

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار ثليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT



كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
قسم علوم المادة
Département Des Sciences De La Matière

Mémoire de MASTER

Domaine : Sciences de la matière
Filière : Chimie
Option : Chimie organique appliquée

Par:
OULAD SAID Souad

THEME

*Synthèse de Polymère à Empreinte Moléculaire à
base d'Aniline*

Soutenu publiquement devant le jury composé de:

Mr. SAIDAT Boubakeur	M.C.A	Président
Mr . KORIBAA Bakhti	M.A.A	Examineur
Mme. NOUREDDINE Asmaa	M.A.A	Examinatrice
Mme. BOUZIANE Amel	M.A.A	Encadreur
Mr. SAIDAT Boubakeur	M.C.A	Co-Encadreur

Année Universitaire 2015/2016

REMERCIEMENTS

Avant de présenter ce travail, nous tenons à remercier toutes celles et ceux qui ont contribué de près ou de loin à cette réalisation.

Nous remercions le Dieu le tout puissant qui nous a porté la chance pour la réalisation de ce modeste travail.

Ce travail de recherche a été réalisé à l'université Amar Telidji Laghouat au sein du laboratoire «physico-chimie des matériaux».


J'adresse mes remerciements à Monsieur B. SAIDAT, professeur à l'université Amar Telidji de Laghouat qui par ses nombreuses qualités, m'a formée à la recherche.

Mes remerciements s'adressent à madame BOUZIANE Amel pour l'encadrement dans les bonnes conditions, ainsi que le suivi pendant ma période de recherche.

Je la remercie également de m'avoir accueillie et pour m'avoir accordée toutes les facilités pour la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury monsieur KORIBAA Bakhti et madame NOURDDINE Asmaa pour l'honneur qu'ils nous font en examinant notre travail.

Nos remerciements sont adressés également :

 *A toutes l'équipe de laboratoire de la recherche.*

Enfin, nous témoignons nos profondes gratitude envers toutes et tous ceux qui nous ont été d'un soutien exemplaire dans les moments les plus difficiles.

Dédicace :

Je remercie Dieu tout puissant de m' avoir donné la force et le courage de finir ce modeste travail, qui est le fruit de mes années de quête et de savoir.

Un travail que je dédie aux deux êtres les plus chers pour moi : mes parents, qui sont la source de la lumière qui m' éclairait depuis ma naissance et à qui j' exprime ma sincère et éternelle gratitude pour leur attention, l' éducation et les principes qu' ils m' ont inculquée ainsi que pour leur soutien.

Un spéciale dédicace à mon marie et ma fille « Rahaf »

A toute ma famille mes sœurs et mes frères.

Et ma belle-famille, belle-mère et beau-père, et belle filles

A Madame « BOUZIANE Amel »

Sans oublier toutes les personnes qui me sont et qui me seront toujours chères.

A tous mes amis qui m' ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce travail.

OULAD SAÏD Souad

Chapitre I

Schéma I.1 -Schéma de l’empreinte moléculaire.....	02
---	----

Chapitre II

Figure II.1 -la polyaniline	06
--	----

Figure II.2 -Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline.....	07
--	----

Schéma I- 1 -Mécanisme de polymérisation d’aniline	08
---	----

Schéma I- 2 -Polymérisation d’aniline et formaldéhyde.....	09
---	----

Chapitre III

Schéma III-1 -synthèses de la poly (aniline formaldéhyde) AFC.....	12
---	----

Schéma III-2 -Synthèse de NIP	13
--	----

Schéma III-3 -Synthèse de polymère imprimé avec template vitamine C (MIP _{T1}).....	14
--	----

Schéma III-4 -Synthèse de polymère imprimé avec template aspirine (MIP _{T2}).....	15
--	----



Chapitre I

Tableau.I.1 -Caractéristiques des principaux solvants utilisés dans la synthèse des MIP... 03

Chapitre III

Tableau.III.1- Résultats expérimentaux de la poly (aniline formaldéhyde) 12

Tableau.III.2-Résultats expérimentaux de NIP..... 13

Tableau.III.3- Résultats expérimentaux de MIP_{T1}..... 14

Tableau.III.4-Résultats expérimentaux de MIP_{T2}..... 15

Tableau.III.5-Résultats expérimentaux de MIP_{-T1}..... 16



Abréviations

PANI : Polyaniline

AFC : poly (aniline formaldéhyde)

NIP : Polymère Non empreinte moléculaire

MIP : Polymère à empreinte moléculaire

APS : persulfate d'ammonium

MIP_{T1} : Polymère à empreinte moléculaire avec template (vitamine C)

MIP-T₁ : Polymère à empreinte moléculaire sans template (vitamine C)

MIP_{T2} : Polymère à empreinte moléculaire avec template (aspirine)

MIP-T₂ : Polymère à empreinte moléculaire sans template (aspirine)

h : heure

°C : degré celsius

IR : infrarouge

UV : Spectrophotométrie Ultra-violet



SOMMAIRE

Introduction générale	01
 <u>Chapitre I:</u> Rappels sur Les polymères à empreintes moléculaires	
I-1-Principe général des empreintes moléculaires	02
I-2-Les réactifs intervenant dans la synthèse thèse des MIP	02
I-2-1-Molécule empreinte	02
I-2-2-Solvant	02
I-2-3-Monomer	03
I-2-4 -Agent réticulant	03
I-2-5-Initiateur de polymerization	03
I-3-Les caractérisations des MIP	04
I-4-Les applications des MIP	04
Références bibliographiques.....	05
 <u>Chapitre II :</u> Synthèse de poly (anilines)	
II-1-Généralités sur les Polyanilines	06
II-1-1-Synthèse des Polyanilines	07
II-1-2-Dopage de polyaniline	07
II-1-3-Mécanisme de polymérisation d'aniline	08
II-2-Synthèse de poly (aniline formaldéhyde) AFC	09
Références bibliographiques.....	10
 <u>Chapitre III :</u> Synthèse des polymères à empreintes moléculaires	
III-1-Appareillage	11
III-1-1 Spectroscopie IR	11
III-1-2 Spectroscopie UV	11
III-2- Préparation des produits de départ	12

III-2-1 synthèses de la poly (aniline formaldéhyde) AFC.....	12
III-2-2 Résultats et discussions.....	12
III-3- Synthèse de Polymère non empreinte moléculaire (NIP) et Polymère à empreinte moléculaire(MIP).....	13
III-3-1-1 Synthèse de NIP.....	13
III-3-1-2 Résultats et discussions.....	13
III-3-2-1 Synthèse de polymère imprimé avec template vitamine C (MIP _{T1})	14
III-3-2-2 Résultats et discussions.....	14
III-3-3-1 Synthèse de polymère imprimé avec template aspirine(MIP _{T2})	15
III-3-3-2 Résultats et discussions.....	15
III-4-1 Teste d'adsorption de MIP _{T1}	16
Références bibliographiques.....	17
Conclusion Générale	18
Annexe	19

Introduction Générale

Introduction général

La reconnaissance des systèmes biologiques, grâce à des matériaux qui possèdent des cavités spécifiques en forme, en fonctionnalité et en taille. Dans le cas des capteurs, ces matériaux doivent être stables et utilisables dans divers environnements : aqueux ou organiques. La technique est basée sur la polymérisation et la réticulation de monomères fonctionnels autour d'une molécule spécifique, la molécule empreinte.

Compte tenu de l'enjeu important pour les laboratoires pharmaceutiques, la course vers la recherche de nouveaux matériaux à empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur chimique.

L'objectif et l'originalité de notre travail par rapport à la littérature, c'est de synthétiser des polymères à empreinte moléculaire comme un capteur dans le cadre de la recherche de nouvelles approches thérapeutiques.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Dans **le premier chapitre**, nous présentons un aperçu de la littérature sur les polymères à empreintes moléculaires.

Le second chapitre est consacré à la synthèse des poly (anilines) précurseurs des polymères à empreinte moléculaire .

Le troisième chapitre, décrit la réalisation proprement dite des matériaux c'est-à-dire la synthèse de polymère imprimé, sa réticulation en présence de molécule template et l'extraction de cette dernière.

Enfin, la conclusion générale de ce travail.

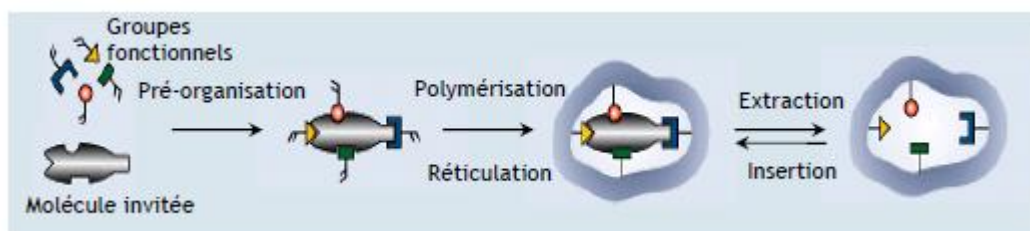
L'annexe comprend les représentations graphiques des résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

I-1-Principe général des empreintes moléculaires :

La technique de l'empreinte moléculaire vise à reproduire de manière synthétique le phénomène de reconnaissance moléculaire existant dans les systèmes biologiques. Elle permet d'obtenir des matériaux synthétiques possédant des cavités spécifiques en taille, forme et fonctionnalité d'une molécule spécifique.

La molécule dont on veut réaliser l'empreinte est désignée par le terme de molécule empreinte, molécule invitée, ou template. Le principe de la technique consiste à pré-organiser la molécule cible et une entité fonctionnelle polymérisable. Ensuite, le polymère est synthétisé autour de la molécule cible par polymérisation et réticulation afin d'obtenir un matériau polymère tridimensionnel. Après élimination de la molécule empreinte, une cavité tridimensionnelle spécifique est obtenue (**Schéma I-1**). Le matériau permet ensuite de réaliser une reconnaissance spécifique de la molécule empreinte ^[1-2].



(Schéma I- 1) : Schéma de l'empreinte moléculaire

I-2-les réactifs intervenant dans la synthèse des MIP :**I-2-1- Molécule empreinte :**

Le choix de la molécule tamplate répond à divers critères : fonctionnalité, disponibilité, et application visée ^[3].

I-2-2- Solvant :

Son rôle est primordial dans la formation d'interactions. Les solvants de faible constante diélectrique sont favorables à l'existence d'interactions ioniques ou dipôle/dipôle. Leurs caractères donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène jouent un rôle dans l'existence de ce type d'interactions entre deux espèces. Le (**Tableau I.1**) récapitule les caractéristiques des solvants usuels en synthèse de MIP.

Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux solvants utilisés dans la synthèse des MIP.

Solvant	Constante diélectrique	Formation de liaisons hydrogène
<i>Toluène</i>	2.4	P
<i>Dichlorométhane</i>	8.9	P
<i>Chloroforme</i>	4.8	P
<i>Acétonitrile</i>	37.5	P
<i>Méthanol</i>	32.7	F
<i>Eau</i>	80.0	F

Remarque :

P : réfère à un pauvre caractère accepteur et donneur de liaison H.

F : réfère à un fort caractère accepteur et donneur de liaison H.

Les solvants les plus utilisés pour les MIP ; a base de liaisons hydrogène sont le toluène, le chloroforme et l'acétonitrile. Le toluène permet en outre l'obtention de MIP capables d'extraire des composés hydrosolubles en milieu aqueux ^[4].

I-2-3- Monomère :

Cette polymérisation est applicable à une large gamme de monomères capable de Polymériser par voie radicalaire ^[5].

I-2-4-Agent réticulant :

L'agent réticulant a comme rôle d'assurer la stabilité mécanique du polymère .La sélection d'un agent réticulant porte non seulement sur un critère de stabilité du matériau final mais aussi sur celui d'interactions possibles entre la molécule empreinte et le polymère.

I-2-5- Initiateur de polymérisation :

L'initiation radicalaire est la méthode d'initiation la plus fréquemment utilisée pour réaliser des empreintes moléculaires. Plusieurs types d'initiateurs sont employés comme amorceurs mais ils doivent faire l'objet d'une sélection principalement en fonction de leur solubilité dans le milieu et de leur réactivité par rapport au monomère fonctionnel.

L'AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile) et l'ABVD(2,2'-azobis-2,4diméthylvaléronitrile) sont le plus couramment utilisés pour les réactions en milieu aqueux, et les persulfates d'ammonium ou de potassium sont utilisés du fait de leur solubilité dans l'eau. ^[6].

I-3- Les caractérisations des MIP :

La caractérisation du MIP consiste à mettre en évidence la formation des empreintes et à évaluer leur nombre et leur affinité pour la molécule template. Ces résultats sont complétés par une étude de la morphologie du matériau (taille, forme des particules, porosité et surface spécifique).

Les clichés obtenus par microscopie (optique ou électronique à balayage) permettent de mesurer le diamètre moyen des particules à la surface de MIP. On peut ainsi comparer la morphologie des particules de MIP selon la nature du solvant et selon le protocole de synthèse ^[7].

I-4- Les applications des MIP :

Les polymères à empreintes moléculaires trouvent de nombreuses applications dans différents domaines de la chimie et la biologie. Ils sont utilisés dans les systèmes biologiques comme des enzymes et des substrats. Ils sont utilisés dans les récents progrès en domaines de tests immunologiques comme des capteurs. Ils sont utilisés dans la synthèse organique comme des catalyseurs. ^[8]

Références bibliographiques

- [1] G. Wulff, *Angewandte Chemie International Edition* 1995, 37, 1812.
- [2] G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler, A. Sarhan, *die Makromolekulare Chemie* 1977, 178, 2799.
- [3] V. Pichon, *Journal of Chromatography A* 2007, 1152, 41.
- [4] X. Zhu, Q. Su, J. Cai, J. Yang, Y. Gao, *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 101, 4468.
- [5] K. Matyjaszewski, J. S. Wang, WO 9630421, U.S. Patent 5, 763, 548, (1998).
- [6] Ac. Uk. Chem. .qmul. archive Masse molaire calculée d'après Atomic weights of the elements (2007)
- [7] G.P. Gonzalez, P.F. Henando, J.S. Durand Alegria. *Anal.Chim.Acta* 557 (2006) 179.
- [8] A. Mayes, L.I. Andersson ,K .Mosbach, *Anal.Biochem.*,222(1994),p.483-488.

CHAPITRE II

II-1-Généralités sur les poly anilines :

Les premiers travaux sur la polyaniline (Pani) de RUNGE datent des années 1830^[1].

Quelques années plus tard, FRITSCHÉ a entrepris les premières tentatives d'analyse de ces produits appelés aussi « noir d'aniline ».

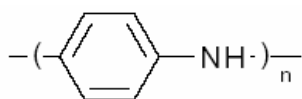
En 1856, WILLIAM Henry Perkin découvre la mauvéine par oxydation de l'aniline en présence de toluidine qui devient ainsi le premier colorant industriel breveté et fait de la Pani le premier polymère conducteur commercialisé, même si, à l'époque, elle n'était pas connue pour ses propriétés de conduction.

En 1910, les travaux de GREEN et al.^[2] déterminent la terminologie actuelle de la Pani et de ses différents états d'oxydation.

Mais l'élan sur les études de la Pani a été donné par la découverte en 1974 de la synthèse du polyacétylène et de son dopage en 1977. En effet, après ces découvertes, l'ensemble des polymères conducteurs dont la Pani, grâce à leurs nombreuses applications potentielles, font l'objet de nombreuses recherches.

Depuis 1985^[3] et les travaux de MAC Diarmid et AL., la Pani est apparue comme un matériau prometteur grâce à ses propriétés spécifiques. En effet, en comparaison avec les autres polymères conducteurs, elle apparaît comme un matériau stable vis-à-vis de l'environnement extérieur^[4] tout en ayant une conductivité élevée et contrôlable^[5].

La polyaniline est constituée d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote (**figure II- 1**).



(figure II- 1) : la polyaniline

Au cours du développement de la Pani, l'intérêt porté à ce polymère a vu plusieurs étapes :

- Un intérêt initial dû à ses propriétés spécifiques et ses applications potentielles importantes.
- Un déclin d'intérêt dû à ses faibles propriétés mécaniques (matériau infusible et insoluble)
- Un regain d'intérêt grâce à la découverte de nouveaux procédés de synthèse

amenant les propriétés mécaniques nécessaires au polymère pour sa mise en œuvre.

II -1-1- Synthèse de polyaniline :

La polyaniline est généralement préparée par oxydation directe de l'aniline au contact d'oxydants chimiques appropriés. Le plus souvent, la polyaniline est obtenue sous forme de poudre infusible et insoluble ce qui est très peu commode à utiliser.

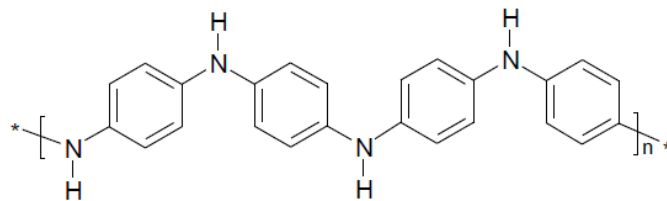
II -1-2-Dopage de polyaniline :

La polyaniline existe sous différentes formes qui dépendent de son état d'oxydation, Les trois formes principales sont :

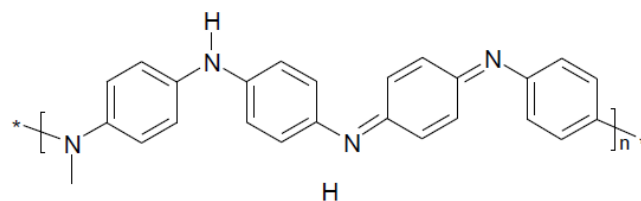
-La leuco-éméraldine base (PANI – LEB) : forme totalement réduite (solide blanc qui s'oxyde à l'air)

-L'éméraldine base (PANI-EB): forme semi-oxydée (solide bleu qui est stable dans les conditions ambiantes), forme la plus stable de la Pani, possède autant de groupements benzène diamine que de groupements quinone di-imine.

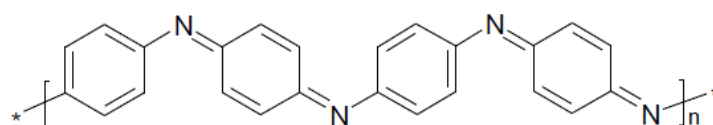
-La pernigraniline base (PANI – PNGB): forme totalement oxydée (solide rouge).



Leuco éméraldine Base PANI - LEB



Éméraldine Base PANI - EB



Pernigraniline Base PANI – PNGB

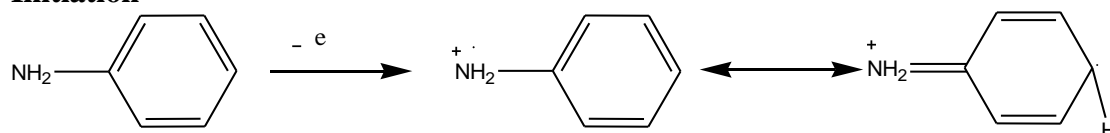
(figure II- 2) Structures chimiques des différentes formes de la polyaniline

La Pani offre une grande souplesse d'utilisation grâce à son dopage protonique. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides fonctionnalisés en plus d'être dopants, peuvent être plastifiants ou agent de solubilisation de la polyaniline dans les solvants usuels.

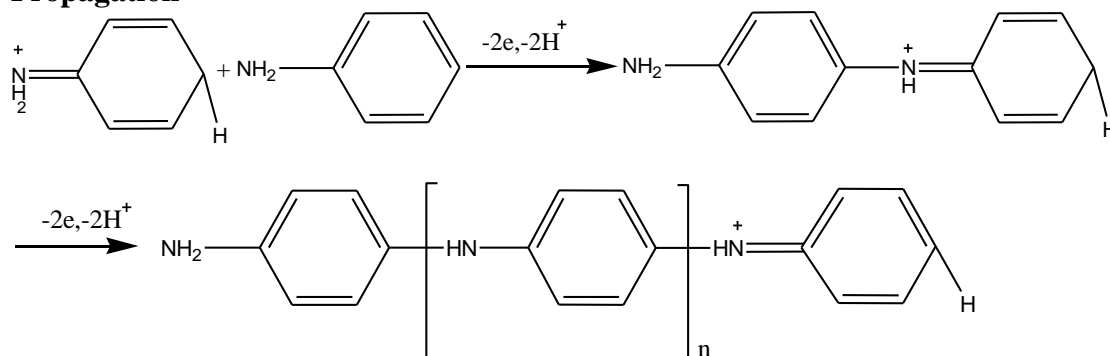
II-1-3- Mécanisme de polymérisation d'aniline :

Le mécanisme pour la polymérisation d'aniline a été le sujet de Recherche considérable [6]. On a proposé un mécanisme radical cation comme indiqué le (schéma II-1), La polymérisation peut être divisée en trois étapes : Initiation, propagation et terminaison [7].

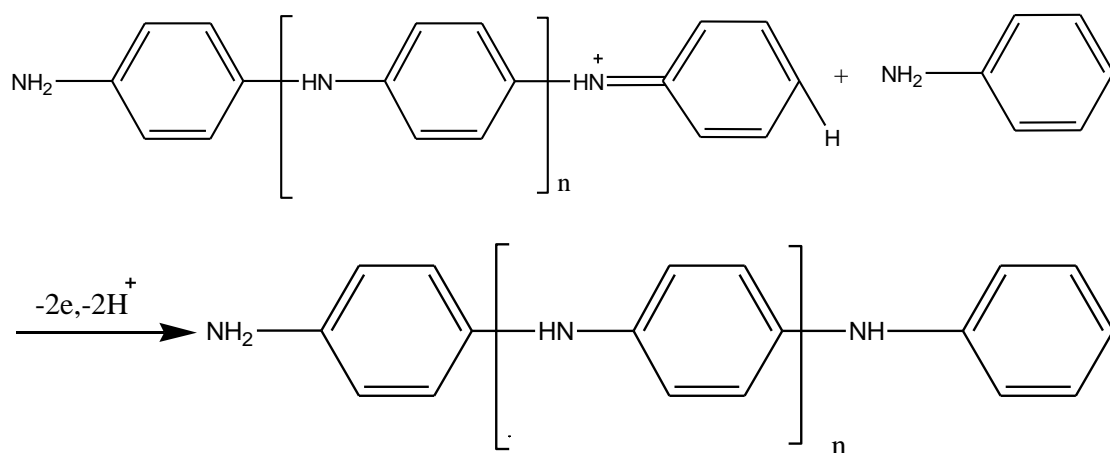
Initiation



Propagation



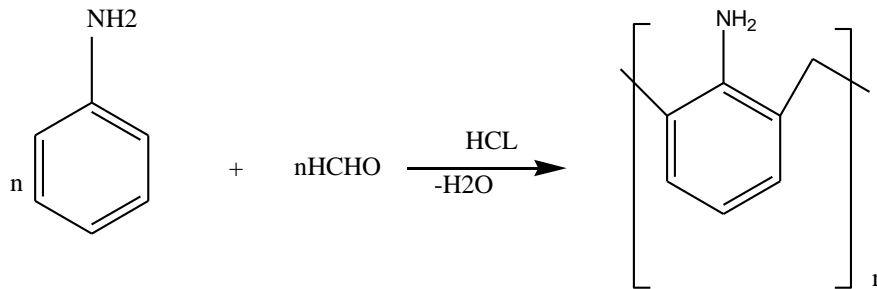
Termination



(Schéma II- 1) Mécanisme de polymérisation d'aniline

II-2-Synthèse de poly (aniline formaldéhyde) AFC :

La polymérisation de condensation d'aniline avec le formaldéhyde a permis d'obtenir la poly(aniline formaldéhyde) (Schéma II- 2) ^[8].



(Schéma II- 2) Polymérisation d'aniline et formaldéhyde.

Références bibliographiques

- [1] M. Trznadel et P. Rannou, *Effect of solvent-dopant competition on the conductivity of polyaniline films*, Synthetic Metals 101 (1999) p.842
- [2] L. Terlemezyan, M. Mihailov et B. Ivanova, *Electrically conductive polymer blends comprising polyaniline*, Polymer Bulletin 29 (1992) p.283-287
- [3] S.P. Armes, M. Aldissi, M. Hawley, J.G. Beery et S. Gottesfeld, *Morphology and structure of conducting polymers*, Langmuir 7 (1991) p.1447-1452
- [4] J. Stejskal, P. Kratochvil et M. Helmstedt, *Polyaniline Dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and Poly (N-vinylpyrrolidone) as Steric Stabilizers*, Langmuir 12 (1996) p.3389-3392
- [5] P. Banerjee et B.M. Mandal, *Conducting Polyaniline Nanoparticle Blends with Extremely Low Percolation Thresholds*, Macromolecules 28 (1995) p.3940-3943
- [6] (Mohilner, et al., 1962; Duic and Mandie, et al., 1992; Duic, et al., 1995).
- [7] (Mohilner, et al., 1962; Genies and Tsintavis, 1985; Duic, et al., 1995)
- [8] (Kuo, et al., 1989)

CHAPITRE III

III-1-Appareillage:

Au cours de ce travail, l'appareillage suivant a été utilisé :

III-1-1.Spectroscopie IR :

Les analyses IR ont été effectuées sur un appareil **FT/IR-4200** au laboratoire de Physico-chimie des matériaux université Amar Tlidji (Laghouat).

- **Infrarouge FT/IR-4200**



III-1-2. Spectroscopie UV :

Les analyses UV ont été effectuées sur un appareil **SECOMAN Uvline 9400** au laboratoire de Physico-chimie des matériaux université Amar Tlidji (Laghouat).

- **Ultra violet SECOMAN Uvline 9400**



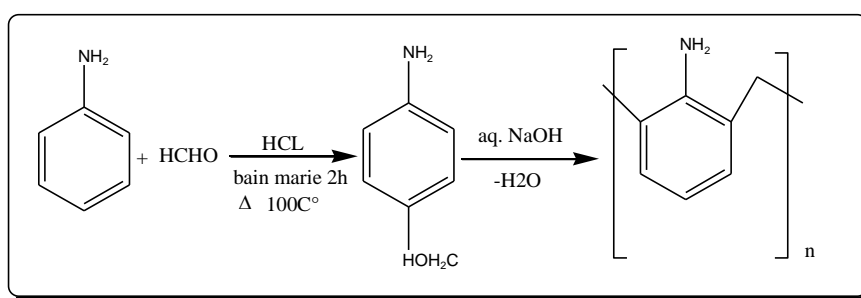
III-2-Préparation des produits de départ:**III-2-1 Synthèses de la poly (aniline formaldéhyde) AFC:**

Nous nous sommes appuyés sur les travaux décrits dans la littérature pour préparer la poly (aniline formaldéhyde) ^[1]. (Schéma III- 1).

Mode opératoire :

Dans un ballon nous avons met 4.72 ml de formaldéhyde et on additionner 9.09 ml de l'aniline avec 3 ml de HCl, ensuit en mélange le tout dans un bain marie à 100°C pendant 2h suivez par la neutralisation par NaOH.

Le lavage et effectuer par l'eau distiller.



(Schéma III- 1).

Les résultats expérimentaux de la poly (aniline formaldéhyde) sont confinés dans le tableau 1.

Tableau .III.1: Résultats expérimentaux de la poly (aniline formaldéhyde) :

Composé (Cm ⁻¹)	C-H	N-H	C-N	C=Car
AFC	2900	3450	1250-1360	1597

III-2-2 discussions :

L'analyse des résultats par spectroscopie Infrarouge (IR) de poly (aniline formaldéhyde) montrent une bande caractéristique se situe vers 3450cm⁻¹, attribuées au groupement amine (NH), une autre bande dans l'intervalle [1250-1360] cm⁻¹ pour (C-N), une bande de (CH) en virant de 2900 cm⁻¹ et une bande de C=Car se situe vers 1597cm⁻¹.

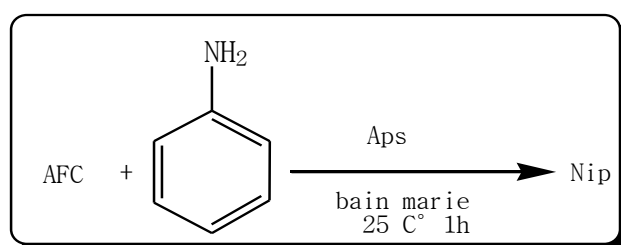
III-3-Synthèse de Polymère non empreinte moléculaire (NIP) et Polymère à empreinte moléculaire(MIP) :

III-3-1-1 Synthèse de NIP :

Le NIP ^[2-4] est obtenu par la polymérisation de AFC par l'aniline au milieu acide en présence de persulfate d'ammonium comme un initiateur à bain marie pendant 1h (**Schéma III-2**).

Mode opératoire :

Nous avons peser 0.5 g de AFC et on le met dans un ballon et on solubiliser avec HCl puis nous avons additionner 0.5 ml d'aniline, ensuit dans un bain marie à 25°C pendant 1h en présence de l'APS comme initiateur.



(Schéma III-2)

Tableau .III.2: Résultats expérimentaux de NIP:

Composé (cm ⁻¹)	C-H	N-H	C-N	C=Car
NIP	2990	3425	1381	1606

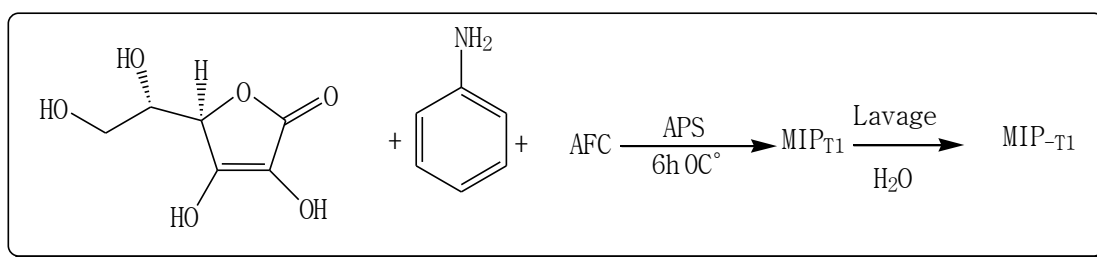
III-3-1-2 discussions :

L'analyse des résultats par spectroscopie infrarouge (**IR**), révèle la présence de la bande de (CH) en virant de 2990 cm⁻¹, une autre bande (C-N) en virant de 1381 cm⁻¹, une bande caractéristique se situe vers 3425cm⁻¹, attribuées au groupement amine (NH) et une bande de C=Car se situe vers 1606 cm⁻¹.

III-3-2-1 Synthèse de polymère imprimé avec template vitamine C (MIP_{T1}):

La synthèse de polymère imprimé en utilisant la vitamine C comme template. On pèse 1 g de polyaniline formaldéhyde et 0.44 g de vitamine C est en solubiliser dans 50 ml de H_2O en présence de 1 ml d'aniline comme monomère fonctionnel. La polymérisation est effectuée, à $0^\circ C$ pendant 6 h avec du persulfate d'ammonium (APS) comme initiateur de polymérisation

(Schéma III-3) ^[2-4]. Après la polymérisation on extrait le template par lavage avec l'eau distillée.



(Schéma III-3)

Tableau .III.3: Résultats expérimentaux de MIP_{T1} :

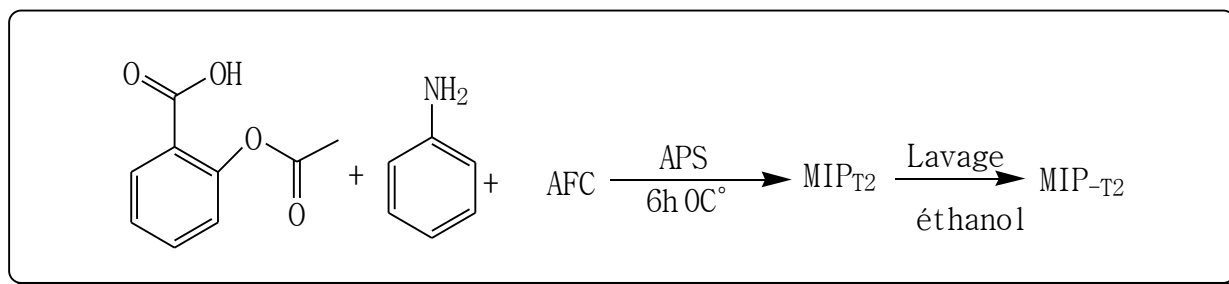
Composé (cm^{-1})	OH	C-H	C-O	C-N	N-H	C=Car
Vitamine C	3529	2918	1128	-	-	-
MIP_{T1}	3444	2928	1147	1306	3237	1578
MIP^*_{T1}	3444	2918	-	1294	3237	1597

III-3-2-2 discussions :

Le polymère MIP_{T1} caractérisé par la présence de la fonction OH se situe vers 3444 cm^{-1} . A 2928 cm^{-1} , on reconnaît les bandes de C-H, la bande d'absorption 1147 cm^{-1} correspondants à la bande C=O, la bande (C-N) en virant de 1306 cm^{-1} , une bande caractéristique se situe vers 3237 cm^{-1} , attribuées au groupement amine (NH) et une bande de C=Car se situe vers 1578 cm^{-1} et pour le polymère MIP_{T1} après le lavage on peut également observer l'apparition de la bande C=O vers $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ et La diminution d'intensité de la bande OH.

III-3-3-1 Synthèse de polymère imprimé avec template aspirine (MIP_{T_2}):

La préparation du polymère imprimé MIP_{T_2} a été réalisée en présence du template T_2 (**Aspirine**), par le même protocole utilisé précédemment dans les conditions de polymérisation [2-4]. Après la polymérisation en extraire la template T_2 par lavage avec l'éthanol.



(Schéma III-4)

Tableau.III. 4: Résultats expérimentaux de MIP_{T_2} :

Composé (Cm^{-1})	<i>OH</i>	<i>C-H</i>	<i>C-O</i>	<i>C-N</i>	<i>N-H</i>	<i>C=Car</i>
<i>Aspirine</i>	3490	2703	1653-1780	-	-	1650
MIP_{T_2}	3434	2918	1635	1306	2918	1596
$MIP-T_2$	3444	2918	-	1138	3246	1587

III-3-3-2 discussions :

Le polymère MIP_{T_2} caractérisé par la présence de la fonction OH se situe vers 3434 cm^{-1} . A 2918 cm^{-1} , on observe les bandes de C-H, la bande d'absorption 1635 cm^{-1} correspondants à la bande C=O de la fonction ester, la bande (C-N) en virant de 1306 cm^{-1} , une bande caractéristique se situe vers 2918 cm^{-1} , attribuées au groupement amine (NH) et une bande de C=Car se situe vers 1596 cm^{-1} et pour le polymère $MIP-T_2$ après le lavage on peut également observer l'apparition de la bande ester entre $1653-1780\text{ cm}^{-1}$ et la diminution d'intensité de la bande OH.

III-4-1-Teste d'adsorption de MIP-TI:

On prépare des solutions d'acide ascorbique (vitamine C) de concentration de 1.25, jusqu'à 10 mg/l. 10 ml de chaque solution a été introduit à l'aide d'une pipette dans des béchers, L'absorbance de chaque solution a été déterminée à 262 nm grâce au spectromètre UV-Vis. Ainsi on prépare des solutions vitamine C de concentration de 1, jusqu'à 100 mg/l. Nous prenons 10 ml de chaque solution de vitamines C avec différentes concentrations, on ajoute 0,1 g de MIP-TI on met sous agitation pendant 30 min puis elles sont filtrées. L'absorbance de chaque solution a été déterminée à 262 nm grâce au spectromètre UV-Vis. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau.III.5**.

Tableau .III.5: Résultats expérimentaux de MIP-TI:

Concentration de Vitamine C (mg/l)	ABS de Vitamine C (nm)	Concentration de Vitamine C (mg/l)	ABS de Vitamine C par MIPT. ₁ (nm)
1.25	0.100	1	-0.051
2.5	0.166	1.2	-0.088
3.75	0.214	1.6	-0.114
5	0.411	1.8	-0.085
6.25	0.432	2	-0.105
7.5	0.571	10	-0.003
8.75	0.568	25	-0.026
10	0.747	100	3.30 <

D'après les résultats de ce test ont montré que le polymère imprimé MIP-TI a des capacités d'adsorption très élevées pour la reconnaissance de vitamine C. Donc, on peut l'utilisé comme un capteur chimique.

Références bibliographiques :

- [1] M.A. Quraishi, Sudhish Kumar Shukla *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009)
- [2] P. Albino Kumar., Ray M., Chakraborty S., Hexavalent Chromium Removal from Wastewater using Aniline Formaldehyde Condensate Coated Silica Gel, *J. Hazard. Mater.*, 143, p. 24 (2007).
- [3] M. Abe, Ohtani A., Umemoto Y., Akizuki S.M., Higuchi H., Nakamoto K., Okuno A., Noda Y., Soluble and High Molecular Weight Polyaniline, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2, p. 1736 (1989)
- [4] G. Liu, Freund M.S., New Approach for the Controlled Cross-Linking of Polyaniline: Synthesis and Characterization, *Macromol.*, 30, p. 5660 (1997).

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le but de rechercher de nouveaux matériaux à caractère thérapeutique, ce travail a porté sur la préparation du polymère à empreinte moléculaire pour la reconnaissance des systèmes biologiques dans une application de capteur chimique.

Dans **la première partie**, nous avons présenté l'état actuel des connaissances concernant le principe général des polymères imprimés, leurs propriétés et leurs applications dans différents domaines.

Dans **la deuxième partie**, Nous avons présenté la synthèse des précurseurs du polymère à empreinte moléculaire qui sont obtenues selon la polymérisation de condensation d'aniline.

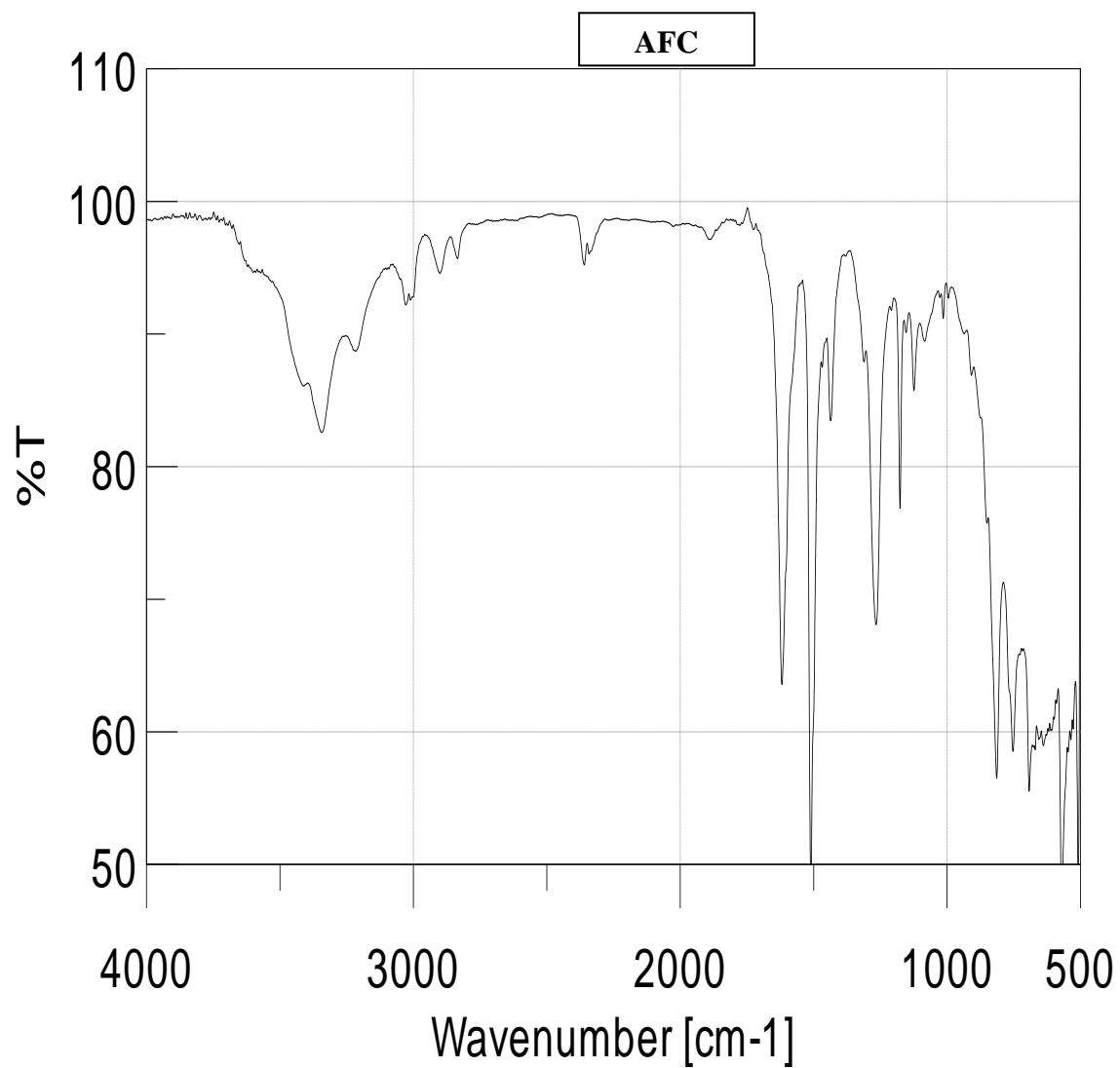
La synthèse des polymères imprimés a été réalisée par voie non covalente. Ces composés sont obtenus par la polymérisation. Ensuite on élimine la molécule empreinte.

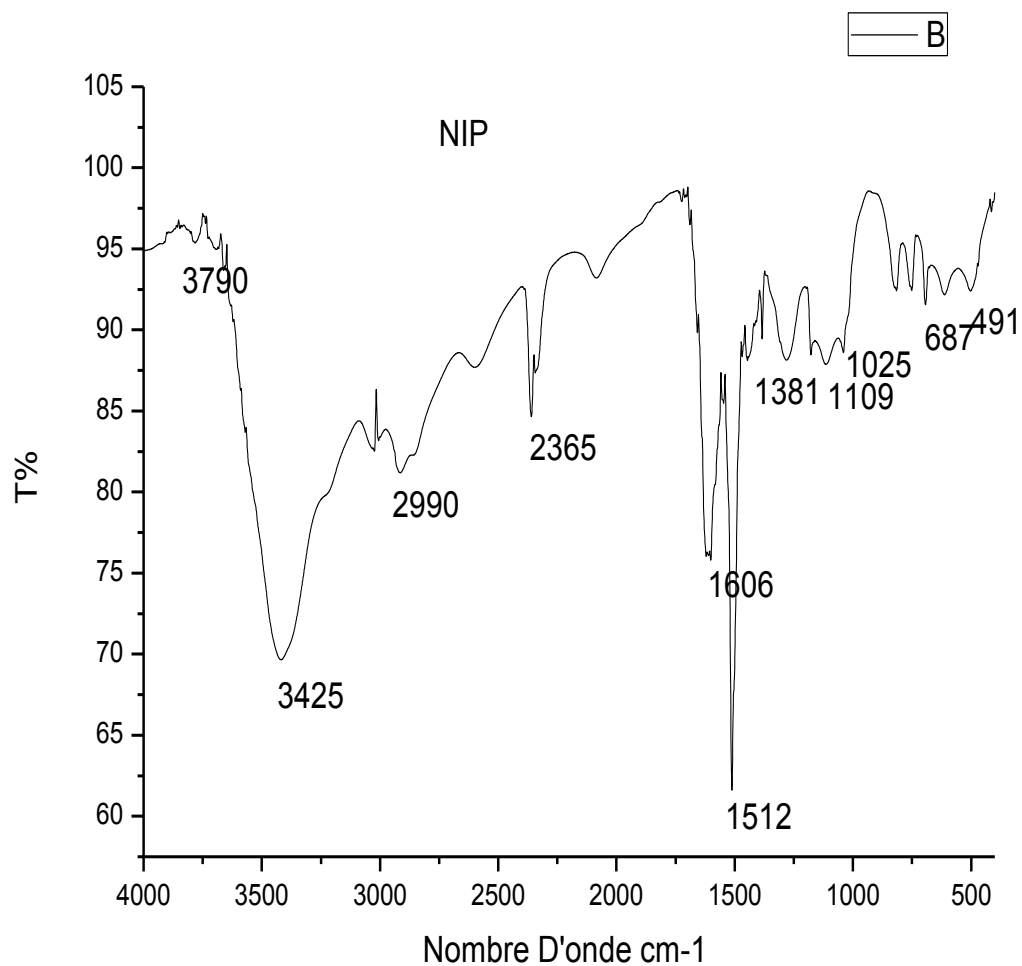
Tous les composés synthétisés sont caractérisés par la méthode spectroscopique infra rouge.

Le polymère imprimé MIP-T1 est testé par la spectroscopie ultra-violet. Ce test montre des capacités d'adsorption très élevées pour la reconnaissance de la vitamine C.

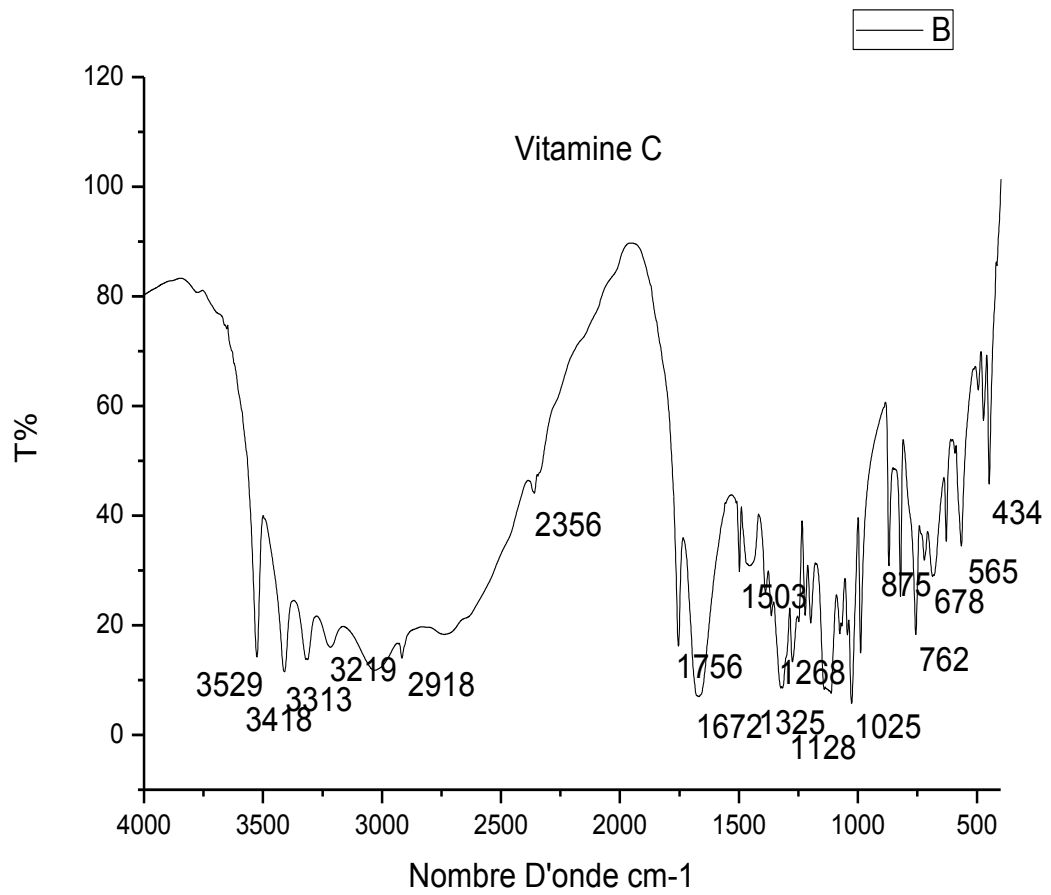
Donc, ce travail est très important en perspective de développement des éléments de reconnaissance moléculaire (Les capteurs et les biocapteurs).

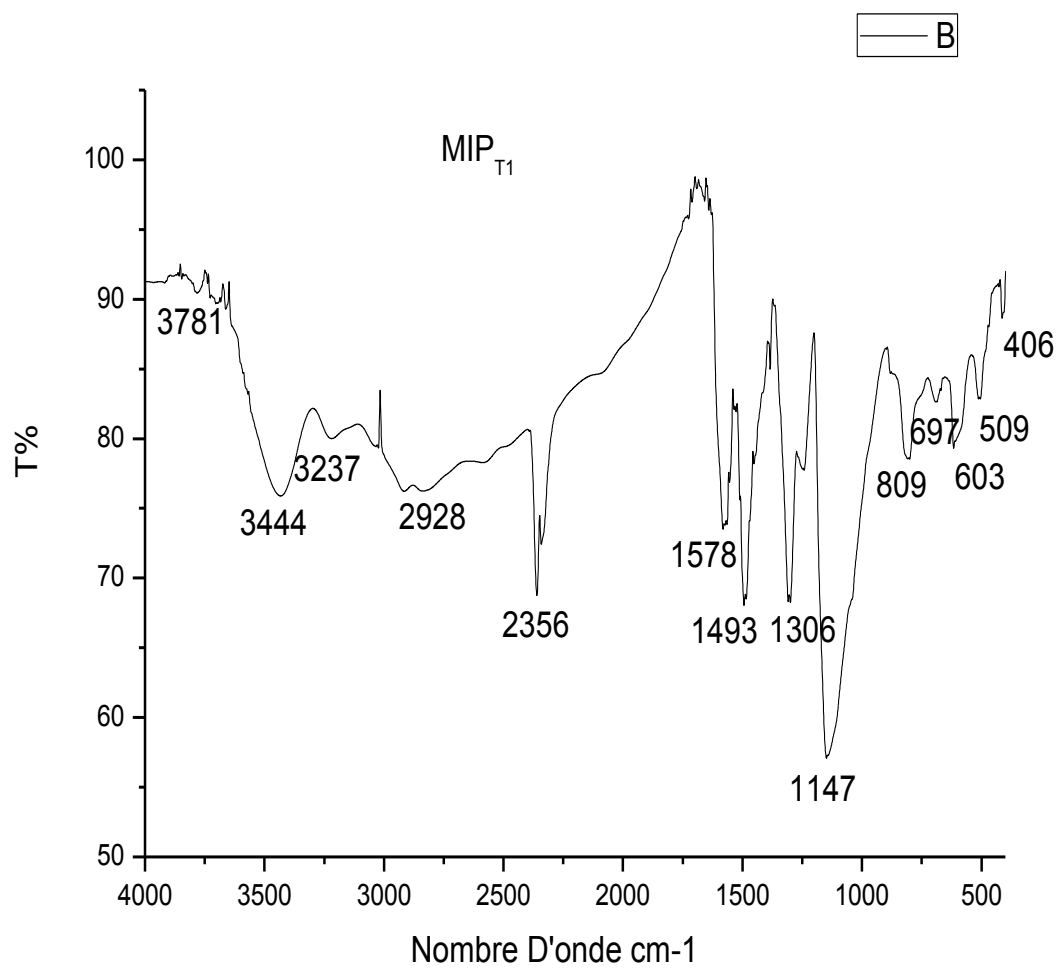
ANNEXE

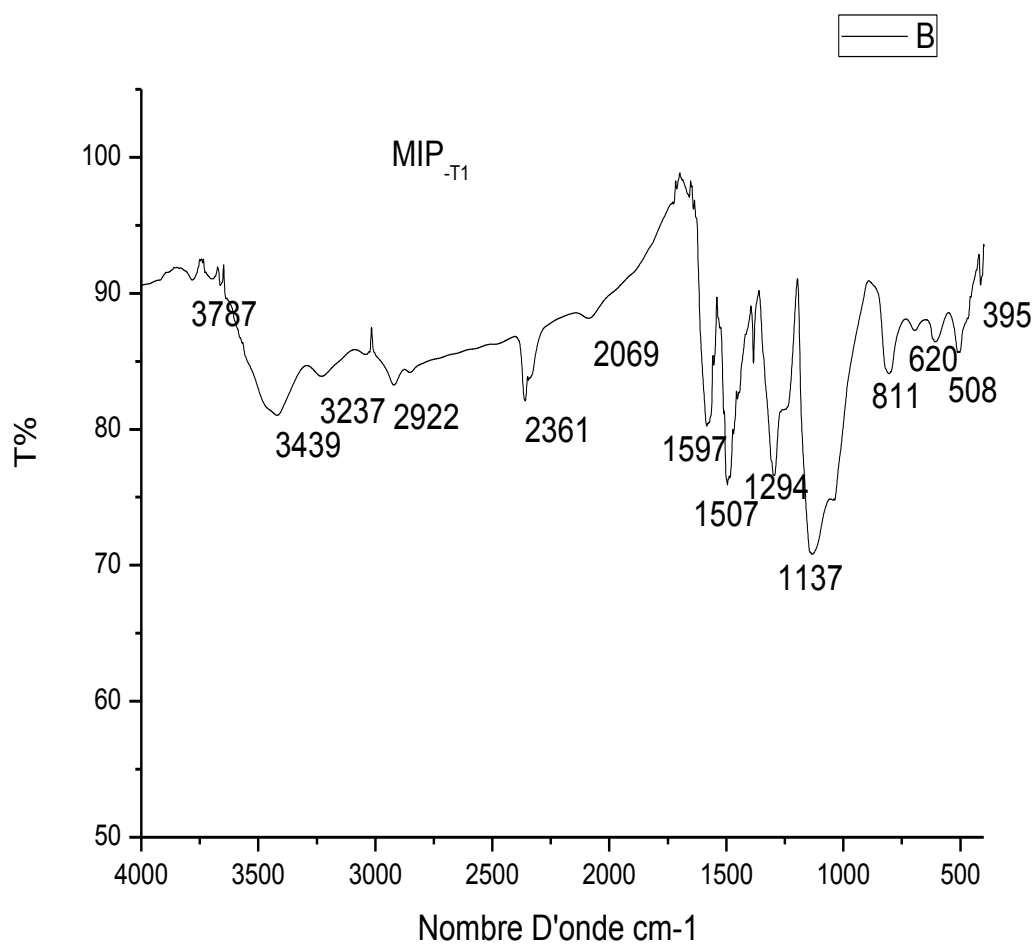
AnnexeI-Spectre la poly (aniline formaldéhyde) AFC

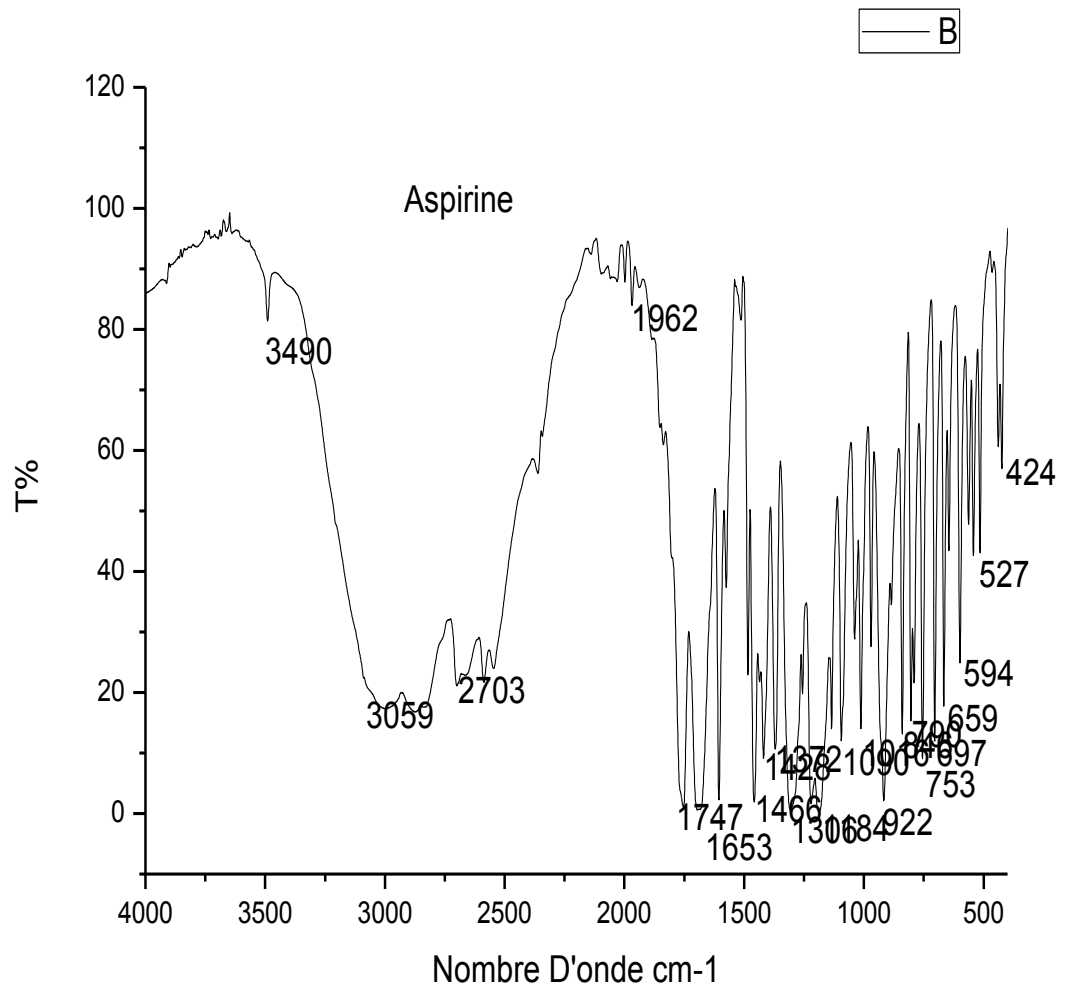
2- Spectre de Polymère non empreinte moléculaire (NIP):

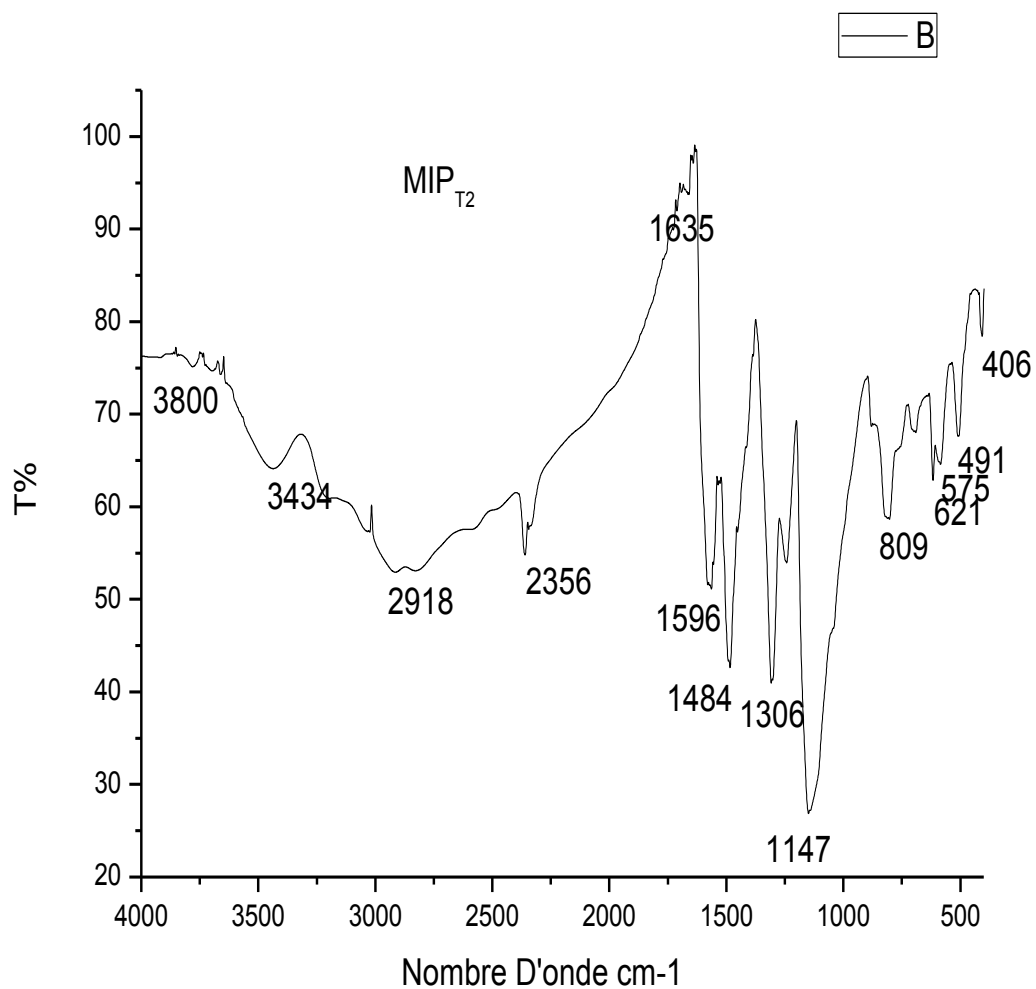
3- Spectre de vitamine C



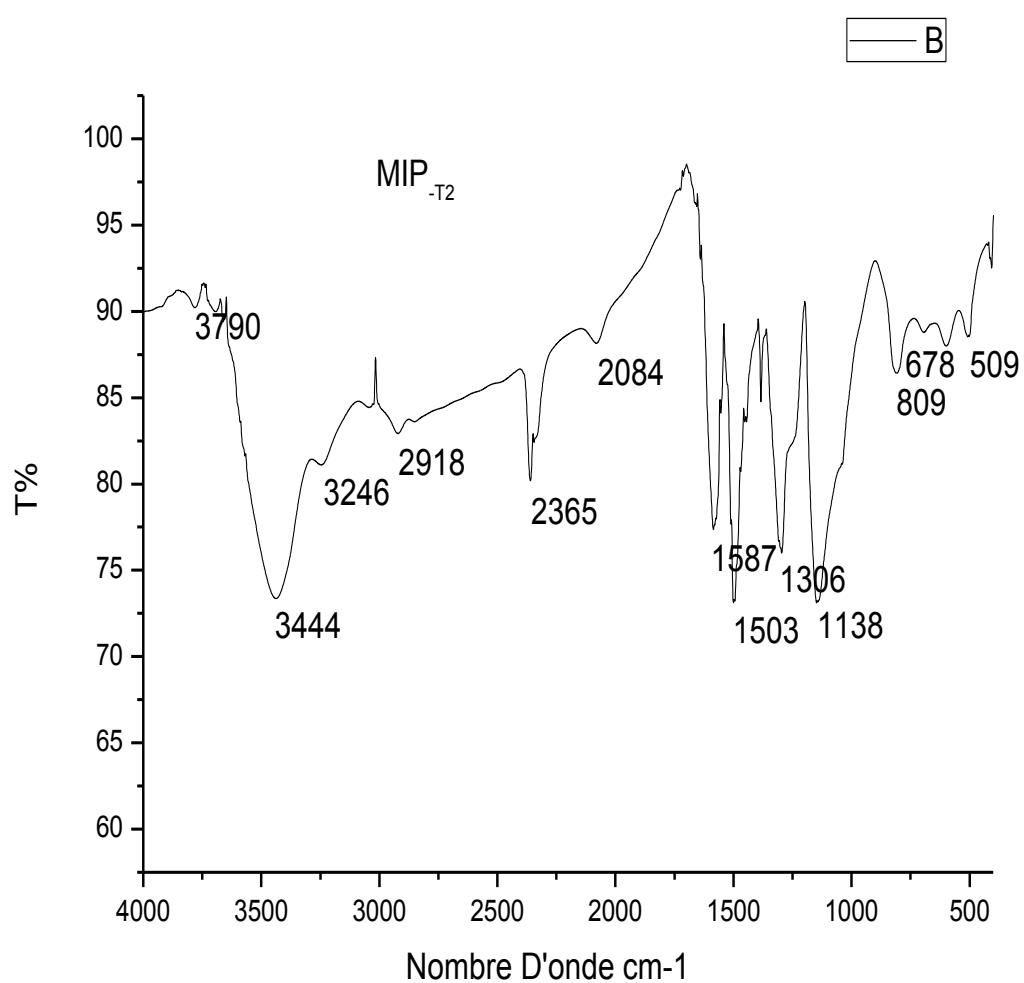
4- Spectre de polymère imprimé avec template vitamine C (MIP_{T1}):

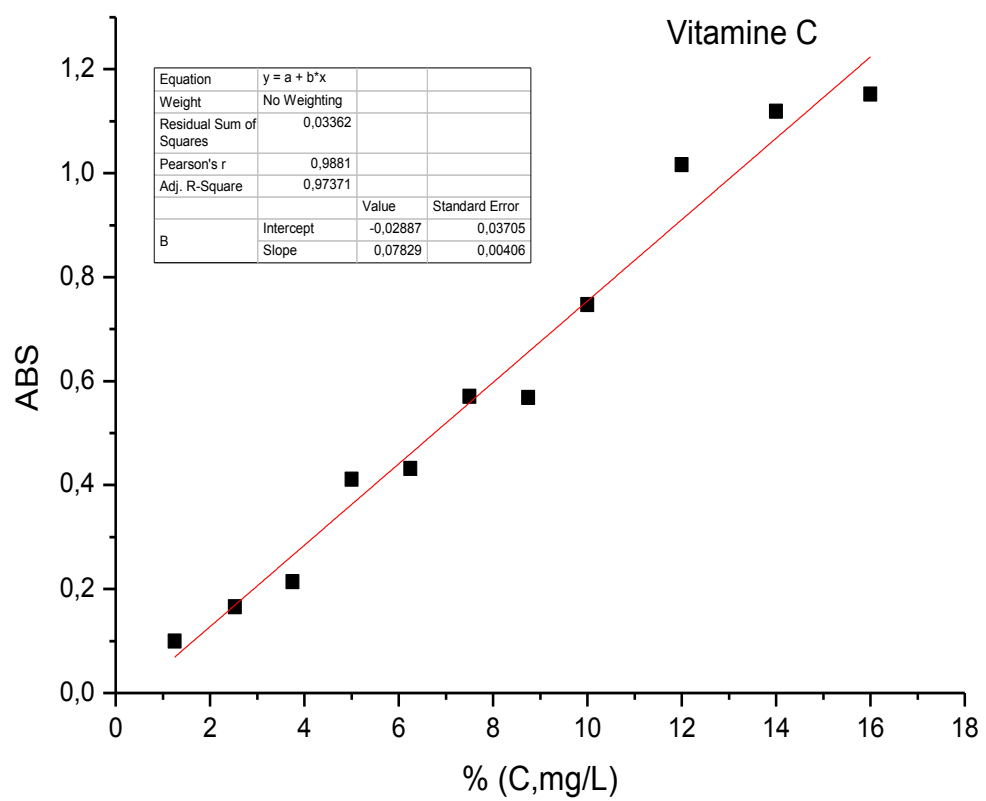
5- Spectre de polymère imprimé sans template vitamine C (MIP-T1):

6- Spectre de l'aspirine :

7- Spectre de polymère imprimé avec template aspirine (MIP_{T2}):

8- Spectre de polymère imprimé sans template vitamine C (MIP-T2):



9- courbe etalonnage-262nm- de vitamine C

Résumé :

Ce manuscrit décrit la synthèse, les propriétés et les applications des polymères à empreinte moléculaire à base d'aniline.

Le but de ce travail est la synthèse des nouveaux matériaux susceptibles de présenter un intérêt biologique.

La première partie porte sur le principe des polymères imprimés pour la reconnaissance moléculaire des capteurs, c'est-à-dire consiste à former des interactions non covalentes entre la molécule empreinte et des groupes fonctionnels.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté la synthèse des précurseurs de polymère à empreinte moléculaire.

La troisième partie décrit la réalisation des matériaux c'est-à-dire la synthèse du polymère, sa réticulation en présence de la molécule template et l'extraction de cette dernière.

Mots clés :

Polymère à empreinte moléculaire -La reconnaissance moléculaire.- Poly (aniline)-Poly (aniline formaldéhyde).

Abstract :

This manuscript describes the synthesis, properties and applications of molecularly imprinted polymers of aniline. The purpose of this work is the synthesis of new materials may be of biological interest. The first part focuses on the principle of imprinted polymers for molecular recognition sensors, that is to say of forming non-covalent interactions between the print molecule and functional groups.

In the second part, we presented the synthesis of the polymer precursors molecularly imprinted.

The third section describes the realization of materials that is to say the synthesis of the polymer to crosslink in the presence of the template molecule and the extraction of the latter.

Keywords : Moléculary imprinted polymers - poly(aniline)- Poly (aniline-formaldehyde)

المخلص

توضح هذه الدراسة تركيب وخصائص وتطبيقات البوليمرات بجزيئة مبصومة. والغرض من هذا العمل هو ترتيب مواد جديدة قد تكون ذات أهمية بيولوجية.

الجزء الأول يركز على مبدأ البوليمرات بجزيئة المبصومة لأجل الاعتراف الجزيئي ، وهذا يعني تشكيل التفاعلات غير التساهمية بين جزيء المبصوم والمجموعات الوظيفية.

في الجزء الثاني قدمنا تركيب سلائف البوليمرات بجزيئات مبصومة.

في القسم الثالث قدمنا تركيب بوليمرات بجزيئات مبصومة وفي الاخير استخراج هذه الجزيئات .

كلمات البحث

بوليمر بجزيئة مبصومة- الاعتراف الجزيئي- بولي (أنلين)- بولي (الأنيلين الفورمالديهايد).
