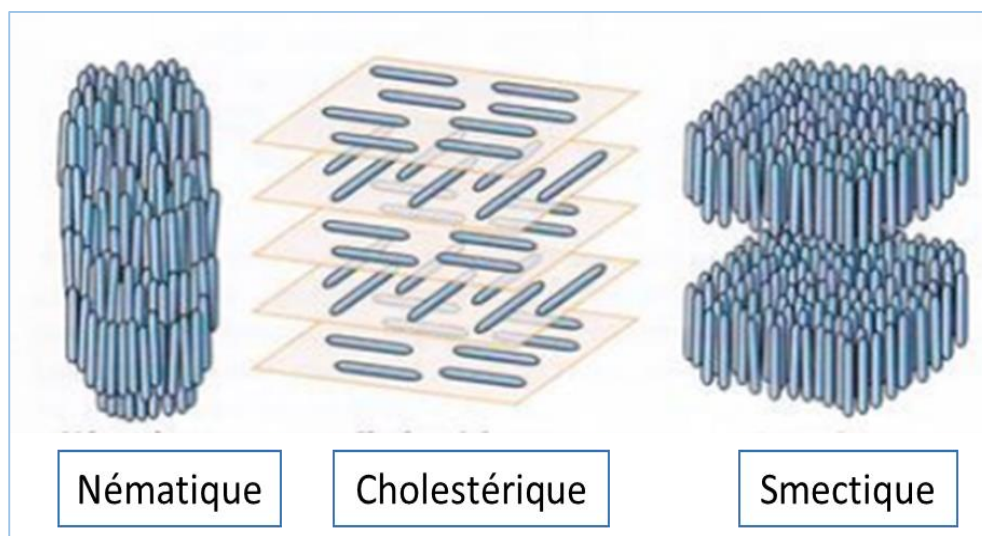


Figure 1.6 : Les trois catégories d'une mésophase.

### I.4.5. Les polymères cristaux liquides :

Les cristaux liquides peuvent être fixés sur une chaîne polymère formant ainsi une nouvelle classe de polymères, que l'on nomme Polymère Cristal Liquide (PCL). L'insertion des cristaux liquides sur une chaîne polymère vise à combiner les propriétés d'anisotropie des cristaux liquides (polarisabilité des molécules, possibilité d'alignement, etc.) avec les propriétés mécaniques du squelette polymère (état amorphe, possibilité d'avoir un état vitreux, facilité de mise en forme, etc). On distingue trois grands types parmi les PCL : Les polymères cristaux liquides linéaires (chaîne principale) qui comportent les mésogènes et de segments flexibles alternant le long de la chaîne polymérique, ensuite les polymères cristaux liquides à chaîne latérales, ou les groupes mésogènes sont fixés à la chaîne polymère par l'intermédiaire d'espaces relativement flexibles, et à la fin les

polymères cristaux liquides combinés qui sont des systèmes associant les caractéristiques des deux cas précédents [76].

Comme préalablement dit, afin d'éviter l'utilisation d'une forte concentration de réticulant dans l'élaboration des MIPs, l'émergence des PCLs pour l'impression moléculaire constitue aujourd'hui une alternative particulièrement intéressante.

La possibilité d'utiliser un PCL comme polymère à empreinte moléculaire a été suggéré par quelques chercheurs ou ils ont montré qu'un faible taux de réticulation chimique (en-dessous de 15%, souvent environ 5%) est suffisant pour induire des propriétés d'identification par le MIP.

- ✓ L'une des premières molécules utilisées est la théophylline. La capacité ainsi que la sélectivité du réseau imprimé a été évaluées par rapport à un réseau non imprimé (NIP). Les résultats montrent que la sélectivité et la spécificité du matériau imprimé mésomorphe sont comparables à celles de matériaux classiques imprimés autour de la théophylline et de la caféine, en présentant seulement 10% de réticulant chimique [73-77].
- ✓ D'autres études ont été effectuées pour réaliser la séparation d'énantiomères [78]. Dans ce cas, c'est à la fois la structure chirale du matériau mésomorphe et la chiralité de la cavité imprimée qui interviennent. La molécule invitée sélectionnée est l' $\alpha$ -méthylbenzylamine. D'une façon générale, les réseaux mésomorphes ont montré une aptitude à reconnaître la molécule invitée avec une bonne énantiosélectivité.
- ✓ Les réseaux mésomorphes imprimés ont été appliqués aussi en catalyse [79]. La réaction choisie est l'isomérisation du benzisoxazole en 2-cyanophénol, déjà décrite par Mosbach avec des MIPs non mésomorphes [79,80]. L'apport des cristaux liquides a été évalué par la comparaison de l'accélération de la vitesse de réaction en présence de MIPs mésomorphes et de MIPs « classiques » en suivant l'apparition du 2-cyanophénol par spectroscopie UV à 310 nm. Dans chaque cas, l'effet catalytique a été retrouvé pour les MIPs mésomorphes alors que le même traitement sur un MIP non cristal liquide aboutit à la perte quasi-totale de l'effet catalytique [81].

À notre connaissance, l'insertion du cristal liquide dans des polymères MIPs pour reconnaître le 2,4D n'a pas été traitée auparavant par d'autres chercheurs. Le but de ce travail est donc l'évaluation de l'effet du CL sur les propriétés de reconnaissance des matériaux MIPs pour le pesticide 2,4D.

### **I.5. Conclusion :**

Dans cette étude bibliographique, nous nous sommes attachés tout d'abord à décrire la technique de l'empreinte moléculaire qui s'est devenue un concept de base pour plusieurs applications. Par la suite nous avons entamé l'intérêt considérable des matériaux MIPs y compris les capteurs. Et enfin nous avons discuté l'intérêt de l'ajout d'un cristal liquide dans un MIP, dans le but de minimiser l'usage des agents réticulant au sein d'un MIP.

*Chapitre 2 : Matériels et  
méthodes*

### II.1 Introduction :

Comme nous venons de mentionner dans le premier chapitre, les polymères à empreintes moléculaires sont souvent préparés par polymérisation radicalaire en suivant l'approche non covalente [82,83]. Par l'intermédiaire de cette technique de polymérisation, nous espérons maîtriser la géométrie des cavités (pour améliorer la reconnaissance).

L'élaboration et la caractérisation de ces matériaux polymères se fait en utilisant des produits et des méthodes de caractérisations bien définis. Ce chapitre sera donc consacré à la présentation des différents produits qui sont utilisés pour l'élaboration des films MIPs et NIPs en présence et en absence de la molécule cible respectivement. Par la suite, nous présentons les différentes techniques mises en œuvre pour caractériser les mélanges de pré-polymérisation et les produits finaux.

### II.2. Solvants et réactifs :

#### II.2.1. Solvants :

Les solvants utilisés dans ce travail sont : l'acétonitrile (99%) et l'éthanol (99%) qui sont utilisés pour la préparation des MIPs et leurs lavages. Les deux sont fournis par Sigma Aldrich.

#### II.2.2. Réactifs utilisés :

##### II.2.2.1. La cible :

La sélection de la cible doit être guidée par plusieurs critères :

- Elle Possède au moins deux fonctions réactives, et conduit à des liaisons facilement hydrolysables, afin de former ultérieurement des cavités fonctionnelles.
- Avoir idéalement un intérêt en chimie organique.
- Etre stable chimiquement.
- Etre commercialisée avec un coût d'achat raisonnable.

La cible choisie dans ce travail est un pesticide présentant une toxicité élevée et qui assure une liaison hydrogène avec le monomère choisi. La figure II.1 représente la structure chimique du pesticide Acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4D).

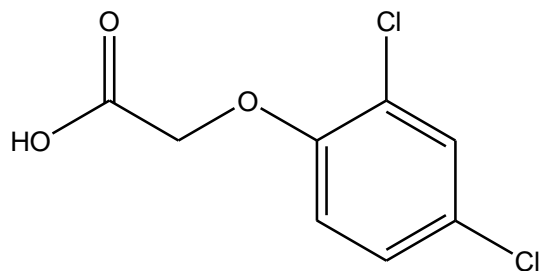


Figure II.1 : Structure de la cible 2,4D.

### II.2.2.2. Les monomères :

➤ Le monomère choisi pour l'élaboration des réseaux isotropes est le n-butylméthacrylate (BMA) sa structure est présentée sur la figure II.2.

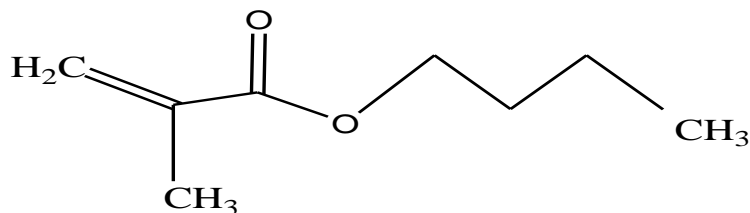


Figure II.2 : Structure chimique du monomère BMA.

➤ Le monomère cristal liquide utilisé pour la synthèse des réseaux mésogènes est le 6-(4-cyanophényl-4'phénoxy) hexyl acrylate, dans la suite du mémoire on va lui donner l'abréviation suivante « A6OCB ». Sa structure est présentée sur la figure II.3

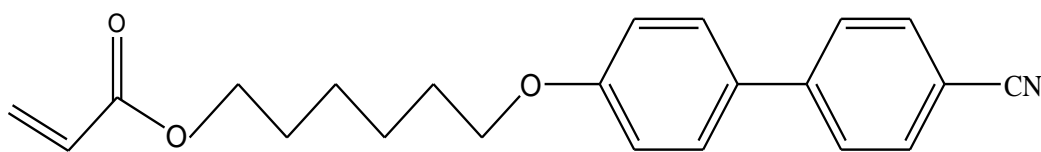
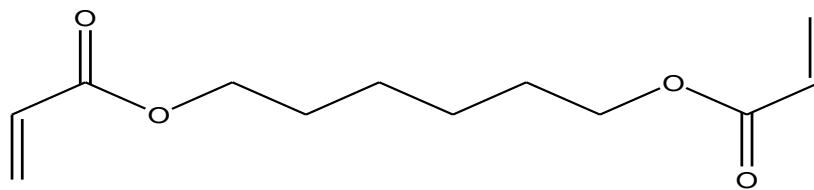


Figure II.3 : Structure chimique du monomère A6OCB.

### II.2.2.3. L'agent réticulant :

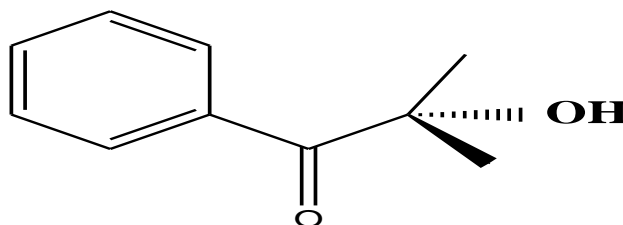
L'agent réticulant utilisé au court de ce travail est le 1.6-Hexanedioldiacrylate (HDDA). Sa structure est présentée sur la figure II.4.



**Figure II.4** : Structure chimique du HDDA.

### II.2.2.4. Le photo amorceur :

La fabrication des réseaux polymères a été faite en irradiant les mélanges en présence d'un photo-amorceur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation. Le Darocur 1173, a été utilisé pour amorcer cette réaction avec une lampe UV. Sa structure est donnée sur la figure II.5



**Figure II.5** : Structure chimique du Darocur 1173.

Les réactifs utilisés pour l'élaboration des films MIPs et NIPs sont rassemblés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Tableau récapitulatif des différents produits.

<b>Composés</b>	<b>utilisations</b>	<b>Rôles</b>	<b>Provenance</b>
<b>BMA</b>	Monomère fonctionnel	Capacité à créer des liaisons hydrogènes.	Sigma-Aldrich
<b>A6OCB</b>	Monomère cristal liquide	Responsable de la réticulation physique par interactions entre mésogènes.	Synthon
<b>2,4-D</b>	Molécule empreinte	Molécule cible (un pesticide).	
<b>Darocur</b>	Photo-amorceur	Responsable de l'initiation de la réaction de polymérisation.	Ciba
<b>HDDA</b>	Agent réticulant	- Responsable de la réticulation chimique après photo polymérisation.  - Obtention de polymère ayant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.	Sigma
<b>Acétonitrile</b>	Solvant porogène	Responsable de la porosité du matériau et n'interfère pas avec le complexe de pré polymérisation (CPP).  - Solubilise les différents constituants.	Sigma

### **II.3. Caractérisations physico-chimiques des réactifs :**

#### **II.3.1. Caractérisation par la spectroscopie UV-Visible :**

La technique d'analyse par spectroscopie UV-Visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Le domaine UV-Visible s'étant de  $\lambda=800 - 10$  nm, et le domaine de la lumière visible entre  $\lambda= 800 - 400$  nm du couleur rouge vers indigo (violet). Cependant, on se limite en général à  $\lambda \geq 200$  nm en raison de l'opacité de l'air pour les longueurs d'ondes inférieures à 190 nm.

### ➤ Principe et règle de sélection :

La transition électronique UV-Visible se présente sous forme d'un saut de l'électron d'une orbitale moléculaire (OM) fondamentale occupée à une OM excitée vacante.

La matière absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  dont l'énergie correspond à la différence entre ces deux niveaux (fondamental et excité).

### ➤ Spectre UV-Visible :

Le spectre UV-Visible est un tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde en nm. Il se présente sous la forme de large bande d'absorption qui est caractérisé par sa position en longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  et l'intensité reliée au coefficient d'extinction  $\epsilon$ .

$$\text{Avec : } \Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} > \Delta E_{n \rightarrow \sigma^*} > \Delta E_{\pi \rightarrow \pi^*} > \Delta E_{n \rightarrow \pi^*}$$

$$\Delta E \uparrow \rightarrow \lambda \downarrow$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

La spectroscopie UV-Visible se présente généralement en deux aspects qualitative et quantitative. L'analyse quantitative est très employée grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert exprimée sous forme :

$$\text{Log } I_0 / I = A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

**A**: absorbance.

**$\epsilon$**  : coefficient d'absorbance (L/mol.cm). C'est une constante qui dépend de  $\lambda_{\max}$  et généralement exprimée sans unité.

**l** : largeur de la cuve en cm (distance du parcours).

**c**: concentration de la solution en mol. L<sup>-1</sup>.

**$I_0$**  : lumière incidente.

**I** : lumière transmise.

On considère en général que cette loi est vérifiée lorsque l'absorbance est inférieure à 2.

L'analyse qualitative nous permet d'identifier et confirmer la présence d'un groupement fonctionnel ; elle reste incomplète (on peut la compléter par Infra Rouge IR).

### ➤ Appareillage :

L'enregistrement d'un spectre UV-Visible est obtenu dans ce travail sur un Spectrophotomètre Analytikjena SPECORD /200 piloté par le logiciel aspect plus. Avec une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique.

Dans ce spectrophotomètre, l'échantillon est traversé par un faisceau lumineux et un détecteur mesure, pour chaque longueur d'onde, l'intensité avant et après absorption ( $I_0$  et  $I$ ).



**Figure II.6 :** Spectrophotomètre UV-Visible.

Dans ce travail nous avons utilisé l'appareillage UV-Visible pour suivre la longueur d'onde maximale de notre cible afin d'effectuer les tests de reconnaissances et le lavage des films obtenus.

### **II.3.2. Caractérisation par la spectroscopie infra rouge (IR) :**

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF) est une technique d'analyse couramment utilisée, pour tester la pureté d'une substance par l'identification des groupements fonctionnels, après l'obtention des spectres d'absorption, d'un échantillon solide ou liquide.

Elle permet aussi de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ainsi qu'elle est nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux.

#### **➤Principe :**

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure l'absorption en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombre d'onde). Dans ce travail, nous avons utilisé l'IR-TF Agilent Technologie Cary 640.



**Figure II.7 :** Spectromètre IR-TF

Nous avons utilisé l'Infra-Rouge pour la caractérisation des produits de départ et pour suivre aussi la cinétique de polymérisation. La décroissance (ou la disparition) des bandes caractéristiques de la double liaison des acrylates à  $1637\text{ cm}^{-1}$ , a été suivie au cours de la polymérisation. Pour quantifier cette disparition et évaluer le taux de conversion nous avons utilisé la formule suivante :

$$\text{Taux de conversion} = (H_0 - H_t) / H_0 * 100$$

$H_0$  : la hauteur de pic à l'instant  $t=0$ .

$H_t$  : la hauteur du pic à l'instant  $t$ .

Pour caractériser les réactifs seuls ou dans les mélanges, nous avons utilisé la technique de la réflexion totale atténuée (ATR), qui assure une analyse rapide et non destructive de l'échantillon.

### **II.3.3. Caractérisation par Microscope Optique à lumière Polarivée (MOP) :**

Le microscope polarisant est un instrument d'optique muni de filtres spéciaux pour l'observation et l'identification des cristaux. Il utilise les propriétés optiques des cristaux qui modifient les caractéristiques de la lumière qui les traverse. La limite d'observation des objets est de l'ordre du micromètre. Le MOP qui permet de distinguer les domaines mésomorphes par rapport aux structures isotropes est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phases.

La caractérisation morphologique s'effectue à l'aide d'un microscope Olympus BX41 qui va permettre de déterminer la morphologie des échantillons. La figure II.8 représente l'appareillage MOP utilisé. Le microscope est équipé éventuellement d'une caméra pour la prise des photos.

Pour l'étude morphologique des films MIPs et NIPs nous avons opté pour un agrandissement de  $\times 10$ .



Figure II.8 : Appareillage MOP.

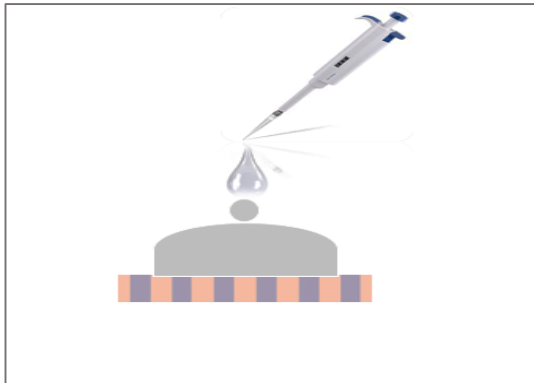
### II.3.4. Spin Coating (dépôt à la tournette) :

#### ➤Principe :

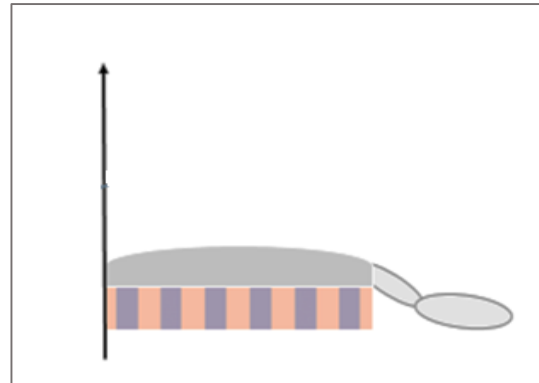
Le dépôt par force centrifuge, de solution diluée est une méthode usuelle de dépôt qui permet la réalisation de films minces uniformes de polymère sur un substrat donné [84,85].

Le procédé de la méthode spin-coating qui était décrit par Bornside et al, comporte les quatre étapes suivantes [86,87] :

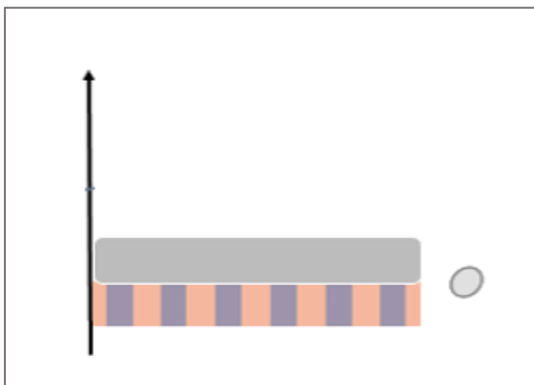
- La première étape consiste à déposer une quantité de solution en excès et de l'étaler sur le substrat (Figure II.9.1).
- Dans la seconde étape, la mise en rotation avec une rampe d'accélération, génère une force centrifuge qui permet la disposition radiale de la solution vers l'extérieur jusqu'à recouvrir la totalité du substrat (Figure II.9.2).
- Le film liquide s'homogénéise en épaisseur et l'excès de liquide est évacué du substrat par la force centrifuge au cours de la troisième étape correspondant à un palier en vitesse (Figure II.9.3).
- Dans la dernière étape, le film est obtenu après évaporation du solvant.



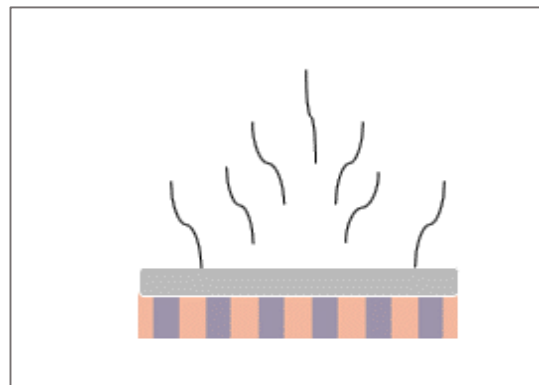
**1. Dépôt**



**2. Etalement**



**3. homogénéisation du liquide  
et l'élimination de l'excès de  
solution**



**4. Evaporation d'un solvant  
et l'obtention du film**

**Figure II.9** : Le procédé de la méthode spin coater.

D'après ces mécanismes, un film liquide mince et uniforme a tendance à être formé pendant la rotation, dont l'épaisseur du film est régulée par la viscosité  $\eta$ , le temps de rotation  $t$ , la vitesse angulaire  $\omega$ , et la densité de la solution  $\rho$ .

Cette méthode présente l'avantage d'une grande facilité de mise en œuvre permettant d'obtenir un film de polymère uniforme sur un substrat. Elle permet aussi un accès rapide de la molécule empreinte aux sites de reconnaissance, ce qui représente un avantage majeur dans les détections pour des applications capteurs. Deux inconvénients peuvent être notés. Tout d'abord, la nécessité de promouvoir l'adhérence en modifiant chimiquement la surface. De plus, le solvant piégé dans le film de polymère peut nuire à sa performance [13].

### ➤ Protocole de dépôt:

Le dépôt de matériaux à empreinte moléculaire sous la forme de couche mince nécessite la mise au point et la validation d'un protocole de dépôt. Dans ce travail nous avons effectué un dépôt à la tournette (spin-coater) :

La tournette utilisée est un appareil de marque SÜSS Microtech (Institut IS2M Mulhouse, France), présenté en figure II.10.



Figure II.10 : Photographie de la tournette (spin-coater) de la marque SÜSS.

## II.4. Calcul du paramètre de solubilité des produits de départs :

Les paramètres de solubilité, ont été calculés par la méthode de FEDORS.

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}}$$

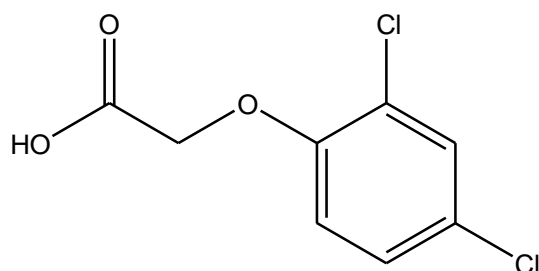
Où :

$\Delta e_i$  : est l'énergie de cohésion.

$\Delta v_i$  : est le volume du composé.

Les valeurs des contributions  $\Delta e_i$  et  $\Delta v_i$  des atomes et des groupements fonctionnels ont été reportées dans les tables ci- dessous :

**1. 2,4D :**



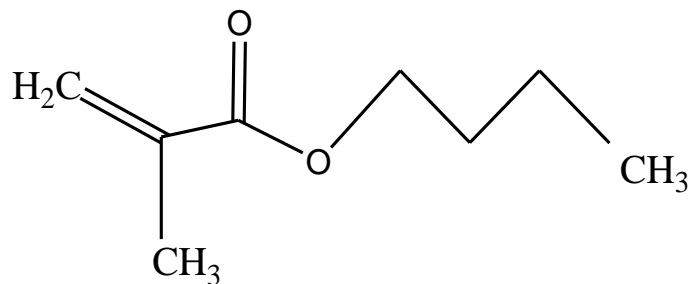
Acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4D)

**Tableau II.2** : Calcul du paramètre de solubilité de la cible 2,4D.

Nature du groupement	Nombre de groupement	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>2</sub> -	1	4940	16.1
Phényle	1	31.94	71.4
-O-	1	3350	3.8
-COOH	1	27.63	28.5
-Cl	2	11.55	24
<b>Somme</b>		8372.7	167.8

$$\delta (2,4D) = \sqrt{\frac{8372.7}{167.8}} = 7.063 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

**2. BMA :**



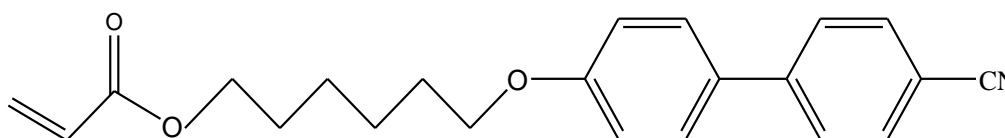
N-butyl methacrylate (n-BMA)

**Tableau II.3** : Calcul du paramètre de solubilité du monomère BMA.

Nature du groupement	Nombre de groupements	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>2</sub> -	3	4940	16.1
-CH <sub>3</sub>	2	4710	33.5
=CH <sub>2</sub> -	1	4310	28.5
-CO <sub>2</sub> -	1	18	18
<b>Somme</b>		28568	161.8

$$\delta (\text{BMA}) = \sqrt{\frac{28.568 \times 10^3}{161.8}} = 13.28 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

**3. A6OCB :**



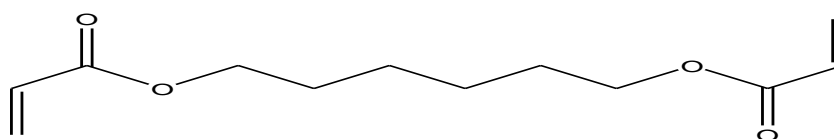
6-(4-cyanophényl-4'phénoxy) hexyl acrylate (A6OCB)

**Tableau II.4** : Calcul du paramètre de solubilité du monomère A6OCB.

Nature du groupement	Nombre de groupements	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>2</sub>	6	4940	16.1
-CO <sub>2</sub> -	1	18	18
=CH <sub>2</sub>	1	4310	28.5
=CH-	1	4310	13.5
Phényle	2	31.94	71.4
-CN	1	25.53	24
-O-	1	3350	3.8
<b>Somme</b>		41717.4	327.2

$$\delta (\text{A6OCB}) = \sqrt{\frac{41717.4}{327.2}} = 11.29 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

**4. HDDA:**



1,6-Hexanedioldiacrylate (HDDA)

**Tableau II.5** : Calcul du paramètre de solubilité d'agent réticulant HDDA.

Nature du groupement	Nombre de groupements	$\Delta e_i(\text{J/mol})$	$\Delta v_i(\text{cm}^3/\text{mol})$
=CH <sub>2</sub>	2	4310	28.5
=CH-	2	4310	13.5
-CO <sub>2</sub> -	2	18	18
-CH <sub>2</sub> -	6	4940	16.1
<b>Somme</b>		46916	152.2

$$\delta(\text{HDDA}) = \sqrt{\frac{46916}{156.2}} = 17.55 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$$

Les résultats ci-dessus représentent les valeurs des paramètres de solubilité des produits utilisés. Sachant que, plus les paramètres de solubilité sont proches, plus les réactifs sont miscibles.

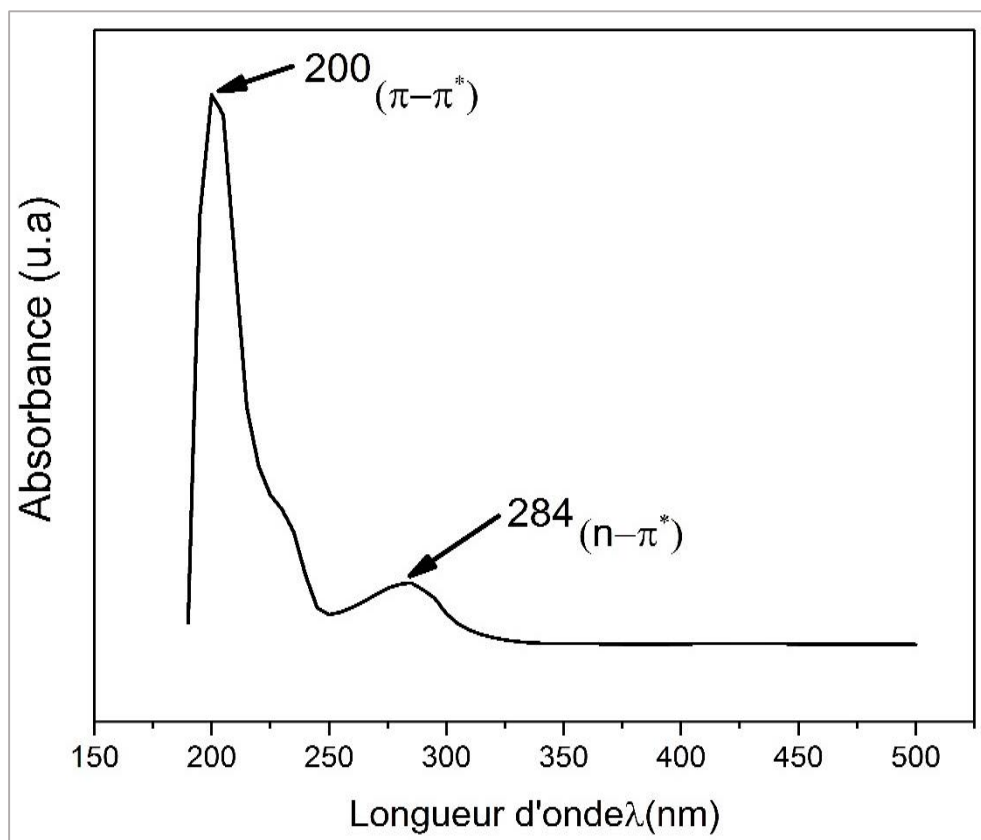
Nous remarquons alors que les paramètres de solubilité des réactifs ne sont pas assez proches, alors pour rassurer la solubilité du mélange on a ajouté un solvant qui est l'acétonitrile.

### II.5. Caractérisation des produits de départs :

#### II.5.1. Par la spectroscopie UV-Visible :

Les figures suivantes représentent les spectres UV-Visible des produits utilisés, avec les bandes caractéristiques de chaque produit. Les spectres sont obtenus pour des solutions diluées de chaque produit dans l'Acétonitrile.

✚ La cible 2,4-D :



**Figure II.11** : Spectre UV-Visible de la cible 2,4D.

La cible 2,4-D a une longueur d'onde maximale à 200 nm (visible).

La figure II.11 présente deux bandes d'absorption dont la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  (200 nm) issue de la double liaison est assez forte, avec la présence d'un cycle aromatique qui fait augmenter la longueur d'onde (effet bathochrome), et la transition  $n \rightarrow \pi^*$  (284 nm) ; c'est une transition interdite.

✚ Le monomère BMA :

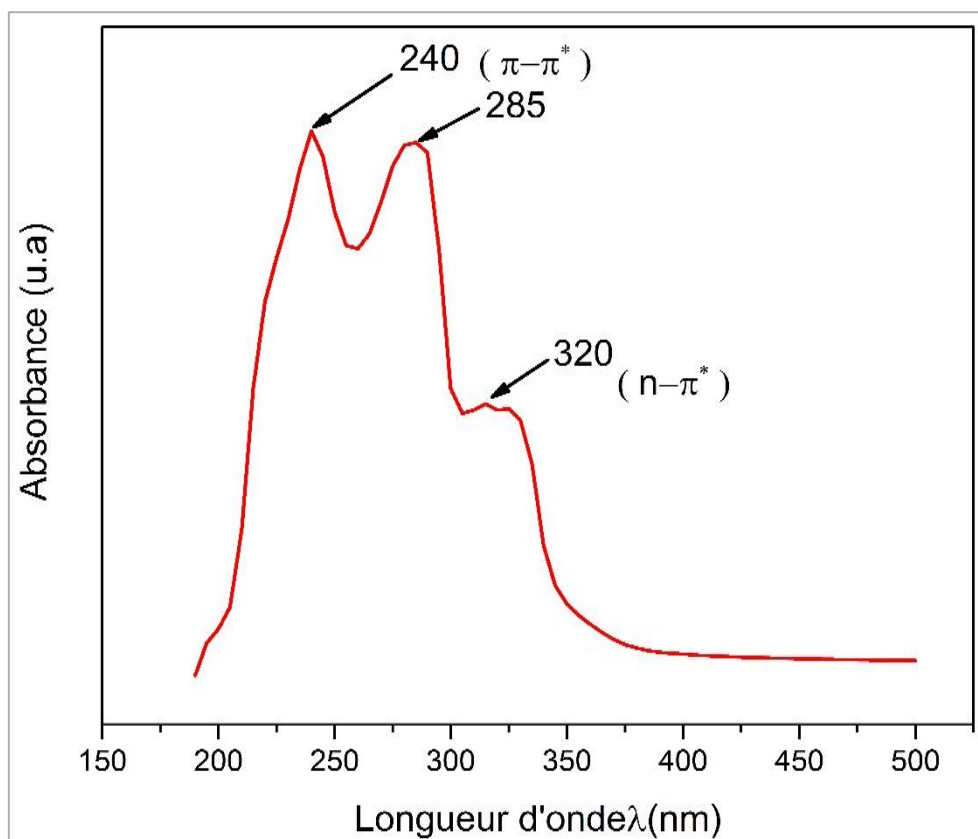
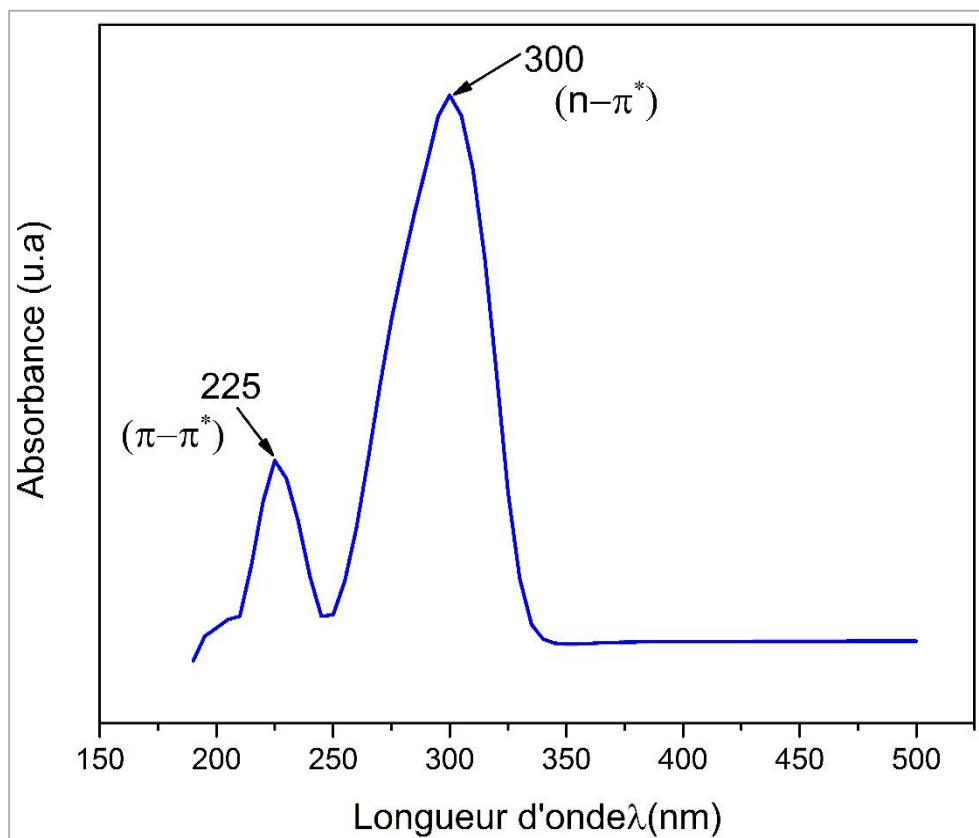


Figure II.12 : Spectre UV-Visible du monomère BMA.

La figure II.12 montre trois bandes d'absorption suite à deux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 240 et 285 nm correspondant aux doubles liaisons, et aussi la transition  $n \rightarrow \pi^*$  à 320 nm due à la présence de doublet non liant.

✚ Le monomère A6OCB :



**Figure II.13** : Spectre UV-Visible du monomère A6OCB.

La figure II.13 montre les transitions suivantes :

$\pi-\pi^*$  à 225 nm qui correspond à la double liaison C=C.

$n-\pi^*$  à 300 nm qui correspond au doublet libre (N, O).

**II.5.2. Par la spectroscopie IR :**

Les figures suivantes montrent les résultats de l'absorbance d'une molécule dans IR.

2,4-D :

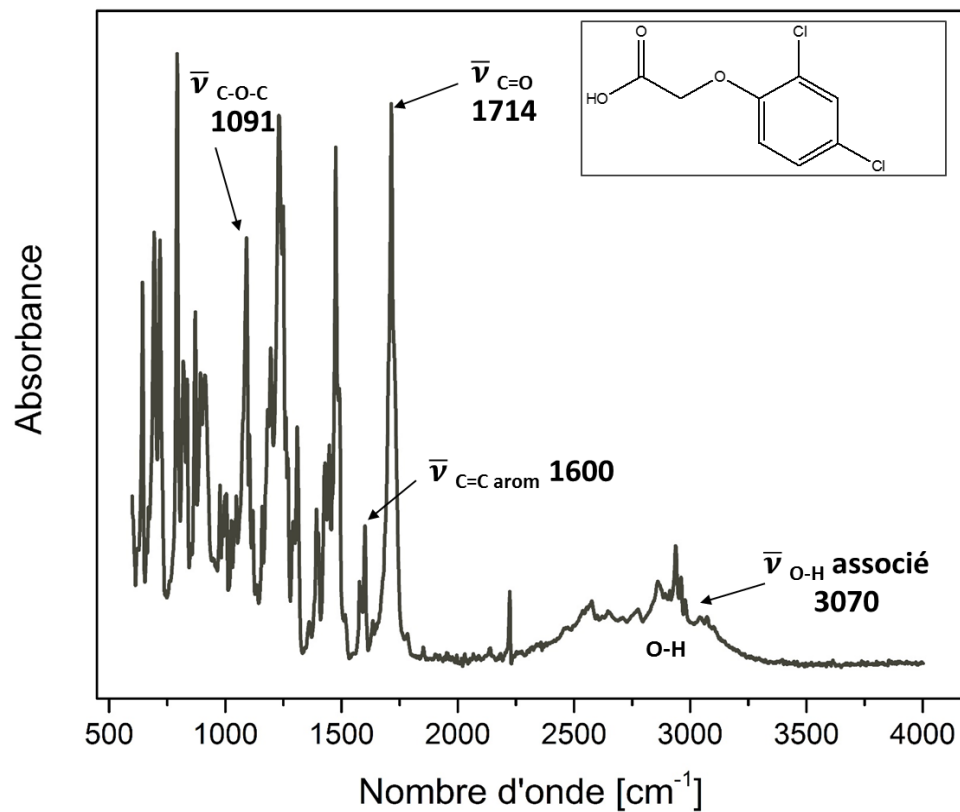


Figure II.14 : Spectre infrarouge de la cible 2,4D.

Tableau II. 6 : Les principales bandes d'absorption de 2,4-D.

Attributions	Fréquence $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
C=C aromatique	1600
C=O acide	1714
C-O-C ether	1091
O-H associé	3070

✚ BMA :

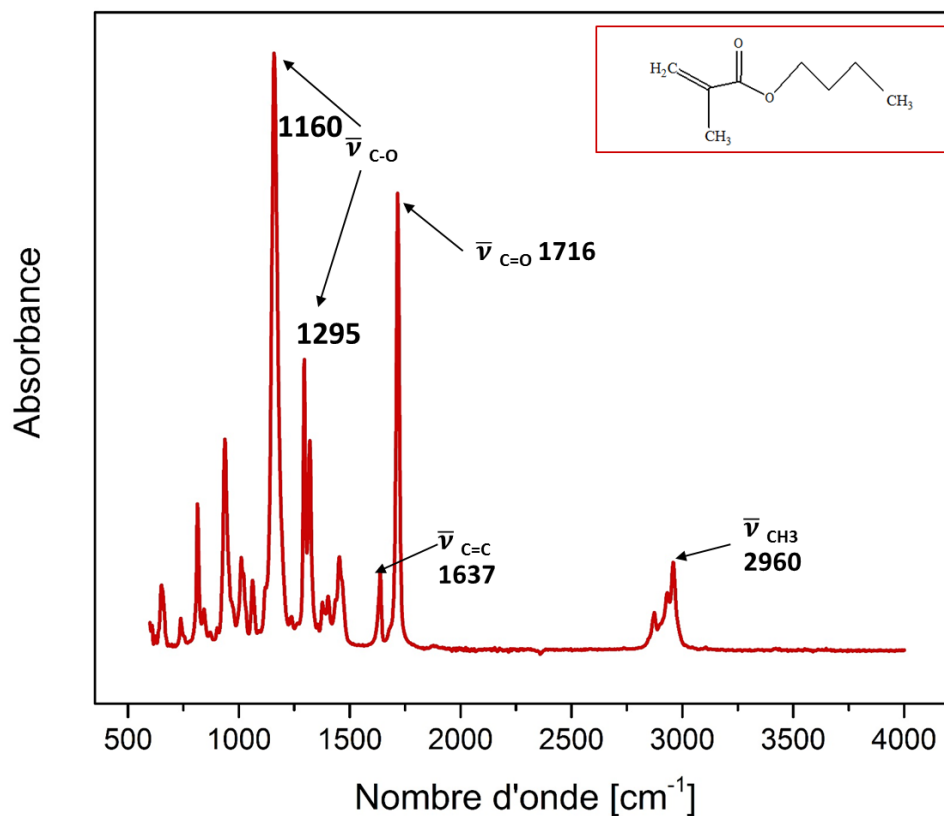


Figure II.15 : Spectre infrarouge du monomère BMA.

Tableau II. 7 : Les principales bandes d'absorption du BMA.

Attributions	Fréquence $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
C=C	1637
C=O ester	1716
C-O ester (2 bandes)	1295-1160
CH <sub>3</sub> déformation	2960

✚ A6OCB :

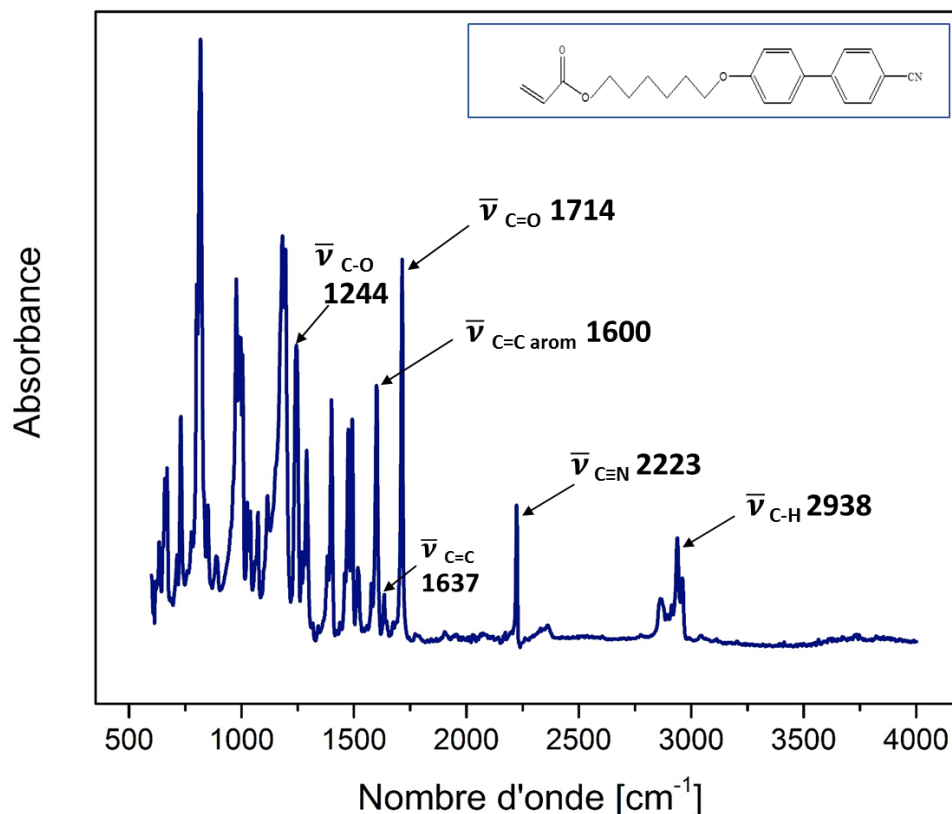


Figure II.16 : Spectre infrarouge du monomère A6OCB.

Tableau II. 8 : Les principales bandes d'absorption de l'A6OCB.

Attributions	Fréquence $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
C=C aromatique	1600
C=C	1637
C=O ester	1714
C-O ester	1244
C-H	2938
C≡N	2223

## II.6 Conclusion :

Les constituants menant à l'élaboration des polymères à empreintes moléculaires ainsi que les méthodes de caractérisation ont été déterminés dans ce chapitre. Les détails d'élaboration de caractérisation et la discussion des résultats font l'objet du chapitre suivant.

*Chapitre 3 :*  
*Expérimentation et*  
*discussion des résultats*

### III.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description détaillée des expériences réalisées pour l'élaboration et la caractérisation des réseaux polymères NIPs et MIPs et la discussion des résultats obtenus. Comme première étape nous avons commencé par l'étude des interactions entre la cible et les deux monomères BMA et A6OCB. Par la suite nous présentons la méthode d'élaboration et la composition des différents mélanges, passant par l'étude cinétique de la polymérisation pour les NIPs et les MIPs respectivement. Dans la dernière étape nous exposons les résultats obtenus pour l'extraction de la cible et les tests de reconnaissance effectués. Comme nous venons de signaler dans les deux chapitres précédents l'objectif de cette étude est d'évaluer la capacité des polymères à empreintes moléculaires à reconnaître le pesticide 2,4D en présence d'un monomère cristal liquide qui assure une réticulation physique. Les polymères vont être obtenus sous forme films minces en utilisant un spin coater pour le dépôt, et une lampe UV pour une polymérisation radicalaire.

### III.2. Etude des interactions Monomères fonctionnels/cible :

Pour développer un MIP avec un effet d'impression important, les composants du MIP doivent être soigneusement sélectionnés en termes de monomère fonctionnel, de solvant et de réticulant. Le choix initial des monomères fonctionnels peut être guidé par la chimie des interactions monomères/template. Ces interactions doivent être étudiées à l'aide d'une technique spectroscopique, par exemple la fluorimétrie et la spectrophotométrie UV-Visible.

Ces expériences peuvent révéler non seulement la présence des interactions, mais aussi leur force relative, par exemple, pour les monomères liés à la même cible, La stœchiométrie peut également être étudiée pour mieux comprendre les processus d'impression [88,90].

Dans ce travail nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie IR pour mettre en évidence les interactions BMA/2,4D et A6OCB/2,4D.

#### III.2.1. Etude des interactions par UV-Visible :

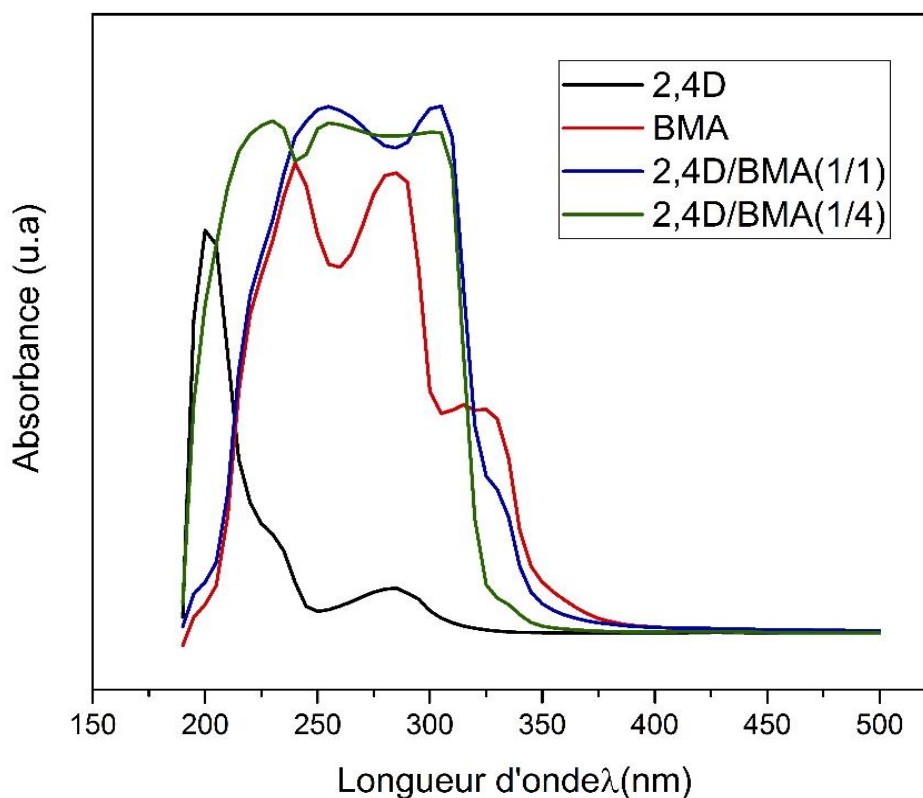
##### III.2.1.1. Interaction entre le 2,4D et le BMA :

La spectrophotométrie UV-Visible peut être appliquée non seulement pour étudier la liaison hydrogène, mais aussi d'autres types d'interactions, par exemple, coordination des métaux et interactions électrostatiques. Ainsi, cette technique peut jouer un rôle important dans l'étude d'un large éventail d'interactions utilisées pour la synthèse des MIP. L'interaction peut entraîner un changement de forme du pic, un déplacement du maximum du pic, et/ou une

augmentation ou une diminution de la valeur d'absorption maximale. La technique UV-Visible été choisie pour étudier les interactions du fait que le 2,4D possède un noyau aromatique présentant un fort pic d'absorption dans la région UV, qui peut être sensible à la présence d'interactions avec les monomères. De plus, cette technique est attrayante par sa simplicité, universalité, et la disponibilité des équipements.

La réponse spectrophotométrique de l'interaction de 2,4D avec le BMA a été étudiée en solution dans l'acétonitrile à 25°C dans l'intervalle 190-500 nm. Le mélange de 2,4D avec BMA a été préparé respectivement à des rapports molaires de 1/1, et 1/4 et une concentration de 0.5 mol/L. Les mélanges ont été agités vigoureusement pendant 24 heures à température ambiante, puis analysés par UV-Visible.

La figure III.1 représente les spectres UV-Visible de 2,4D et BMA seuls et les mélanges 2,4D/BMA pour les rapports 1/1, et 1/4.



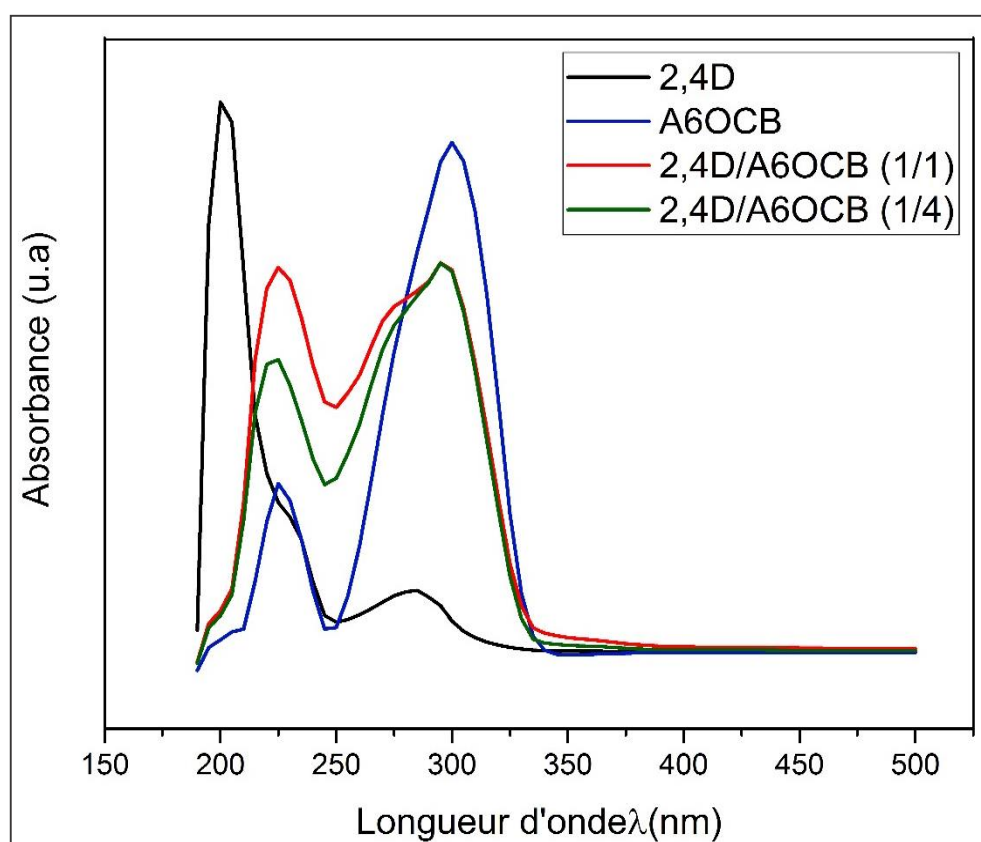
**Figure III.1** : Spectre UV-Visible du mélange (2,4D/BMA) dans l'acétonitrile.

Nous remarquons sur la figure III.1 que le 2,4D a un effet sur les bandes du BMA en matière de forme de pic, déplacement et la valeur d'absorbance maximale.

Une observation intéressante était que pour les deux rapports des bandes présentaient un effet hyperchrome (bande très intense  $\epsilon \uparrow$ ), avec un déplacement des bandes de 2,4D et de BMA vers des longueurs d'onde plus grandes (effet bathochrome). En se basant sur ces changements spectraux on peut suggérer que le 2,4-D et le BMA interagissent entre eux pour former une liaison hydrogène.

#### III.2.1.2. Interaction entre le 2,4D et l'A6OCB :

Nous avons suivi la même procédure pour étudier cette fois l'interaction entre le 2,4D et l'A6OCB. La figure III.2 représente les spectres UV-Visible de 2,4D et l'A6OCB seuls et leurs mélanges pour deux rapports molaires 1/1, et 1/4 respectivement.



**Figure III.2 :** Spectre UV-Visible du mélange (2,4D/A6OCB) dans l'acétonitrile.

Nous remarquons sur la figure III.2 que la présence de 2,4D a pour effet de diminuer l'intensité d'absorption (effet hypochrome). Cette diminution est probablement due à la présence des interactions de type liaison hydrogène entre le 2,4D et l'A6OCB.

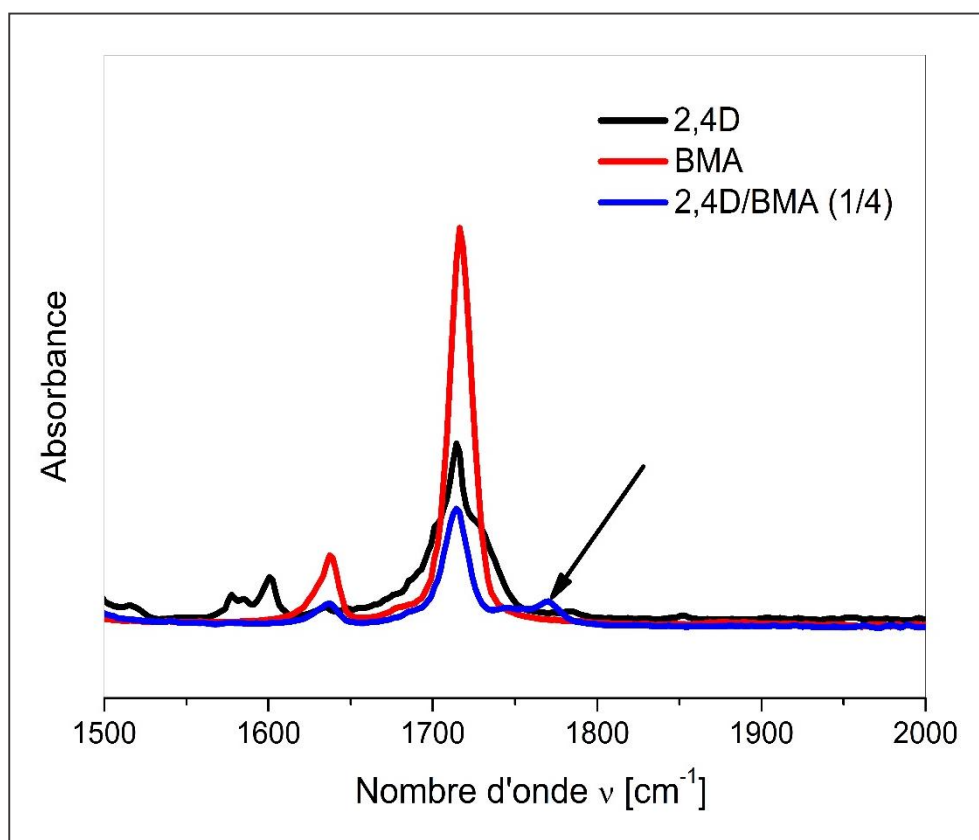
Pour confirmer cette constatation, les interactions ont été mises en évidence par la technique IR dans la section qui suit.

### III.2.2. Etude des interactions par IR :

La spectroscopie IR-TF a été utilisée afin de caractériser les interactions existantes entre le 2,4D et les deux monomères BMA et A6OCB dans l'acétonitrile. Les variations de la forme, du décalage de nombre d'onde et de l'intensité des bandes d'absorption de l'hôte ou de l'invité fournissent suffisamment d'informations sur l'existence d'interaction. Les études des interactions par IR-TF ont été réalisées pour le rapport molaire 2,4D/BMA (1/4) et 2,4D/A6OCB (1/4) respectivement. Les spectres IR-TF des mélanges ont été comparés au spectre IR-TF des produits seuls.

#### III.2.2.1 Interaction entre le 2,4D et le BMA :

La figure III.3 montre les spectres infrarouges obtenus respectivement pour les molécules de 2,4D, BMA et le mélange de 2,4D/BMA pour un rapport molaire de (1/4). La région spectrale observée est celle de la fonction acide carboxylique.



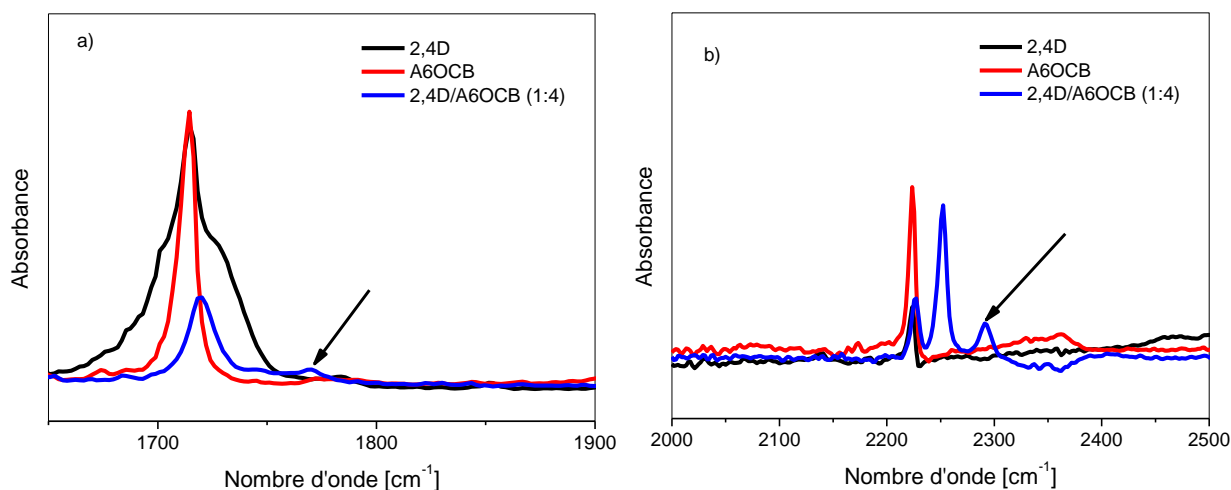
**Figure III.3 :** Zone spectrale 1500-2000  $\text{cm}^{-1}$  des Spectre IR du 2,4D, BMA seuls et du mélange 2,4D/BMA (1/4) dans l'acétonitrile.

Les spectres infrarouges de 2,4D et de BMA présentent une bande principale située à 1714  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la fonction C=O. sur le spectre IR-TF du complexe 2,4D/BMA, nous

observons qu'une nouvelle bande apparaît à  $1770\text{ cm}^{-1}$ , celle-ci est attribuée à l'interaction entre le 2,4D et le BMA par liaison hydrogène.

### III.2.2.2. Interaction entre le 2,4D et l'A6OCB :

La figure III.4.a et III.4.b montrent deux régions des bandes d'absorption des fonctions susceptibles de participer aux interactions. Le Monomère A6OCB possède deux bandes d'absorption caractéristiques: une bande intense à  $1714\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la fonction C=O et une bande à  $2223\text{ cm}^{-1}$  caractérisant la fonction C  $\equiv$  N. Le mélange 2,4D/A6OCB met en évidence un décalage de ces deux bandes vers des nombre d'ondes plus grandes, et l'apparition de deux nouvelles bandes à  $1770$  et  $2290\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Le 2,4D et l'A6OCB interagissent donc par le biais d'une liaison hydrogène, assuré par la présence de la fonction acide carboxylique de 2,4D et les deux fonctions C=O et C  $\equiv$  N d'A6OCB.



**Figure III.4 :** Zones spectrales des Spectre IR du 2,4D, A6OCB seuls et du mélange 2,4D/A6OCB (1/4) dans l'acétonitrile.

a)  $1650\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$ , b)  $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ .

### III.3. Préparation d'un film :

Des films NIPs et MIPs ont été élaborés en présence et en absence d'un monomère cristallin. Le solvant porogène choisi est l'acétonitrile. Pour mettre en évidence l'effet du CL nous avons diminué la concentration de réticulant dans les mélanges qui contiennent l'A6OCB. Les films polymères NIPs et MIPs en présence du CL ont été élaborés antérieurement par une lampe LC8 (365 nm,  $I_0=410\text{ mw/cm}^2$  (Institut des matériaux Mulhouse)).

### Chapitre 3 : Expérimentation et discussion des résultats

Le tableau ci-dessous représente la composition de différentes formulations étudiées.

**Tableau III.1:** Formulations photo-réactives pour la préparation des réseaux NIPs et MIPs.

Matériaux	Composés	Masse molaire (g/mol)	Le rapport molaire	V AcN (μl)
NIP1 (BMA/HDDA) (1/1)	BMA	142,2	1	100
	HDDA	226,27	1	
	Darocur	164,20	1%(n monomère+ n réticulant)	
NIP2 BMA/ A6OCB (80/20)	BMA	142.2	0.8	100
	A6OCB	349	0.2	
	HDDA	226.27	1	
	Darocur	164.20	1%(n monomère+ n réticulant)	
NIP3 BMA/ A6OCB (50/50)	BMA	142.2	0.5	482
	A6OCB	349	0.5	
	HDDA	226.27	1	
	Darocur	164.20	1%(n monomère+ n réticulant)	
NIP4 BMA/ A6OCB (20/80)	BMA	142.2	0.2	472
	A6OCB	349	0.8	
	HDDA	226.27	1	
	Darocur	164.20	1%(n monomère+ n réticulant)	
NIP5 (BMA/HDDA) (1/5)	BMA	142.2	1	100
	HDDA	226.27	5	
	Darocur	164.20	1%(n monomère+ n réticulant)	
MIP1 (1/4/4)	cible	220.04	1	100

MIP2(1/4/4)	cible	220.04	1	100
MIP3(1/4/4)	cible	220.04	1	482
MIP4(1/4/4)	cible	220.04	1	472
MIP5(1/4/20)	cible	220.04	1	100

Pour les mélanges MIPs, le nombre de moles de BMA/A6OCB et HDDA restent les mêmes que les mélanges NIPs. La pesée des réactifs a été réalisée à l'aide d'une balance de précision de 0.1 mg « PI-FA20048 ». Pour éviter le risque de dégradation du photo amorceur, le pilulier a été recouvert avec du papier aluminium. Les mélanges ont subi par la suite une agitation vigoureuse à l'aide d'un agitateur mécanique pendant 24 heures.

Dans le but d'obtenir des films minces de polymères avec des épaisseurs homogènes, nous avons effectué un dépôt à la tournette (spin-coater)

Les paramètres importants influant sur l'épaisseur et la qualité du dépôt sont les suivants :

- ✓ Le temps de rotation qui est paramétrable : après avoir réalisé des tests, nous avons utilisé un temps de 60 secondes pour tous les dépôts réalisés.
- ✓ La vitesse de rotation : Lors de nos essais, nous avons réalisé les dépôts à des vitesses de rotation comprises entre 1000 et 2000 rpm. La vitesse choisie est de 1000 rpm
- ✓ le volume de solution : ce paramètre influe sur la quantité de matière introduite et sur l'épaisseur du dépôt réalisé. Lors de notre étude, nous avons préalablement recouvert l'ensemble du substrat de la solution à déposer avant la mise en rotation. Les volumes utilisés sont de l'ordre de 120  $\mu\text{L}$  pour les dépôts sur lames de verre.

Une bonne maîtrise de ces paramètres conduit à l'obtention d'un dépôt d'épaisseur très homogène.

Par la suite un film PET a été mis sur les mélanges déposés pour les protéger contre l'inhibition de l'oxygène.

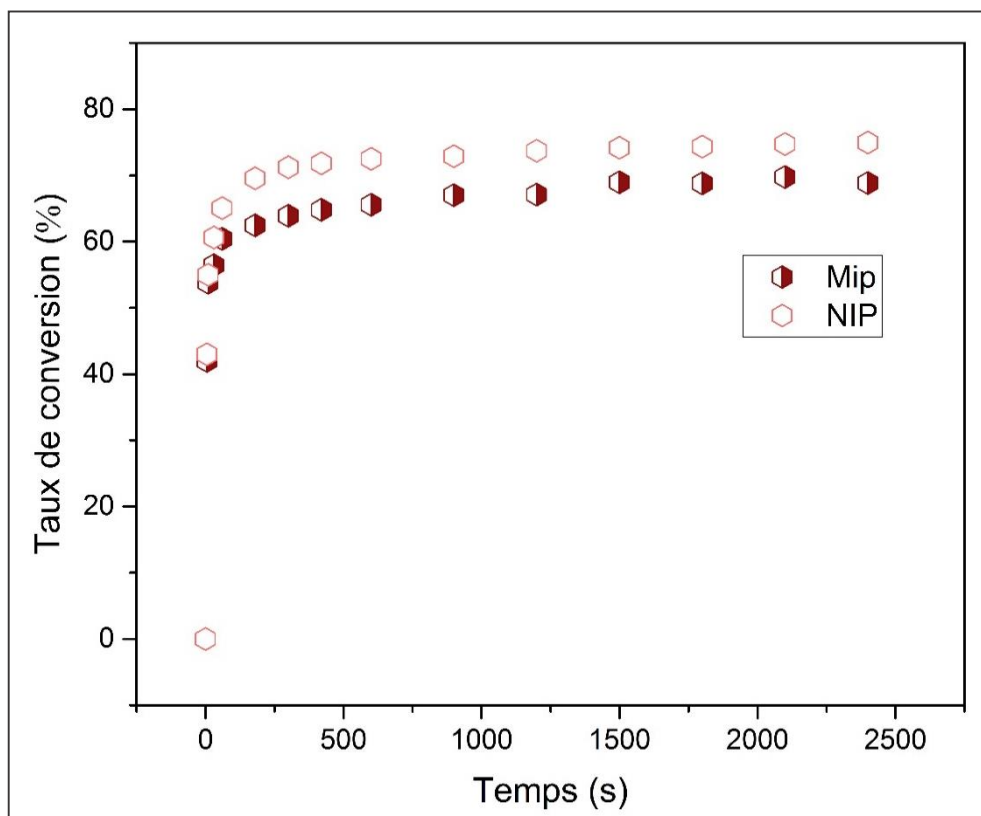
Les mélanges contenant une forte proportion en CL ont été chauffés avant la réalisation du dépôt. Par conséquent, les films obtenus ont une épaisseur de l'ordre de 20 micromètres.

#### III.4. Suivi cinétique de la polymérisation des mélanges NIPet MIP :

Pour estimer le temps de polymérisation, une étude cinétique a été effectuée par spectroscopie Infra-Rouge, avec une lampe UV classique ( $\lambda=365 \text{ nm}$ ,  $I_0= 1.5 \text{ mw/cm}^2$ ).

Pour l'étude cinétique nous avons suivi la disparition de la bande caractéristique de la fonction acrylique ( $1637\text{cm}^{-1}$ ) à différents temps de polymérisation. Pour cela une goutte du mélange NIP et/ou MIP a été déposée sur une cellule NaCl, une feuille de PET ( $13\mu\text{m}$ ) a été mise par la suite sur le mélange pour le protéger contre l'inhibition de l'oxygène. La distance entre la lampe et l'échantillon est de 5cm pendant toutes les manipulations.

Dans ce mémoire nous présentons les résultats obtenus pour le NIP5 et MIP5 irradiés par une lampe UV classique. La figure III.5 montre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps.



**Figure III.5** : Taux de conversion en fonction du temps des deux mélanges NIP5 et MIP5.

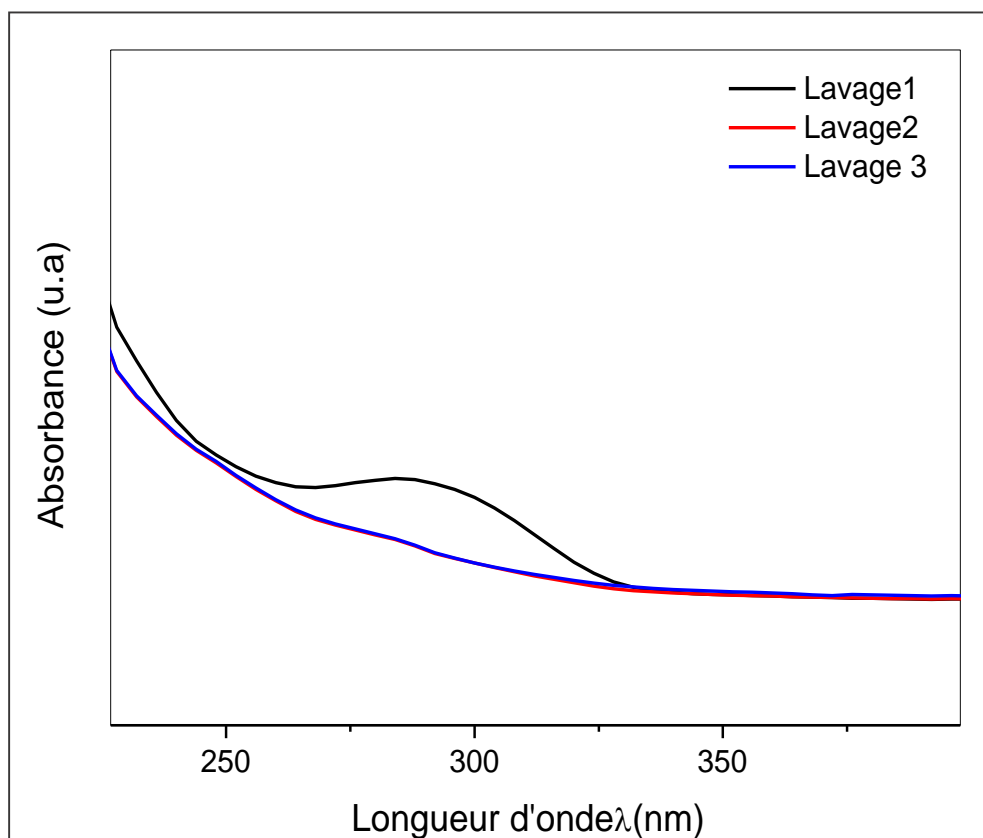
Nous remarquons que le taux de conversion augmente en fonction du temps, jusqu'à ce qu'il atteigne un plateau à partir de 3min. De plus, Le taux de conversion calculé pour le NIP5 est 74% et pour le MIP5 il est de 68%. Ce résultat est attribué à la présence du 2,4D dans le mélange de MIP, ce qui a pour effet de gêner le déroulement de la polymérisation.

Des dizaines de films polymères ont été élaborés dans le but de réaliser des tests de reconnaissance sur les films NIPs et MIPs, ces tests vont être réalisés par spectroscopie UV-Visible.

Après l'élaboration, les matériaux NIPs et MIPs ont subi plusieurs lavages afin d'éliminer la cible et les monomères et les oligomères qui ne sont pas « attachés » de façon covalente au réseau.

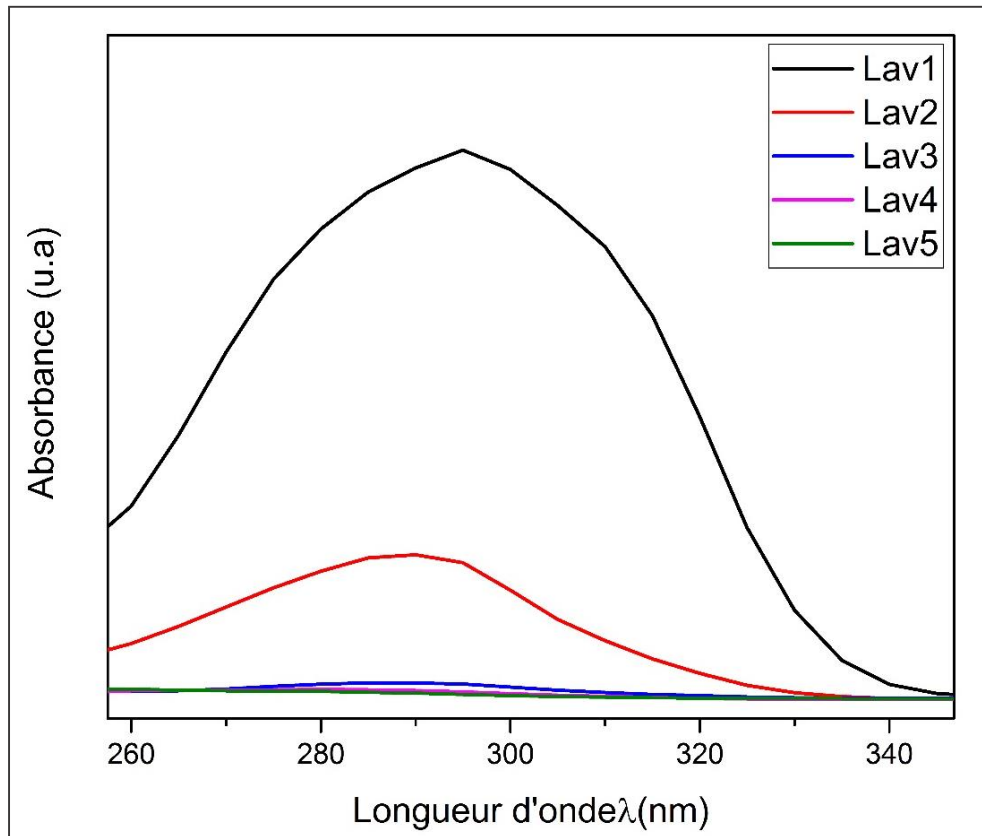
Le solvant de lavage est constitué de 90% d'acétonitrile (ACN) et 10% d'éthanol (EtOH). La solution de lavage est ensuite analysée par UV après chaque deux heures de contact avec le matériau MIP.

Pour le lavage des NIPs nous avons suivi l'évolution de la bande caractéristique du BMA à 284nm. La figure III.6 montre l'évolution de cette bande en fonction du nombre de lavage.



**Figure III.6:** Suivi de la disparition de la bande caractéristique de BMA après plusieurs lavages des films NIP5.

Pour les films MIP2 et comme le 2,4D a une bande caractéristique à 284nm, nous avons suivi la disparition de cette bande en fonction du nombre de lavage. La figure ci-dessous montre la disparition totale de cette bande après le cinquième lavage.



**Figure III.7 :** Suivi de la disparition de la bande caractéristique de la cible après plusieurs lavages des films MIP2.

Avant de passer à la réalisation des tests de reconnaissance nous avons caractérisé les films NIPs et MIPs par MOP et AFM. La section suivante sera consacrée à l'exposition des résultats de ces deux caractérisations.

### **III.5. Caractérisation des films MIPs / NIPs par MOP :**

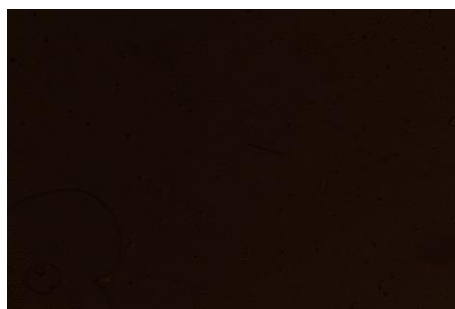
Pour mieux voir la distribution des parties mésogénique dans les réseaux NIPs et MIPs une étude morphologique a été effectuée par MOP avec polariseur et analyseur parallèle et croisé, un agrandissement x10 et une température ambiante. Les photographies présentées dans la figure III.8 montrent les textures observées pour les films NIPs et MIPs respectivement. La colonne de gauche de la figure III.8 représente des clichés qui ont été pris avec l'analyseur et le polariseur parallèle. La colonne de droite montre quant à elle les photos prises en croisant l'analyseur et le polariseur.

**Films Nip1/Mip1**

a)



b)



c)

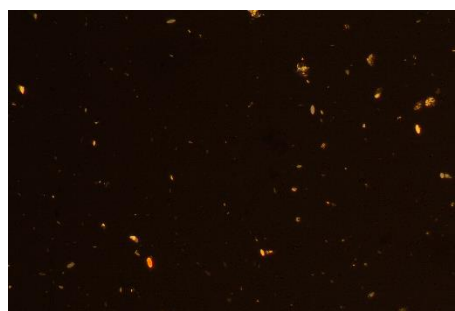
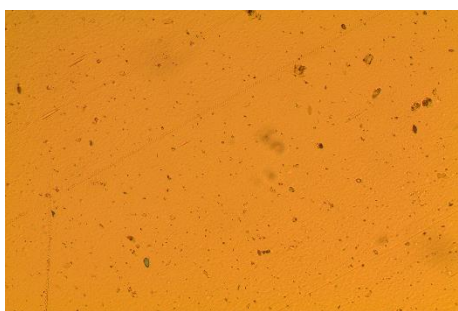


d)

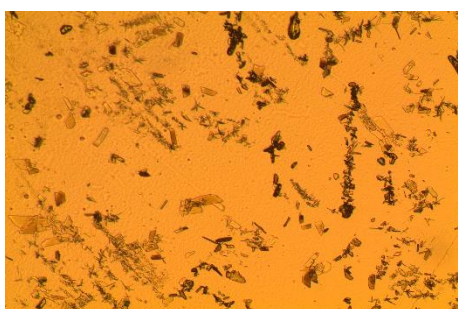


**Films Nip2/Mip2**

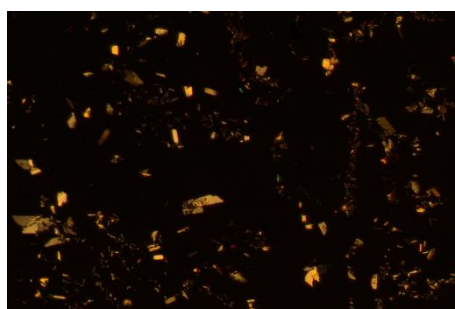
e)f)



g)

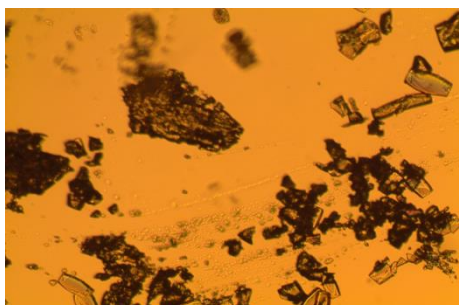


h)

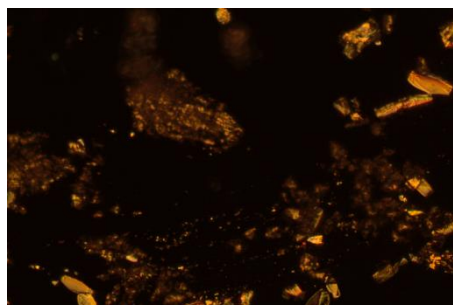


**Films Nip3/Mip3**

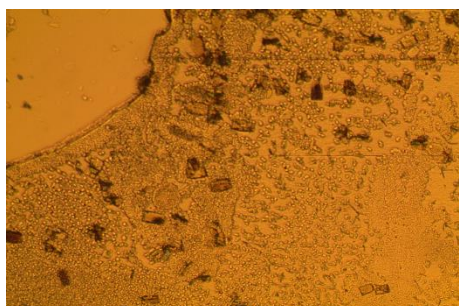
i)



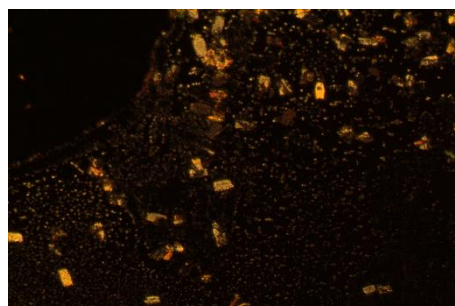
j)



k)



l)

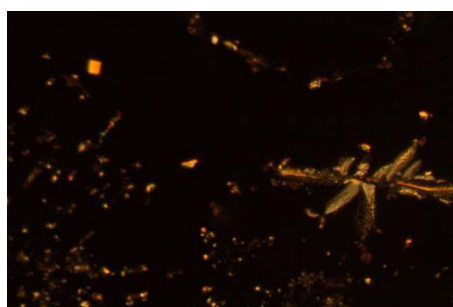


**Films Nip4/Mip4**

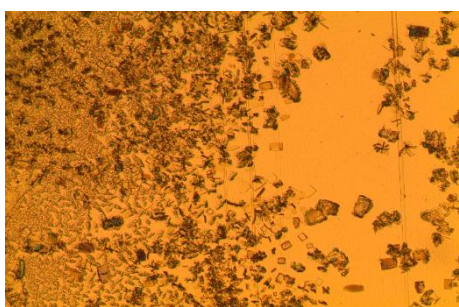
m)



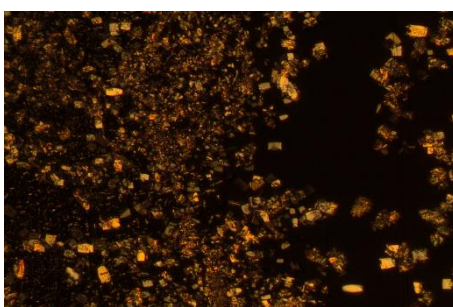
n)



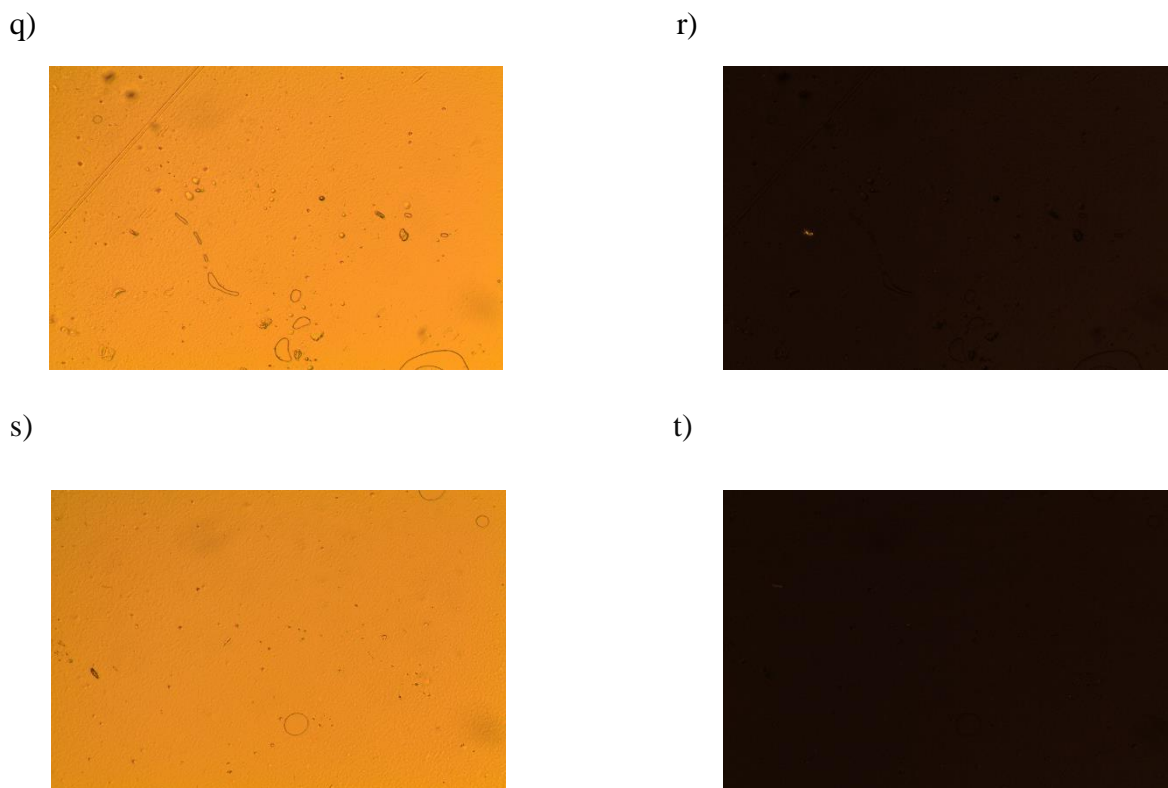
o)



p)



Films Nip5/Mip5



**Figure III.8:** Textures observées pour les réseaux NIPs et MIPs, (a,b) NIP1,(c,d) MIP1, (e,f) NIP2, (g,h) MIP2, (i,j) NIP3, (k,l) MIP3, (m,n) NIP4, (o,p) MIP4, (q,r) NIP5, (s,t) MIP5. La colonne de droite avec analyseur et polariseur parallèle, celle de gauche avec analyseur et polariseur croisé.

Au premier abord, on remarque que pour les systèmes obtenus en présence du CL les domaines mésogénique sont distingués aisément. En effet, on distingue une nette différence dans la dimension de ces domaines et leur distribution dans les réseaux polymères en fonction de la concentration d'A6OCB. Plus la quantité d'A6OCB augmente plus la taille des domaines croit. Une remarque est à faire aussi sur la distribution des domaines CLs est qu'elle est non homogène sur l'ensemble des réseaux car il s'agit d'un copolymère statistique.

### III.6. Test de reconnaissance :

Dans ce travail, l'évaluation de la capacité d'adsorption des films MIPs et NIPs est décrite et discutée sur la base d'expériences de « batch rebinding ».

Pour cela les MIPs/NIPs sont mis en contact avec une solution de 2,4D de concentration égale à 0,01 mg/ml pour les MIP5/NIP5 et 0.1 mg/ml pour MIP2/MIP4 sous agitation. Le rapport entre la masse du produit et le volume de la solution de reconnaissance était de 1mg/1mL. Le

### Chapitre 3 : Expérimentation et discussion des résultats

surnageant est analysé ensuite par UV. L'adsorption à 284 nm est maximale et constante après un temps de contact de 6 heures. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : Suivi de l'absorbance de la cible dans le surnageant.

Films	Absorbance	
	A t=0	Après t=6h
NIP 5	A=0.22	A <sub>1</sub> =0.96 A <sub>2</sub> =0.40 A <sub>3</sub> =0.74
MIP 5	A=0.22	A <sub>1</sub> =0.03 A <sub>2</sub> =0.11 A <sub>3</sub> =0.75
MIP 2	A=0.75	A=0.83
MIP 4	A=0.75	A=0.10

Nous remarquons que dans le cas du NIP5 l'absorbance A de la cible dans le surnageant augmente après 6h d'incubation, ceci peut être expliqué par deux choses soit l'évaporation du solvant qui conduit à l'augmentation de la concentration de 2,4D dans le surnageant, soit par le relargage des traces de monomère après gonflement du réseau polymère. Cependant cette augmentation n'a pas été remarquée dans les cas de MIP5. Cette diminution de l'absorbance est due à la recapture de 2,4D par les réseaux MIPs.

Par la suite et pour mettre en évidence l'effet du CL sur les propriétés de reconnaissance, nous avons fait des tests de reconnaissance pour les MIP2 et MIP4 contenant 20% et 80% du CL, respectivement. Nous avons constaté que pour le MIP2 l'absorbance a augmenté légèrement, ce qui peut être due à l'évaporation du solvant. Par contre dans le cas de MIP4, l'absorbance a diminué après 6h d'incubation. Cette diminution est expliquée par l'adsorption de 2,4D par les films MIP4. Enfin nous devons faire passer plusieurs échantillons pour vérifier la reproductibilité des résultats.

*Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

---

L'objectif de cette étude, était l'élaboration des polymères à empreintes moléculaires en absence et en présence du monomère cristal liquide. Le but était de mettre en évidence l'effet de l'ordre cristal liquide sur la reconnaissance de l'herbicide (2,4D).

Dans un premier temps, deux monomères fonctionnels (BMA et A6OCB) ont été examinés en tant que partenaire de 2.4D dans un complexe de pré-organisation d'empreinte moléculaire. La caractérisation des complexes (BMA/2,4D) et (A6OCB/2,4D) a été réalisée à l'aide de deux techniques usuelles à savoir la spectrophotométrie UV-Visible pour des rapports molaires (cible/monomère) (1/1) et (1/4) et la spectroscopie IR pour le rapport (1/4).

Nous avons mis en évidence une interaction de type liaison hydrogène entre le groupement acrylique du BMA et le groupement OH de 2.4D. De la même manière, nous avons constaté des changements spectraux pour le complexe A6OCB/2.4D concerne les deux bandes susceptibles d'interagir avec le groupement OH de 2.4D, à savoir le groupement acrylique et cyanure d'A6OCB.

La cinétique de polymérisation des mélanges NIPs et MIPs s'est réalisé par la spectroscopie IR, en suivant la disparition de la bande acrylique à  $1637\text{ cm}^{-1}$  à différents temps de polymérisation. Nous avons remarqué que le taux de conversion est de 68% pour MIPs5 et 74% pour NIPs5. Afin d'obtenir des films minces de polymères imprimés et non imprimés, nous avons effectué un dépôt à la tournette (spin coater).

Ensuite, dans le but d'extraire le maximum de la cible, plusieurs lavages des films MIPs et NIPs sont faites par un mélange de solvants (ACN/EtOH). Pour le lavage de NIP5, nous avons suivi l'évolution de la bande caractéristique du BMA à 284 nm en fonction du nombre de lavage. Pour l'extraction de la cible, toujours l'analyse du surnageant s'est fait par UV où nous observons la diminution de la bande à 284nm après plusieurs lavage.

Avant de réaliser les tests de reconnaissances, nous avons caractérisé les films MIPs et NIPs par MOP et AFM. Nous avons remarqué que la distribution et la taille des domaines cristaux liquides change en changeant le pourcentage en cristal liquide. En comparant la topographie des films MIPs et NIPs nous avons constaté que les films MIPs montrent des surfaces rigoureuses et une porosité remarquable.

Enfin, nous avons réalisé des tests de reconnaissance pour les systèmes NIP5/MIP5, et MIP2/MIP4. Nous avons remarqué une diminution de la bande caractéristique de 2.4D dans le surnageant dans le cas de MIP5 et MIP4, cette diminution est attribuée à l'adsorption de 2.4D après 6h d'incubation.

### Perspectives

Comme perspective, nous prévoyons réaliser d'autres tests de reconnaissance pour les films obtenus en présence de cristal liquide, pour vérifier la reproductibilité des résultats.

Elaborer des polymères sous forme de microsphères, parce qu'ils ont une surface plus spécifique.

Enfin, faire une analyse quantitative approfondie pour avoir une isotherme d'adsorption et déterminer la limite de détection des matériaux obtenus.

## Référence :

- [1] Yang, W., Jiao, F., Zhou, L., Chen, X., & Jiang, X. (2013). Molecularly imprinted polymers coated on multi-walled carbon nanotubes through a simple indirect method for the determination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in environmental water. *Applied surface science*, 284, 692-699.
- [2] Ye, X., Wong, L. Y., Zhou, X., & Calafat, A. M. (2014). Urinary concentrations of 2, 4-dichlorophenol and 2, 5-dichlorophenol in the US population (National Health and Nutrition Examination Survey, 2003–2010): trends and predictors. *Environmental health perspectives*, 122(4), 351-355.
- [3] Hua, M. Z., Feng, S., Wang, S., & Lu, X. (2018). Rapid detection and quantification of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in milk using molecularly imprinted polymers–surface-enhanced Raman spectroscopy. *Food chemistry*, 258, 254-259.
- [4] Wang, X., Yu, J., Wu, X., Fu, J., et al. (2016). A molecular imprinting-based turn-on ratiometric fluorescence sensor for highly selective and sensitive detection of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D). *Biosensors and Bioelectronics*, 81, 438-444.
- [5] Behbahani, M., Najafi, F., Bagheri, S., Bojdi, M. K., Hassanlou, P. G., & Bagheri, A. (2014). Coupling of solvent-based de-emulsification dispersive liquid–liquid microextraction with high performance liquid chromatography for simultaneous simple and rapid trace monitoring of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid. *Environmental monitoring and assessment*, 186(4), 2609-2618.
- [6] Rezazadeh, M., Yamini, Y., Seidi, S., Tahmasebi, E., & Rezaei, F. (2014). Electromembrane surrounded solid phase microextraction followed by injection port derivatization and gas chromatography–flame ionization detector analysis for determination of acidic herbicides in plant tissue. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(14), 3134-3142.
- [7] Pichon, V., Delaunay, N., & Combès, A. (2019). Sample preparation using molecularly imprinted polymers. *Analytical Chemistry*, 92(1), 16-33.
- [8] Zhou, T., Ding, L., Che, G., Jiang, W., & Sang, L. (2019). Recent advances and trends of molecularly imprinted polymers for specific recognition in aqueous matrix: Preparation and application in sample pretreatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 114, 11-28.
- [9] Piletsky, S., Canfarotta, F., Poma, A., Bossi, A. M., & Piletsky, S. (2020). Molecularly imprinted polymers for cell recognition. *Trends in biotechnology*, 38(4), 368-387.

- [10] Neves, M. I., Wechsler, M. E., Gomes, M. E., Reis, R. L., et al. (2017). Molecularly imprinted intelligent scaffolds for tissue engineering applications. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 23(1), 27-43.
- [11] Kajisa, T., & Sakata, T. (2018). Molecularly Imprinted Artificial Biointerface for an Enzyme-Free Glucose Transistor. *ACS applied materials & interfaces*, 10(41), 34983-34990.
- [12] Komiyama, M., Mori, T., & Ariga, K. (2018). Molecular imprinting: materials nanoarchitectonics with molecular information. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 91(7), 1075-1111.
- [13] BelBruno, J. J., Richter, A., & Gibson, U. J. (2008). Amazing pores: processing, morphology and functional states of molecularly imprinted polymers as sensor materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 483(1), 179-190.
- [14] Zhang, C., Zhang, J., Huang, Y. P., & Liu, Z. S. (2015). Macromolecular crowding-assisted fabrication of liquid-crystalline imprinted polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(10), 2923-2931.
- [15] Xu, E., Campanella, O. H., Ye, X., Jin, Z., et al. (2020). Advances in conversion of natural biopolymers: A reactive extrusion (REX)–enzyme-combined strategy for starch/protein-based food processing. *Trends in Food Science & Technology*.
- [16] Polyakov, M. V., & Khim, Z. (1931). Adsorption properties of silica gel and its structure. *Zhur Fiz Khim*, 2, 799-805.
- [17] Dickey, F. H. (1949). The preparation of specific adsorbents. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 35(5), 227.
- [18] Chen, W., Ma, Y., Pan, J., Meng, Z., Pan, G., et al. (2015). Molecularly imprinted polymers with stimuli-responsive affinity: Progress and perspectives. *Polymers*, 7(9), 1689-1715.
- [19] Wang, X., Ding, B., & Li, B. (2013). Biomimetic electrospun nanofibrous structures for tissue engineering. *Materials today*, 16(6), 229-241.
- [20] Udomsap, D., Branger, C., Culioli, G., Dollet, P., & Brisset, H. (2014). A versatile electrochemical sensing receptor based on a molecularly imprinted polymer. *Chemical Communications*, 50(56), 7488-7491.
- [21] Cyll, K., Ersvær, E., Vlatkovic, L., Pradhan, M., Kildal, W., et al. (2017). Tumour heterogeneity poses a significant challenge to cancer biomarker research. *British journal of cancer*, 117(3), 367-375.

- [22] John, H., Worek, F., & Thiermann, H. (2008). LC-MS-based procedures for monitoring of toxic organophosphorus compounds and verification of pesticide and nerve agent poisoning. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 391(1), 97-116.
- [23] Ngirwa, C. C., & Dida, M. A. (2018). An ICT Based Solution for Pesticides Authenticity Verification: A Case of Tanzania.
- [24] Burns, C. J., & Swaen, G. M. (2012). Review of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) biomonitoring and epidemiology. *Critical reviews in toxicology*, 42(9), 768-786.
- [25] Song, Y. (2014). Insight into the mode of action of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) as an herbicide. *Journal of integrative plant biology*, 56(2), 106-113.
- [26] Li, Z. F., Dong, J. X., Vasylieva, N., Cui, Y. L. (2020). Highly specific nanobody against herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid for monitoring of its contamination in environmental water. *Science of The Total Environment*, 141950.
- [27] Wu, JM., Ee, KH., Lee, HK. (2005) Automated dynamic liquid– liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenoxy acid herbicides in environmental waters. *J Chromatogr A* 1082:121–127.
- [28] Cutillas, V., Galera, M. M., Rajski, Ł., & Fernández-Alba, A. R. (2018). Evaluation of supercritical fluid chromatography coupled to tandem mass spectrometry for pesticide residues in food. *Journal of Chromatography A*, 1545, 67-74.
- [29] Valimaña-Traverso, J., Morante-Zarcelero, S., Pérez-Quintanilla, D., García, M. Á., Sierra, I., & Marina, M. L. (2018). Cationic amine-bridged periodic mesoporous organosilica materials for off-line solid-phase extraction of phenoxy acid herbicides from water samples prior to their simultaneous enantiomeric determination by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 1566, 146-157.
- [30] Tankiewicz, M., & Biziuk, M. (2018). Fast, sensitive and reliable multi-residue method for routine determination of 34 pesticides from various chemical groups in water samples by using dispersive liquid–liquid microextraction coupled with gas chromatography–mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 410(5), 1533-1550.
- [31] Ton, X. A., Tse Sum Bui, B., Resmini, M., Bonomi, P., et al. (2013). A Versatile Fiber-Optic Fluorescence Sensor Based on Molecularly Imprinted Microstructures Polymerized in Situ. *Angewandte Chemie*, 125(32), 8475-8479.
- [32] Fiorenza, R., Di Mauro, A., Cantarella, M., Iaria, C., Scalisi., et al (2020). Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 379, 122309.

- [33] Gao, D., Zhang, Z., Wu, M., Xie, C., Guan, G., & Wang, D. (2007). A surface functional monomer-directing strategy for highly dense imprinting of TNT at surface of silica nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 129(25), 7859-7866.
- [34] Chen, L., Wang, X., Lu, W., Wu, X., & Li, J. (2016). Molecular imprinting: perspectives and applications. *Chemical Society Reviews*, 45(8), 2137-2211.
- [35] Wulff, G. (1995). Molecular imprinting in cross-linked materials with the aid of molecular templates—a way towards artificial antibodies. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(17), 1812-1832.
- [36] Whitcombe, M. J., Kirsch, N., & Nicholls, I. A. (2014). Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years 2004–2011. *Journal of Molecular Recognition*, 27(6), 297-401.
- [37] Wackerlig, J., & Lieberzeit, P. A. (2015). Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing—Synthesis, characterisation and application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207, 144-157.
- [38] Badhulika, S., & Mulchandani, A. (2015). Molecular imprinted polymer functionalized carbon nanotube sensors for detection of saccharides. *Applied Physics Letters*, 107(9), 093107.
- [39] Zaidi, S. A. (2020). Molecular imprinting: A useful approach for drug delivery. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 72-77.
- [40] Gallego-Gallegos, M., Muñoz-Olivas, R., Camara, C., Mancheño, M. J., & Sierra, M. A. (2006). Synthesis of a pH dependent covalent imprinted polymer able to recognize organotin species. *Analyst*, 131(1), 98-105.
- [41] Tang, Y., Lan, J., Gao, X., Liu, X., Zhang, D., Wei, L., ... & Li, J. (2016). Determination of clenbuterol in pork and potable water samples by molecularly imprinted polymer through the use of covalent imprinting method. *Food chemistry*, 190, 952-959.
- [42] Naseri, M., Mohammadniaei, M., Sun, Y., & Ashley, J. (2020). The Use of Aptamers and Molecularly Imprinted Polymers in Biosensors for Environmental Monitoring: A Tale of Two Receptors. *Chemosensors*, 8(2), 32.
- [43] Wulff, G. (1993). The role of binding-site interactions in the molecular imprinting of polymers. *Trends in biotechnology*, 11(3), 85-87.
- [44] Ziadi, H. (2011). Essai d'amélioration du taux de rétention de la tétracycline dans un polymère à empreinte moléculaire formé de co-polymères fonctionnalisés de l'acide lactique.
- [45] Sellergren, B., & Allender, C. J. (2005). Molecularly imprinted polymers: A bridge to advanced drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*, 57(12), 1733-1741.

- [46] Piletska, E. V., Guerreiro, A. R., Whitcombe, M. J., & Piletsky, S. A. (2009). Influence of the polymerization conditions on the performance of molecularly imprinted polymers. *Macromolecules*, 42(14), 4921-4928.
- [47] Ekomo, V. M., Branger, C., Bikanga, R., Florea, A. M., Istamboulie, G., Calas-Blanchard, C., et al. (2018). Detection of Bisphenol A in aqueous medium by screen printed carbon electrodes incorporating electrochemical molecularly imprinted polymers. *Biosensors and Bioelectronics*, 112, 156-161.
- [48] Motaharian, A., Hosseini, M. R. M., & Naseri, K. (2019). Determination of psychotropic drug chlorpromazine using screen printed carbon electrodes modified with novel MIP-MWCNTs nano-composite prepared by suspension polymerization method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 288, 356-362.
- [49] Włoch, M., & Datta, J. (2019). Synthesis and polymerisation techniques of molecularly imprinted polymers. In *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier. 86,17-40.
- [50] Farooq, S., Nie, J., Cheng, Y., Yan, Z., Li, J., Bacha, S. A. S., ... & Zhang, H. (2018). Molecularly imprinted polymers' application in pesticide residue detection. *Analyst*, 143(17), 3971-3989.
- [51] Mayes, A. G., & Whitcombe, M. J. (2005). Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers. *Advanced drug delivery reviews*, 57(12), 1742-1778.
- [52] Li, S., Cao, S., Whitcombe, M. J., & Piletsky, S. A. (2014). Size matters: Challenges in imprinting macromolecules. *Progress in Polymer Science*, 39(1), 145-163.
- [53] Adumitrăchioaie, A., Tertiş, M., Cernat, A., Săndulescu, R., & Cristea, C. (2018). Electrochemical methods based on molecularly imprinted polymers for drug detection. A review. *Int. J. Electrochem. Sci*, 13, 2556-2576.
- [54] Viveiros, R., Rebocho, S., & Casimiro, T. (2018). Green strategies for molecularly imprinted polymer development. *Polymers*, 10(3), 306.
- [55] Nagy-Szakolczai, A., Sváb-Kovács, A., Krezinger, A., Tóth, B., et al. (2020). The molecular imprinting effect of propranolol and dibenzylamine as model templates: Binding strength and selectivity. *Analytica Chimica Acta*, 1125, 258-266.
- [56] Waffo, A. F. T., Yesildag, C., Caserta, G., Katz, S., Zebger, I., et al. (2018). Fully electrochemical MIP sensor for artemisinin. *Sensors and actuators B: Chemical*, 275, 163-173.

- [57] Qi, P., Wang, J., Jin, J., Su, F., & Chen, J. (2010). 2, 4-Dimethylphenol imprinted polymers as a solid-phase extraction sorbent for class-selective extraction of phenolic compounds from environmental water. *Talanta*, 81(4-5), 1630-1635.
- [58] Sharma, G., & Kandasubramanian, B. (2020). Molecularly imprinted polymers for selective recognition and extraction of heavy metal ions and toxic dyes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(2), 396-418.
- [59] Sarpong, K. A., Xu, W., Huang, W., & Yang, W. (2019). The Development of Molecularly Imprinted Polymers in the Clean-Up of Water Pollutants: A Review. *American Journal of Analytical Chemistry*, 10(5), 202-226.
- [60] Scorrano, S., Mergola, L., Del Sole, R., & Vasapollo, G. (2011). Synthesis of molecularly imprinted polymers for amino acid derivates by using different functional monomers. *International journal of molecular sciences*, 12(3), 1735-1743.
- [61] He, Q., Liang, J. J., Chen, L. X., Chen, S. L., Zheng, H. L., Liu, H. X., & Zhang, H. J. (2020). Removal of the environmental pollutant carbamazepine using molecular imprinted adsorbents: Molecular simulation, adsorption properties, and mechanisms. *Water Research*, 168, 115164.
- [62] Muhammad, T., Nur, Z., Piletska, E. V., Yimit, O., & Piletsky, S. A. (2012). Rational design of molecularly imprinted polymer: the choice of cross-linker. *Analyst*, 137(11), 2623-2628.
- [63] Mansour, F. R., Waheed, S., Paull, B., & Maya, F. (2020). Porogens and porogen selection in the preparation of porous polymer monoliths. *Journal of Separation Science*, 43(1), 56-69.
- [64] Lamaoui, A., Lahcen, A. A., García-Guzmán, J. J., Palacios-Santander, J. M., Cubillana-Aguilera, L., & Amine, A. (2019). Study of solvent effect on the synthesis of magnetic molecularly imprinted polymers based on ultrasound probe: Application for sulfonamide detection. *Ultrasonics sonochemistry*, 58, 104670.
- [65] Turiel, E., & Martín-Esteban, A. (2019). Molecularly imprinted polymers-based microextraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 118, 574-586.
- [66] Holthoff, E. L., Stratis-Cullum, D. N., & Hankus, M. E. (2011). A nanosensor for TNT detection based on molecularly imprinted polymers and surface enhanced Raman scattering. *Sensors*, 11(3), 2700-2714.
- [67] Nawaz, T., Ahmad, M., Yu, J., Wang, S., & Wei, T. (2020). The biomimetic detection of progesterone by novel bifunctional group monomer based molecularly imprinted polymers prepared in UV light. *New Journal of Chemistry*, 44(17), 6992-7000.

- [68] Jégourel, D., Delépée, R., Breton, F., Rolland, A., Vidal, R., & Agrofoglio, L. A. (2008). Molecularly imprinted polymer of 5-methyluridine for solid-phase extraction of pyrimidine nucleoside cancer markers in urine. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 16(19), 8932-8939.
- [69] Yang, Q., Li, J., Wang, X., Peng, H., Xiong, H., & Chen, L. (2018). Strategies of molecular imprinting-based fluorescence sensors for chemical and biological analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 112, 54-71.
- [70] Volkert, A. A., & Haes, A. J. (2014). Advancements in nanosensors using plastic antibodies. *Analyst*, 139(1), 21-31.
- [71] Kutner, W., & Sharma, P. S. (Eds.). (2018). *Molecularly imprinted polymers for analytical chemistry applications (Vol. 28)*. Royal Society of Chemistry.
- [72] Liang, C., Peng, H., Nie, L., & Yao, S. (2000). Bulk acoustic wave sensor for herbicide assay based on molecularly imprinted polymer. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 367(6), 551-555.
- [73] Collings, P. J., & Goodby, J. W. (2019). *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*. Crc Press.
- [74] P. F Nicoletta, D. Cupelli, G. De Filpo, G. Chidichimo., (2003) *Liquid Crystals*. 30,1171-1174
- [75] Wang, Q., Liu, L., & Xu, L. (2018). Coupling free energy and surface anchoring mechanism in gold nanorod–nematic liquid crystal dispersions. *RSC advances*, 8(8), 4104-4111.
- [76] Kato, T., Uchida, J., Ichikawa, T., & Soberats, B. (2018). Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals. *Polymer Journal*, 50(1), 149-166.
- [77] Marty, J. D., Mauzac, M., & Lavabre, D. (2005). High capacity molecular imprinted mesomorphous networks usable as antibody mimics. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 437(1), 63-1307.
- [78] Binet, C., Ferrère, S., Lattes, A., Laurent, E., Marty, J. D., et al. (2007). Benefit of liquid crystal moieties in the MIP technique. *Analytica chimica acta*, 591(1), 1-6.
- [79] Sender, C., Dantras, E., Dantras-Laffont, L., Lacoste, M. H., Dandurand, et al (2007). Dynamic mechanical properties of a biomimetic hydroxyapatite/polyamide 6, 9 nanocomposite. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 83(2), 628-635.

- [80] Liu, X. C., & Mosbach, K. (1998). Catalysis of benzisoxazole isomerization by molecularly imprinted polymers. *Macromolecular rapid communications*, 19(12), 671-674.
- [81] Weyland, M., Ferrere, S., Lattes, A., Mingotaud, A. F., & Mauzac, M. (2008). Artificial enzymes based on imprinted liquid-crystalline materials. *Liquid Crystals*, 35, 2008, 219–231.
- [82] Haupt, K., Linares, A. V., Bompart, M., & Bui, B. T. S. (2011). Molecularly imprinted polymers. In *Molecular imprinting* (pp. 1-28). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [83] Biffis, A., Dvorakova, G., & Falcimaigne-Cordin, A. (2010). Physical forms of MIPs. In *Molecular Imprinting* (pp. 29-82). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [84] Sales, T. A., & Ramalho, T. C. (2020). Computational design of synthetic receptors for drug detection: interaction between molecularly imprinted polymers and MDMA (3, 4-methylenedioxymethamphetamine). *Theoretical Chemistry Accounts*, 139(2), 31.
- [85] Delgado, A., Guerra, Y., Padrón-Hernández, E., & Peña-García, R. (2018). Combining the sol gel method and spin coating to obtain YIG films with low FMR linewidth on silicon (100) substrate. *Materials Research Express*, 5(2), 026419.
- [86] Graves, J. S., Smith, M. D., & Robertson, S. A. (2013). U.S. Patent No. 8,428,762. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [87] Bornside, D. E., Macosko, C. W., & Scriven, L. E. (1987). modeling of spin coating. *Journal of imaging technology*, 13(4), 122-130.
- [88] Wang, G. S., Cao, Q. E., Ding, Z. T., Wang, Y. G., & Yang, M. H. (2007). Preparation and Characteristics of Esculin-Imprinted Polymers. *Helvetica chimica acta*, 90(6), 1179-1189.
- [89] Wang, G., Cao, Q., Zhu, X., Yang, X., Yang, M., & Ding, Z. (2009). Molecular imprinted solid-phase extraction of huperzine A from *Huperzia Serrata*. *Journal of applied polymer science*, 113(5), 3049-3058.
- [90] Sergeeva, T. A., Gorbach, L. A., Slinchenko, O. A., Goncharova, L. A., Piletska, O. V., et al. (2010). Towards development of colorimetric test-systems for phenols detection based on computationally-designed molecularly imprinted polymer membranes. *Materials Science and Engineering: C*, 30(3), 431-436.

## Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des polymères à empreintes moléculaires en présence d'un monomère cristal liquide et l'évaluation de ces matériaux à reconnaître l'herbicide 2,4D.

Les polymères à empreinte moléculaire (MIP) ont été préparés en présence des deux monomères fonctionnels, le n-butylméthacrylate (BMA) et le 6-(4-cyanophényl-4'phénoxy) hexyl acrylate (A6OCB), le 1, 6 hexanedioldiacrylate (HDDA) comme agent réticulant et le Darocur comme photo-initiateur. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D) a été utilisé comme molécule imprimée pour le processus d'impression qui est basé sur la méthode de polymérisation radicalaire avec une approche non covalente. La présence d'une interaction de type liaison hydrogène entre les monomères et la cible a été mis en évidence par les technique UV-Visible et IR-TF qui montrent des changements spectrales dans le cas des mélanges. Les matériaux imprimés(MIP) et non imprimé (NIP) ont été caractérisé par le Microscope optique à lumière polarisée (MOP) et par le Microscope à Force Atomique (AFM). L'extraction de la cible et sa reconnaissance sont suivi par la spectroscopie UV. La caractérisation faite par MOP et AFM révèle que le pourcentage du cristal liquide influe sur la distribution et la taille des domaines cristaux liquides, et que les films MIP montrent une porosité remarquable. Les films MIPs ont montré une capacité à reconnaître le 2,4D.

**Mots clés** : polymère à empreinte moléculaire, cristal liquide, la cible, la reconnaissance, porosité, liaison hydrogène.

## Abstract:

This work concerns the elaboration and characterization of molecularly imprinted polymers in the presence of a liquid crystal monomer and the evaluation of these materials to recognize the 2,4D herbicide.

Molecular Imprinted Polymers (MIP) were prepared in the presence of two functional monomers, n-butylmethacrylate (BMA) and 6-(4-cyanophenyl-4'phenoxy) hexyl acrylate (A6OCB), with 1,6 hexanedioldiacrylate (HDDA) as crosslinking agent and Darocur as photoinitiator. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was used as a template molecule for the printing process which is based on the radical polymerization method with a non-covalent approach. The presence of a hydrogen bond between the monomers and the target has been demonstrated by UV-Visible and FTIR techniques which show spectral changes in the case of the mixtures. Imprinted materials (MIPs) and Non-imprinted materials (NIPs) were characterized by Polarized Optical Microscope (POM) and Atomic Force Microscope (AFM). The extraction of the target and its recognition are followed by UV spectroscopy. Characterization by POM and AFM reveals that the percentage of liquid crystal influences the distribution and size of liquid crystal domains, and that MIP films show remarkable porosity. MIP films have shown an ability to recognize 2,4D.

**Keywords** : Molecularly Imprinted Polymer, liquid crystal, target, recognition, porosity, hydrogen bond.

## ملخص

هذا العمل مكرس لإعداد وتطوير المبلورات الكيميائية ذات طابع جزيئي، في وجود مونومر الكريستال السائل وفي تقييم هذه المواد بالتعرف على مبيدات الأعشاب 2,4 D

تم تحضير ال MIP بوجود نوعين من المونومر الوظيفي (BMA، A6OCB)، (HDDA) كعامل تشابك، و كمبادر ضوئي ال (Darocur). تم استخدام حمض (2,4 D) كجزيء مطبوع من اجل عملية الطباعة التي تعتمد على طريقة البلمرة الجذرية مع نهج غير تساهمي. تم ابراز وجود تفاعل من نوع رابطة الهيدروجين بين المونومرات والقالب، من خلال تقنيات الاشعة فوق البنفسجية المرئية UV-Visible و IR-TF التي تظهر تغيرات طيفية في حالة الخلانط. لقد تم وصف المواد المطبوعة MIP والغير المطبوعة NIP، بواسطة المجهر الضوئي الايوني المستقطب (MOP)، ومجهر القوة الذرية (AFM). يتم استخراج القالب او النموذج والتعرف عليه باستخدام التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية. تكشف الدراسة التي تمت بواسطة MOP و AFM، ان النسبة المئوية للمركبات من نوع كريستال سائل تؤثر على توزيع و حجم مجالات الكريستال السائل، وان رقائق ال MIP تظهر مسامية ملحوظة. اظهرت شرائح ال MIP قدرتها على التعرف على 2,4 D.

**الكلمات المفتاحية:** بوليمر البصمة الجزيئية، الكريستال السائل، القالب، التعرف، المسامية الرابطة الهيدروجينية.