

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM

Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master en chimie

Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

BENAOUDA Djazia Yasmine

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES BASES DE
SCHIFF GREFFEES SUR LE CHITOSANE**

Soutenu à Tlemcen le 26 Juin 2016 devant le jury composé de :

Mr. MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. TENNOUGA Lahcène	Professeur	EPST - Tlemcen	Examineur
Mme. MAHBOUB Radia	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur

Je dédie ce modeste travail à

Mon cher papa, la source de mon inspiration, la personne qui a su m'inculquer la bonne éducation, le sens de la responsabilité, la forte personnalité, l'optimisme et la confiance en soi face aux difficultés de la vie.

À ma très chère maman, Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés.

Puisse le tout puissant vous donne santé, bonheur et longue vie.

A ma très chère et unique sœur Zineb et son époux.

A mon petit frère Yazid

A ma grande famille ...

MERCI ...

Remerciement

*Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent
du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers
par qui nos âmes sont fleuries.
Marcel Proust*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des
Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques. Je tiens à exprimer ma
reconnaissance à son Directeur, Monsieur le Professeur Ali MANSRI,
à le remercier pour son soutien, sa confiance et ses conseils judicieux.*

*Je tiens à remercier vivement mon encadreur, Madame
MAHBOUB RADIA, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir
proposé ce présent travail et accepté de l'élaborer.*

*Un immense MERCI à mes chers profs, Monsieur BOURAS
IBRAHIM, Monsieur BENABADJI ISMAT, Monsieur TENNOUGA
LAHCEN, Monsieur MEDJAHED KOUIDER et à Madame MEMMOU
CHERIFA. Merci pour vos compétences pédagogiques, votre confiance,
votre aide, votre capacité d'écoute, votre admirable patience et votre
amour du travail.*

*Une spéciale reconnaissance à l'ensemble des membres du
laboratoire L'AEPO, aux doctorantes et doctorants et spécialement à
Mademoiselle MAHROUG HANANE, je te remercie du fond de mon
cœur pour ton soutien, ton aide, ta disponibilité à tout moment, ta
patience avec moi, ta gentillesse et ton sourire qui réchauffe le cœur.*

A Monsieur TAYEB HOUCINE pour ses précieuses explications, et ses conseils.

Je n'oublie surtout pas à remercier Monsieur BENALI AHMED, merci pour ta patience, ton pouvoir à nous supporter tout au long de notre parcours au labo.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à mes très chér(e)s ami(e)s, mesdemoiselles ZENNAKI ASSIA, BENNACER HANANE, BENSLIMANE HANANE et GHALEM ZOULIKHA, merci pour tous ces moments de bonheur, de folie, de SOLIDARITE et de complicité que l'on a vécu ensemble et qui resteront de merveilleux souvenirs à ne jamais oublier. Merci également à AMINE, ZAKI, REDOUANE et TOUMI.

Enfin, merci à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.

Yasmine...

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
- Références	
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 – Biopolymères	4
I.1.1 – Définition	4
I.1.2 – Familles de biopolymères.....	4
I.1.3 - Biocompatibilité et biorésorbabilité des biopolymères.....	5
I.1.4 - Propriétés chimiques	6
I.2 – chitine et chitosane	6
I.2.1 – Définition	6
I.2.2 – Historique	7
I.2.3 – Sources	7
I.2.4 – Structure du chitosane	8
I.2.5 – Propriétés	9
I.2.6 – Synthèse et caractérisation	9
I.2.7 – Applications du chitosane	10
I.3 – bases de Schiff	12
I.3.1 – Introduction	12
I.3.2 - Structure générale des bases de Schiff.....	13
I.3.3 - Synthèse	13
I.3.4 - principales activités des bases de Schiff.....	14
I.3.5 - Applications des bases de Schiff.....	15
I.4– Bases de Schiff greffées sur le chitosane	16
I.4.1 – Introduction.....	16
I.4.2- Voies de synthèses de greffages des bases de Schiff.....	17
I.5 – Conclusion	20
- Références	

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	
II.1. – Matériel	23
II.1.1 – Verrerie utilisée	23
II. 1.2 - Produits utilisés	23
II. 2 – Méthodes de caractérisation	24
II.2.1. Spectroscopie infrarouge	25
II.2.2. Spectroscopie ultraviolet visible	26
II.2.3. Analyse thermogravimétrique	27
II.2.4. Diffraction aux rayons X	28
II.2.5. Tensiométrie	
- Références	
CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE.	
III.1 – Mode opératoire	30
III.2 – Mécanisme réactionnel	31
III.3 – Solubilité des produits	33
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.	
IV.1 – Résultats d’analyses IR.....	34
IV.1.1- Chitosane	34
IV.1.2- chitosane + 4-méthylbenzaldéhyde.....	35
IV.1.3- chitosane + chlorobenzaldéhyde	36
IV.1.4- chitosane + bromobenzaldéhyde.....	37
IV.2 – Résultats d’analyses UV.....	38
IV.3 –Résultats d’analyses ATG.....	40
IV.4 – Résultats d’analyses DRX	41
IV.5 – Résultats d’analyses de tensiométrie	42
- Références.	
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.	45

Liste des figures :

Chapitre I

Figure I.1. Sources des biopolymères.

Figure I.2. Sources de la chitine.

Figure I.3. Structure chimique du chitosane.

Figure I.4. Désacétylation de la chitine.

Figure I.5. Structure générale de la base de Schiff.

Figure I.6. Synthèse d'une base de Schiff.

Figure I.7. Mécanisme de formation d'une base de Schiff.

Figure I.8. Schéma de synthèse des bases de Schiff supportées par le chitosane.

Figure I.9. Synthèse de O- carboxyméthyle, bases de Schiff et chitosane.

Chapitre II

Figure II.1. Appareil infrarouge Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR spectromètre.

Figure II.2. Appareil UV.

Figure II.3. Appareil ATG SDT Q600.

Figure II.4. Appareil DRX Rigaku miniflex 600.

Figure II.5. Tensiomètre GIBERTINI TSD (digital tensiomètre).

Chapitre III

Figure III.1. Aspect visuel du chitosane modifié par aldéhydes aromatiques.

Figure III.2. Mécanisme générale de la réaction de condensation entre le chitosane et un aldéhyde cyclique.

Chapitre IV

Figure IV.1. Spectre IR du chitosane.

Figure IV.2. Spectre infrarouge du BD6.

Figure IV.3. Spectre infrarouge du BD10.

Figure IV.4. Spectre infrarouge du BD13.

Figure IV.5. Spectre UV des 4 produits superposés.

Figure IV.6. Spectre ATG des 4 produits superposés.

Figure IV.7. Spectre DRX du chitosane

Figure IV.8. Spectres DRX superposés du BD6 et BD13.

Liste des tableaux :

Chapitre I

Tableau I.1 Applications du chitosane.

Chapitre II

Tableau II.1. Produits utilisés.

Chapitre III

Tableau III.2. Caractéristiques des produits obtenus.

Tableau III.3. Résultats des tests de solubilités du chitosane et des différents produits.

Chapitre IV

Tableau IV.1. Bandes d'adsorption en Infrarouge du chitosane.

Tableau IV.2. Résultats d'analyses de tensiométrie.

Liste des abréviations :

GlcN : β -(1,4) -Dglucosamine.

GlcNAc : N-acétyle-D-glucosamine .

DA : degré d'acétylation.

DDA : degré de désacétylation.

IRTF : IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

UV : Spectroscopie ultraviolet visible.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

DRX : Diffraction aux rayons X.

INTRODUCTION GENERALE

Chitosane, un dérivé polyvalent de biopolymère, est obtenu par désacétylation alcaline de la chitine.

La chitine, dans la nature est omniprésente parmi les coquilles de crustacés comme les crabes, les crevettes et les homards, ainsi que dans l'exosquelette du zooplancton marin y compris les coraux, les méduses et les stylos calmars. Chimiquement, le chitosane est un hétéro-polysaccharide linéaire composé de β -(1,4)-Dglucosamine (GlcN) et la N-acétyle-D-glucosamine (GlcNAc), à des rapports variables. La proportion de GlcNAc par rapport à GlcN est définie comme étant le degré d'acétylation (DA), où la chitine peut être différenciée de chitosane par cette dernière [1].

Cette différenciation peut aussi être pratiquement définie par la solubilité du chitosane et l'insolubilité de la chitine dans un milieu acide aqueux, tel que des acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, ainsi que des acides minéraux, l'acide chlorhydrique dilué. Le chitosane présente plusieurs propriétés intrinsèques de valeur tels qu'antibactérienne, antifongique, antiviral, antiacide, non toxique, biodégradable totale, ainsi que films, fibres et hydrogel propriétés de formation. En vertu de ces propriétés, le chitosane a des applications potentielles dans de nombreux domaines tels que le traitement médical, les eaux usées, les cosmétiques, les dentifrices, la nourriture, l'agriculture, les pâtes et les industries du papier et du textile. Cependant, les performances de ce biopolymère dans certaines applications dépend de la viscosité de sa solution qui à son tour est fonction de son poids moléculaire. En outre, le degré de désacétylation (DDA) et le poids moléculaire sont signalés à être les principaux facteurs qui influent sur l'activité antibactérienne de chitosane. Lorsque, il a été rapporté que le DA supérieur (85-95 de%) donne une activité antibactérienne forte [1].

L'étude des composés bases de Schiff (imines) a connu un essor considérable durant les trois dernières décennies, suite à la mise en évidence de leurs diverses applications dans plusieurs domaines, et à la mise en évidence de leurs activités pharmacologiques. De même elles se sont avérées d'excellents agents antimicrobiens et antiviraux, conduisant plusieurs chercheurs à entreprendre des recherches dans ce domaine. Les modifications structurales de ces substances ont permis de mettre au point des produits de plus en plus actifs.

Les bases de Schiff sont des composés importants en raison de leur large éventail d'activités biologiques et leur application industrielle. C'est ainsi que la chimie des bases de Schiff a connu une attention particulière, inhérente à la mise en évidence des différentes applications de plusieurs dérivés imines dans divers domaines.

Les résidus (GlcN) de chitosane portant des groupes amine libres en positions C-2, permettent la substitution chimique produisant plusieurs dérivés de chitosane avec un large spectre d'applications. Parmi ces dérivés, les bases de Schiff obtenues par réaction de ces groupes amine libres du chitosane avec des composés carbonyles actifs tels que l'aldéhyde ou la cétone. Les groupes imine caractéristiques ($-RC = N-$) de ces bases de Schiff offrent plusieurs applications analytiques et environnementales potentielles en améliorant les propriétés d'adsorption / complexation. En outre, certaines bases de Schiff de chitosane sont rapportées comme ayant une activité antimicrobienne [2].

Jusqu'à présent, bien que les chercheurs aient rapporté des bases de Schiff dérivées de chitosane, il y a peu de rapports sur la synthèse de ces dérivés de chitosane de faible poids moléculaire.

Par conséquent, la conception et la synthèse de bases de Schiff à base de chitosane ont été étudiés dans ce travail par réaction de chitosane avec différents aldéhydes aromatiques : chlorobenzaldéhyde, bromobenzaldéhyde et 4-méthylbenzaldéhyde. Le présent travail peut donner quelques informations clé pour la conception de nouveaux dérivés fonctionnels du chitosane ayant une utilisation potentielle comme additifs alimentaires ou antimicrobiens. [3]

Les résultats que nous avons obtenus lors de cette étude seront exposés en quatre parties principales : la première partie comporte des définitions et des rappels concernant les biopolymères, le chitosane, les bases de Schiff ainsi que les polymères greffés. Dans la deuxième partie nous présentons les différentes méthodes utilisées pour la caractérisation de nos produits de synthèse ainsi que les réactifs utilisés et les produits nécessaires pour la réalisation de cette recherche. Le troisième chapitre comporte notre méthodologie utilisée pour réaliser ce travail (partie expérimentale) y compris la méthode de synthèse.

Dans la dernière partie, nous discutons les résultats obtenus en comparant les trois cas différents. Et enfin nous finirons par une conclusion et des perspectives.

Références

[1] Mokrani N, « Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane>>, Mémoire de Magister, Université M'Hamed bougara-Boumerdes, 2013.

[2] Adjroud Y, « Synthèse de nouveaux dérivés BENZOXAZOLINONIQUES étude structurale et activité biologique », mémoire de magister Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2011, p25-27.

[3] Emad A. S, Salah M., Hammed M. and Ahmed R. « Low Molecular Weight Chitosan-based Schiff Bases: Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity.>> A. J.of Food Technology, 2013, p17-30.

CHAPITRE I :

Partie bibliographique

I.1 - Biopolymères

I.1. 1. Définition

Selon l'UIPAC, Les biopolymères se définissent comme étant des biomacromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes. [1]



Figure I.1. Sources des biopolymères [2].

I.1. 2. Familles de biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en trois familles :

a) les polymères issus directement des ressources végétales et animales

Comme les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides.

Les polysaccharides : Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane.

b) les polymères issus d'origine bactérienne comme les polyhydroxyalcanoates (PHA)

Les polyesters naturels, produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces biopolyesters, des polyhydroxyalcanoates (PHA) sont issus de fermentation par des bactéries (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation [3].

Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces biopolymères, les plus connus sont le polyhydroxybutyrate (PHB), et le polyhydroxyvalérate (PHV).

La synthèse de ces biopolymères peut également être réalisée dans la plante grâce à une modification génétique. On les appelle alors les biosynthétiques. Le PHB est hautement cristallin ($T_f = 180\text{ °C}$ et $T_g = 5\text{ °C}$). Il ressemble au polypropylène (pp) en ce qui concerne les températures de fusion mais l'inconvénient majeur de son utilisation est son allongement à la rupture de 8 % très inférieur à l'allongement à la rupture du (pp) qui est de 400 %. Ce biopolymère donne donc des films très cassants et c'est la raison pour laquelle on le trouve souvent en copolymère avec le motif de répétition du polyester tel que le poly (3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

Ces biopolyesters comprenant des substituants alkyles plus ou moins longs sont le plus souvent produits sous forme de copolymères faiblement cristallins. Les polyesters naturels à longues chaînes alkyle sont utilisés comme élastomères thermoplastiques. Ces biopolymères ont une excellente résistance tout en étant intrinsèquement biodégradables. [1]

c) Les biopolymères synthétiques

Les biopolymères synthétiques ou autrement dit, les polymères obtenus indirectement, par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

Ils sont obtenus par fermentation, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels.

I.1. 3. Biocompatibilité et biorésorbabilité des biopolymères

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle [4].

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux bio-résorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse(enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques. En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important [4].

I.1. 4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. Dans l'exemple du PLA (polymères d'Acide Lactique), suivant la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline par exemple ; tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe [5].

I.2- Chitine et chitosane

I.2. 1. Définition

La chitine et le chitosane sont considérablement des biomatériaux polyvalents et prometteurs. Le chitosane dérivé de la chitine désacétylée est un polymère bioactif utile et intéressant, en dépit de sa biodégradabilité, il a beaucoup de groupes latéraux aminés réactifs, qui offrent des possibilités de modifications chimiques, la formation d'une grande variété de

dérivés bénéfiques, qui sont disponibles dans le domaine du commerce et d'autres différents domaines [6].

La Chitine et le chitosane sont deux polymères d'origine naturelle. Essences du milieu marin, ils sont par leur abondance et rôles dans le règne animal, l'équivalent de la cellulose dans le règne végétal.

I.2. 2. Historique

En 1799, l'anglais Hachett se rendit compte qu'après déminéralisation des carapaces, on obtenait un matériau souple résistant à la dégradation chimique et qui gardait dans les moindres détails, la forme et les caractéristiques ornementaux de la carapace. Ce n'est que plus tard que cette matière fût identifiée comme haut polymère et baptisée chitine du terme grec "chiton", signifiant "côte de maille" [6].

Le chitosane (ou chitosane), dérivé désacétylé de la chitine, est décrit pour la première fois en 1811 par Braconnot, nommé ainsi en 1823 par Odier. En 1884, la chitine est isolée, mais ce n'est qu'en 1930 que sa structure chimique est établie par Zeichmeister et Zoth. [6]

La chitine et le chitosane seront délaissés jusqu'aux années 1970, où des problèmes de pollutions en relanceront l'intérêt. En effet, le rejet massif de carapaces dans les régions industrielles utilisant les crustacés, incite le Massachusetts of Technology (USA) à entreprendre une étude sur les disponibilités de valorisation de la chitine. Parallèlement en Alaska, au Japon et en France, de nouvelles expériences débutent. [6]

Ainsi, les différentes investigations conduisent à la découverte de nouveaux dérivés, et à la définition des caractéristiques et propriétés de la chitine et du chitosane. Leurs applications deviennent nombreuses et interviennent dans des domaines variés tels que l'agro-alimentaire, le textile, l'agriculture, mais aussi l'environnement et la santé.

I.2. 3. Sources

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et N-acétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes, et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On peut également trouver la chitine dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, etc. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-

organismes, particulièrement ceux de nature fongique. La chitine et le chitosane sont tous les deux absents chez les mammifères. La production de la chitine par biomasse est aussi abondante que celle de la cellulose et sa production annuelle est estimée à 1010 à 1012 tonnes [7].

Cependant, la chitine est fabriquée presque exclusivement à partir des carapaces de crustacés (crevette, langouste et écrevisse). Le chitosane, sous sa forme commerciale, provient essentiellement de la désacétylation de la chitine. [7]



Figure I.2. Sources de la chitine [8].

I.2. 4. Structure du chitosane

Le chitosane est un polysaccharide linéaire composé de β (1-4) poly-Dglucosamine, tandis que la chitine est composée de β (1-4) poly(N-acétyl-Dglucosamine). Le chitosane peut être représenté par une structure chimique (figure I.3).

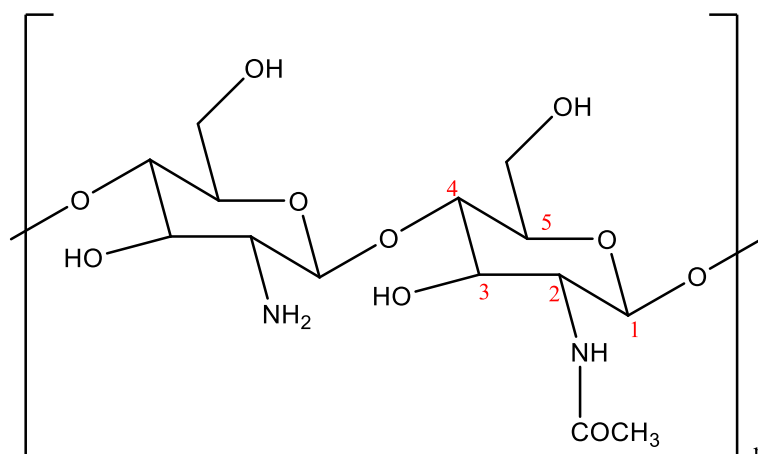


Figure I.3. Structure chimique N°1 du chitosane

Le chitosane est un composé naturel, non toxique, biodégradable, possédant des propriétés antibactériennes. Il est disponible sous forme des solutions, granules, poudre et fibre. Le chitosane est disponible sur le marché à un DDA de 70 à 90%. Le DDA est une des caractéristiques les plus importantes du chitosane puisqu'il peut influencer non seulement ses propriétés physicochimiques, mais aussi sa biodégradabilité et son activité immunologique [9].

La différence entre la chitine et le chitosane est essentiellement reliée à la possibilité de dissolution du polymère dans une solution acide diluée. Ainsi, lorsque la structure est soluble dans ce genre de solvant, elle correspond au chitosane. Dans le cas contraire, ce sera la chitine. Le chitosane se dissout dans des solutions diluées de la plupart des acides organiques comme l'acide formique, acétique, tartrique ou l'acide citrique, ainsi que dans certains acides inorganiques. Une valeur de DA supérieure à 60% correspond à la chitine, où les chaînes deviennent complètement insolubles.

Le chitosane a une structure semi-cristalline avec un degré de cristallinité qui dépend du degré de désacétylation. La cristallinité est maximale pour la chitine avec 0% de degré de désacétylation et pour le chitosane désacétylé à 100%. Une cristallinité minimale est observée à un degré de désacétylation intermédiaire. Cette cristallinité se traduit par l'insolubilité de la chitine dans un milieu neutre ou acide [9].

I.2. 5. Propriétés du chitosane

a) Propriétés chimiques

- ✓ Polyamine cationique.
- ✓ Adhère à des surfaces chargées négativement.
- ✓ Forme des gels avec les polyanions.
- ✓ Large intervalle de masse moléculaire.
- ✓ Peut former des solutions de différentes viscosités.
- ✓ Chélate certains métaux de transition.
- ✓ Contient des groupements réactifs d'amines et d'hydroxydes.

b) propriétés biologiques du chitosane

- ✓ Polymère d'origine naturel.
- ✓ Biodégradable.
- ✓ Birésorbable.
- ✓ Non toxique.
- ✓ Hémostatique.
- ✓ Anti-cancérigène.

I.2. 6. synthèse et caractérisation du chitosane

La chitine est obtenue à partir de carapaces des crustacés, déchets de l'industrie alimentaire. Les carapaces sont traitées avec de l'acide pour la déminéralisation puis avec une base pour éliminer les protéines. Le résidu obtenu constitue la chitine. Pour préparer du chitosane ayant une masse moléculaire élevée, de récentes études proposent une méthode enzymatique pour la déminéralisation [9].

La désacétylation de la chitine, qui consiste à substituer le groupement acétyle par un atome d'hydrogène, donne du chitosane comme résidu. Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre les 95-96%. Si une désacétylation complète est obtenue après plusieurs étapes du processus, la longueur des chaînes devient relativement petite à la fin du traitement. Pour éviter ce problème, l'utilisation du thiophénolate de sodium a été proposée. Ce dernier joue un rôle de catalyseur de la réaction tout en protégeant les chaînes du polymère de la dégradation. Le chitosane peut être dépolymérisé stoechiométriquement par réaction avec l'acide nitrique [9].

La figure 4 montre la réaction de désacétylation de la chitine.

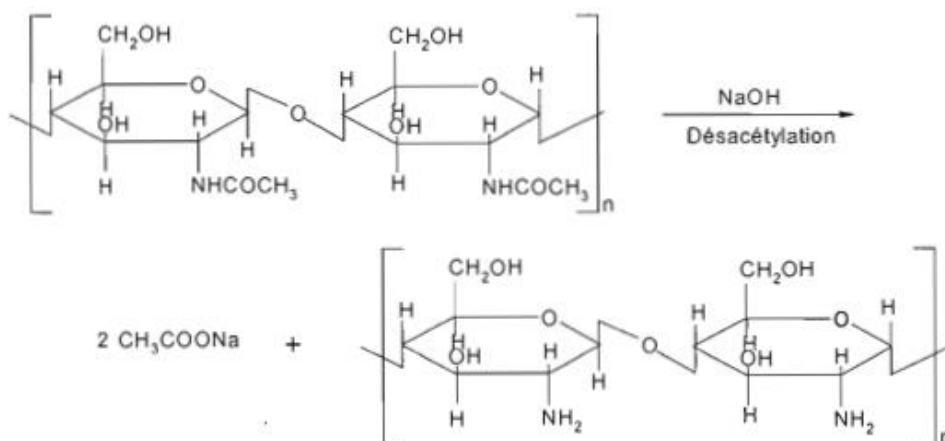


Figure I.4. Désacétylation de la chitine. Structure chimique N°2

Différentes méthodes ont été proposées pour déterminer le contenu du chitosane en acétyle. Parmi celles-ci, on retrouve la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN), Diffractométrie de rayons X (DRX), analyses thermogravimétriques (ATG), la potentiométrie, la conductimétrie, la spectroscopie ultraviolet (UV), la chromatographie et des méthodes d'analyse élémentaires [11].

I.2. 7. Applications du chitosane

Le tableau ci-dessus présente les principales applications du chitosane : [12]

Tableau I.1. Applications du chitosane [12].

Domaine d'application	Exemples d'applications
<ul style="list-style-type: none"> • Pharmacie • Dermatologie • Chirurgie Reconstructrice • Ingénierie tissulaire • Ingénierie biomédicale 	<ul style="list-style-type: none"> • Excipients, encapsulation et relargage (médicaments, gènes...) Produits dermatologiques (traitement de l'acné). • Pansements, bandages, fils de sutures chirurgicaux bio-résorbables.

<ul style="list-style-type: none"> • Biologie cellulaire • Cancérologie • Dentisterie/chirurgie • Ophtalmologie 	<ul style="list-style-type: none"> • Accélération de la cicatrisation et de la guérison des blessures Régénération osseuse et tissulaire (peau synthétique). • Membrane de dialyse, Encapsulation/immobilisation d'enzymes. • Introduction d'ADN exogène dans des cellules (transfection) Produits diététiques, amaigrissants (lutte contre l'obésité). • Gel dentaire, implants dentaires Lentilles de contacts, liquides ophtalmiques
<ul style="list-style-type: none"> • Agriculture • Agricole • Animale 	<ul style="list-style-type: none"> • Enrobage de semences (encapsulation). • Immobilisation cellulaire (horticulture). • Fongicide (« bio-pesticide »). • Fertilisant, protection des cultures, traitement des sols Augmentation des rendements. • Films biodégradables (protection des récoltes, des feuillages). • Alimentation animale, Vaccination animale.
<ul style="list-style-type: none"> • Cosmétique 	<ul style="list-style-type: none"> • Ingrédient dans les formulations (stabilisant, fongicide...). • Crèmes de soins, hydratantes, cicatrisantes. • Soins revitalisants, régénérant, amincissants, anti- âge Lotions, shampoings, produits de rinçage, démêlants. • Produits déodorants, laques, aérosols, filtres solaires.

	<ul style="list-style-type: none"> • Vernis à ongles.
<p><u>Autres domaines</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Chimie • Biotechnologie • Papeterie • Textile • Chromatographie • Photographie • Œnologie • Acoustique 	<ul style="list-style-type: none"> • Catalyse. • Capteurs chimiques. • Super-absorbants. • Cristaux liquides. • Immobilisation des cellules et des enzymes Membranes. • Additifs pour pâtes à papiers. • Agent antibactérien et imperméabilisant dans la filière textile Films photographiques, extraction de l'argent Clarification, désacidification et stabilisation des vins • Traitement préventif ou curatif des vignes Membrane des haut-parleurs

I.3. Bases de Schiff

I.3. 1. Introduction

Les bases de Schiff, nommé d'après Hugo Schiff en 1864 [13]. Elles sont des ligands largement exploités en chimie médicale et chimie de coordination, et ce revient à la simplicité de leurs préparations, la diversité de leurs applications par le biais de la stabilité relative de leurs complexes avec la majorité des métaux de transition, ces ligands présentent des intérêts potentiels très variées pour un grand nombre de domaines interdisciplinaires [14].

I.3.2. Structure générale d'une base de Schiff

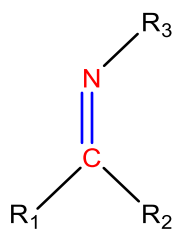


Figure I.5. Structure générale de la base de Schiff.

I.3. 3. Synthèse des bases de Schiff

Rappelons que les bases de Schiff sont obtenues par simple réaction entre une amine et un aldéhyde. Elles furent parmi les premiers dérivés connus dans le domaine de synthèse organique [2].

Les bases de Schiff peuvent être synthétisées à partir d'amines aromatiques et d'un composé carbonylé par addition nucléophile formant un hémiaminal, suivi par une déshydratation pour former une imine. Une réaction typique est la réaction entre l'éther de 4,4'-diaminodiphényle et l'*o*-vanilline [15].

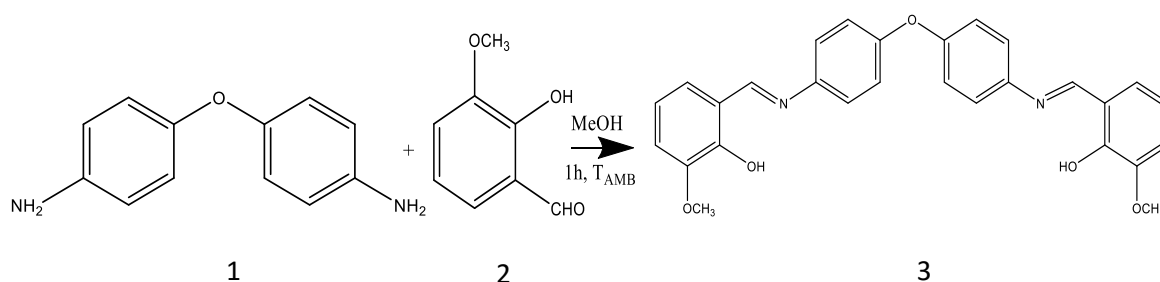


Figure I.6. Synthèse d'une base de Schiff [15]

Dans la figure 6 on présente la réaction de la synthèse d'une base de Schiff dans un mélange d'éther de 4,4'-diaminodiphényle (1) et d'*o*-vanilline (2) dans le méthanol pour donner un précipité orange qui est ensuite filtré et rincé au méthanol pour donner une base de Schiff pure (3)

Et ci-dessous, nous représentons un mécanisme général détaillé décrivant la formation d'une base de Schiff.

La réaction de synthèse des bases de Schiff est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique ou parfois à reflux [16].

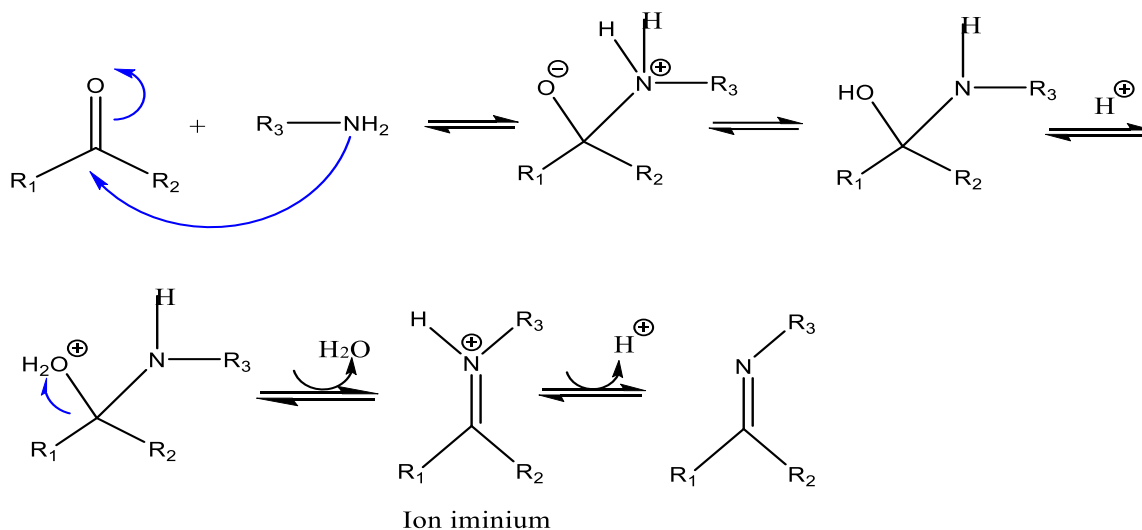


Figure I.7. Mécanisme de formation d'une base de Schiff [16].

structure chimique N°3 de la base de Schiff

I.3. 4. Principales activités biologiques des bases de Schiff

Les composés de la famille des bases de Schiff (imines) présentent des activités biologiques dans de nombreux domaines conduisant à leur large exploitation depuis le 19ème siècle [2].

- ✓ Activité antipaludique.
- ✓ Activité antibactérienne.
- ✓ Activité antifongique.
- ✓ Activité antitumorale.
- ✓ Activité anticancéreuse.

I.3. 5. Applications des bases de Schiff

Les bases de Schiff en chimie, forment des groupes importants de composés dus à leurs physico-dynamiques, et aux grands nombres de réactions qu'ils subissent. Ils ont une large utilisation dans l'industrie en raison de leurs activités pharmacologiques intéressantes.

Les bases de Schiff dérivés des amines et des aldéhydes aromatiques ayant une grande variété d'applications dans plusieurs domaines, par exemple : biologique, inorganique et analytique Ils sont également employés dans des sondes optiques et électrochimiques, aussi bien que dans diverses méthodes, pour permettre la détection due à l'augmentation de sélectivité [2].

Le développement dans le domaine de la chimie bio-inorganique a accru l'intérêt pour les complexes de base de Schiff, car il a été reconnu qu'un grand nombre de ces complexes peuvent servir de modèles pour des espèces biologiquement importantes. Ainsi, nous les rapportons dans ce qui suit [17] :

L'activité antibactérienne des complexes de base de Schiff

- ✓ L'activité antifongique.
- ✓ L'activité anticancéreuse.
- ✓ L'activité antioxydante.
- ✓ L'activité anti-inflammatoire.
- ✓ L'activité antivirale.

Les bases de Schiff sont certainement des composés organiques les plus largement utilisés. Ils sont utilisés comme colorants et de pigments, catalyseurs, produits intermédiaires en synthèse organique, et comme stabilisateurs de polymères. Les bases de Schiff montrent d'excellentes caractéristiques et similitudes structurales avec des substances biologiques naturelles, procédures de préparation relativement simples et une flexibilité synthétique qui permettent la conception de scaffolds structurales appropriés. En outre, leur utilisation potentielle comme agents biologiquement actifs, les bases de Schiff et leurs complexes métalliques ont été souvent utilisés comme chélateurs dans la chimie de coordination des métaux de transition, comme des produits radio-pharmaceutiques pour le ciblage du cancer et de produits agrochimiques. Ils constituent une classe intéressante de chélateurs capables de former des liaisons de coordination avec les ions métalliques qui servent de modèles pour les

systèmes biologiques, et certains dérivés bases de Schiff sont aussi utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

I.4. Bases de Schiff greffées sur le chitosane

I.4.1. Introduction

Le développement dans le domaine de la chimie bio-organique a augmenté l'intérêt pour les composés de base de Schiff greffées sur le chitosane, car il a été reconnu qu'un grand nombre de ceux-ci peuvent servir de modèles pour les espèces biologiquement importantes.

Il existe plusieurs travaux de recherche réalisés ; afin de présenter la synthèse et la caractérisation de ces produits.

On peut distinguer deux catégories de greffage du chitosane : une voie directe et une autre indirecte.

I.4.2. Synthèse de bases de Schiff

a) Par voie directe

La voie directe et la plus simple, il suffit de mettre en réaction une cétone ou un aldéhyde (qui est le cas de notre étude) avec le chitosane. On prend comme exemple la synthèse présentée dans l'article publié dans le journal américain de la technologie alimentaire [3].

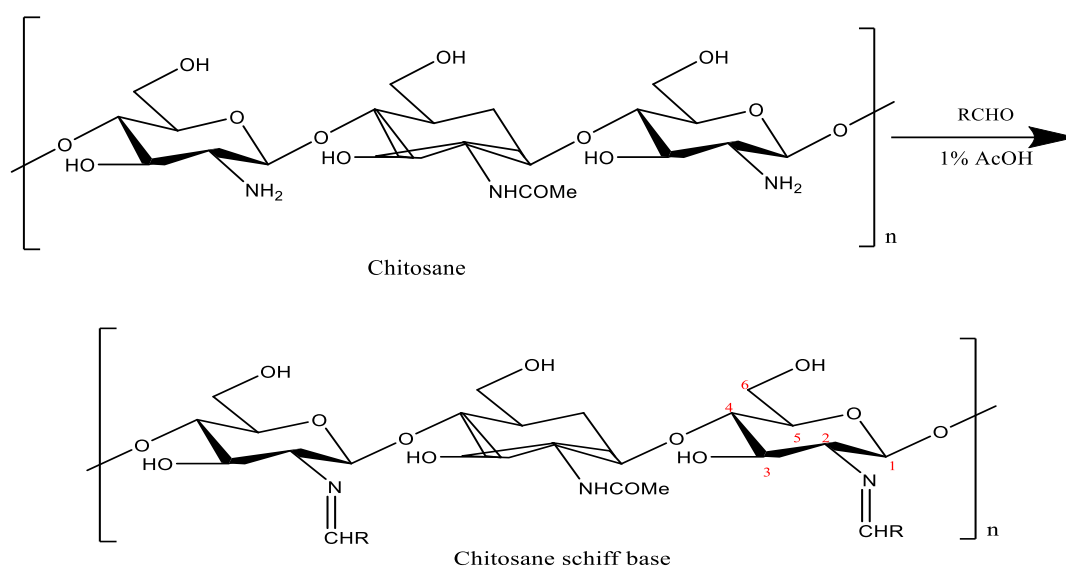


Figure I.8. Schéma de synthèse des bases de Schiff supportées par le chitosane [3].

Structure chimique N°4 d'une base de Schiff greffée sur le chitosane

La conception et la synthèse de quatre Schiff composés basiques supportés par chitosane ont été étudiés dans le travail mentionné par réaction du chitosane de faible masse moléculaire avec différents aldéhydes aromatiques comprenant benzaldéhyde et trois de ses dérivés, le p-chlorobenzaldéhyde, N-diméthylaminobenzaldéhyde et P-méthoxybenzaldéhyde (anisaldéhyde, l'aldéhyde d'origine naturelle)

Dans cette étude. Les propriétés chimiques et structurales de ces composés ont également été caractérisés par différentes méthodes, telles que les UV, FT-IR et la spectroscopie de ¹H-RMN et de microscopie électronique à balayage (MEB). Le travail est également étendu pour évaluer l'activité antibactérienne de ces composés de Schiff de base à base de LMWC-contre deux espèces de bactéries Gram-positives (*Staphylococcus aureus* et *Streptococcus pyogenes*) et deux espèces de bactéries Gram négatif (*Escherichia coli* et *Shigella dysenteriae*) [3].

b) Par voie indirecte

La voie indirecte consiste à synthétiser une simple base de Schiff au départ, par réaction entre un dicétone et une amine, puis à greffer la base obtenue sur le chitosane, on obtiendra à la fin de cette réaction, deux bases de Schiff au lieu d'une seule, une qui est simple, et l'autre greffée sur le chitosane. On prend comme exemple la réaction présentée dans l'article publié dans le journal international des macromolécules biologiques et illustrée dans la figure suivante [18].

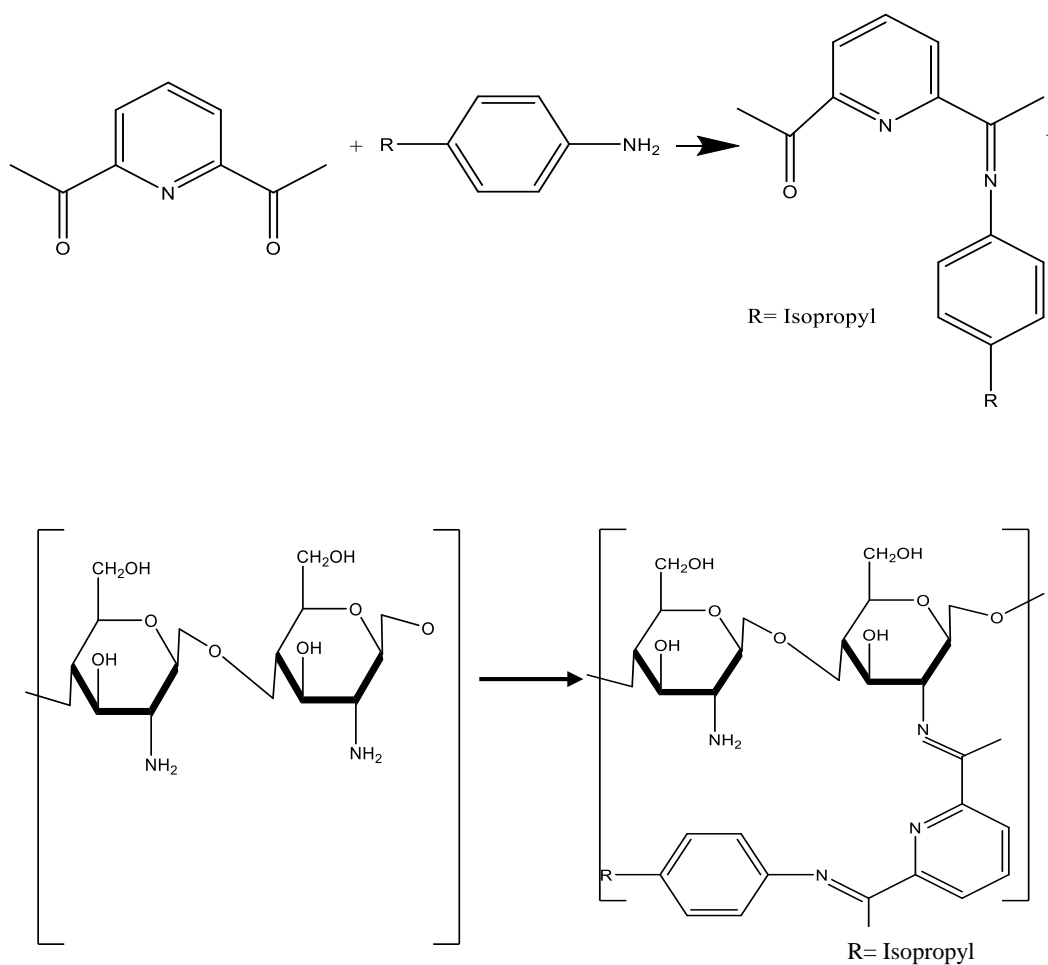


Figure I.9. Synthèse de O- carboxyméthyle, bases de Schiff et chitosane [18].

I.5 – Conclusion

Il est bien connu que le chitosane a une grande biocompatibilité et biodégradabilité, et en raison de son activité antifongique, son activité biologique et ses propriétés inhabituelles physico-chimiques, il a été appliqué aux produits pharmaceutiques, à la nourriture ... etc.

En outre, des groupes imine des bases de Schiff ont montré de meilleures activités physiologiques applicables dans le domaine antibactérien, anti-inflammatoires ainsi que des domaines antiviraux.

Par conséquent, la coordination entre les deux qui est le greffage des bases de Schiff sur le chitosane, nous permet d'avoir plusieurs nouvelles propriétés requises pour ouvrir de nouveaux horizons pour la recherche.

Références

- [1] Mokrani Nadir, « Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane>>, Mémoire de Magister, Université M'Hamed bougara-Boumerdes, 2013.
- [2] <http://murielortmans.be/les-algues-alliees-de-notre-forme.com>.
- [3] Clarinval, A.M., Monfort .W, Les polymères biodégradables. CRIF, 2003, p79.
- [4] Chen SC., Lu Y. <<Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery>>. Adv. Drug Delivery Rev, 2004, p1621–1633.
- [5] Holy N.R, Michel P, & Philippe D, « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », *Base* [En ligne], 2006, p185-196.
- [6] <http://aepichem.over-blog.com/article-16257022.html>
- [7] Tolaimate A., J. Desbrières, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon et P. Vottero « On The Influence of Deacetylation Process on The Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin ». *Polymer*, 1999, p2463 2469.
- [8] <http://www.thecambodiaherald.com/>
- [9] Elias A, « Étude du processus de coagulation-floculation du système montmorillonite-chitosane dans l'élimination de métaux de transition », Université du QUÉBEC À MONTRÉAL, 2006 p. 8-13
- [10] Hejazi, R. et M. Amiji. *Polymérie Biomaterials*. 2e éd., New York, Marcel Dekker, 2002.
- [11] Ravi K, M. N. V. « A Review of Chitin and Chitosan Applications ». *Reactive and Functional polymers*, 2000, p1-27.
- [12] Aiba, S.-1.. « Studies on Chitosan : 1. Determination of the Degree of Nacetylation of Chitosan by Ultraviolet Spectrophotometry and Gel Permeation Chromatography ». *International Journal of Biological Macromolecules*, 1986, p173-176.

[13] Benali A, « Préparation des composites argile-chitosane, application a la rétention des colorants », mémoire de master, UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID – TLEMCEN,2013, p.20

[14] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology 1997.

[15] Kadri L , <<Acylation d'une amine primaire en veut de l'obtention d'un précurseur de base de schiff>>, Mémoire de fin d'études, Université de Ouargla, 2011.

[16] Jarrahpour A, « Synthesis of 2-({[4-(4-{{(E)-1-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl) methylidene amino} phenoxy) phenyl imino} methyl) - 6 -methoxy phenol », *Molbank*, 2004.

[17] Kurt R ; <<the Reaction of Benzaldehyde and Aniline>>, Organic Instructional Laboratories 1995.

[18] Talat B, Ayfer M, « Cu(II) and Pd(II) complexes of water soluble O-carboxymethylchitosan Schiff bases: Synthesis, characterization », Department of Chemistry, Faculty of Science and Letters, Aksaray University, Aksaray, Turkeya, 2015, p1-3.

Chapitre II :
Matériel et méthodes

Dans ce chapitre, nous parlons du matériel utilisé durant notre étude entre verrerie et appareils d'analyses.

II.1. Matériel :

II.1.1. Verrerie utilisée :

- Ballon Bicol 250 ml.
- Réfrigérant à boule.
- Cristalliseur.
- Plaque chauffante et agitateur magnétique.
- Thermomètre.
- Pipette (10- 25 ml).
- Pipette Pasteur.
- Boîte pétrie.
- Bouchon en verre.
- Dessiccateur.

II.1.2. Produits utilisés :

Ci-dessous sont présentés nos produits utilisés lors de la synthèse, leur masse molaire ainsi que la température de fusion :

Tableau II.I. Produits utilisés.

Produits	Masse molaire g/mol	T° fusion
Chitosane	Masse moléculaire moyenne	
Acide acétique	60,05	16,64 °C
Acide chlorhydrique	36,46	-30 °C (HCl 30%)
Ethanol	46,06	-114 °C
Méthylbenzaldéhyde	120.14	-6.00 °C
Chlorobenzaldéhyde	140.56	45-50 °C
Bromobenzaldéhyde	185.02	55-58 °C

II. 2. Méthodes de caractérisation :

Afin de caractériser les produits que l'on a obtenus après synthèse, nous avons utilisé des méthodes spectrométriques : spectroscopie infrarouge (IRTF), spectroscopie ultraviolet (UV), ainsi que des analyses thermogravimétriques (ATG), analyses de diffraction des rayons X (DRX) et analyses de tensiométrie.

II.2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF) :

Principe :

La spectroscopie infrarouge est une technique qui résulte de l'interaction rayonnement matière. En effet, lorsqu'on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer et ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibration de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibration de déformation).

Cette technique peut aussi nous renseigner sur les différents types de vibrations des liaisons dans un composé donné, comme elle permet aussi de déterminer certaines grandeurs caractéristiques telles que la constante de force et la longueur des liaisons interatomiques. D'une manière générale et simplifiée dans un spectre IR, on peut distinguer deux régions :

- La première du côté des fréquences élevées, comporte des bandes de vibration de Valence notée ν . Dans cette région deux composés différents mais possédant les Mêmes groupements fonctionnels auront à peu près le même spectre.

- La seconde vers les faibles fréquences, comporte des bandes de vibration de déformation notée δ . Les vibrations de déformation des groupements fonctionnels et de la molécule entière, donnant un spectre différent d'un composé à un autre [1].

Appareil utilisé :



Figure II.1. Appareil infrarouge Agilent Technologies Cary 600 Series FTIR spectromètre.

II.2.2. Spectroscopie ultraviolet-visible (UV) :

Principe :

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, et c'était le cas dans notre étude : on a dissous environ 25 mg de chacun de nos produits dans 50 ml d'une solution d'acide acétique de diluée 1%.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde [2].

Appareil utilisé

Figure II.2. Appareil UV Optizen 1412V-FB

*II.2.3. Analyses thermogravimétriques (ATG) :**Principe :*

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais : thermogravimetric analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation (recherchée dans notre étude), l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants [3,4].

Appareil utilisé :



Figure II.3. Appareil ATG SDT Q600

II.2.4. Diffractions des rayons X (DRX) :

Principe :

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations.

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X [5].

Appareil utilisé :



Figure II.4. Appareil DRX Rigaku miniflex 600

II.2.4. Tensiométrie :

Principe :

La tension superficielle est un phénomène physico-chimique lié aux interactions moléculaires d'un fluide. Elle résulte de l'augmentation de l'énergie à sa surface qui en augmente localement la cohésion.

Pour cela, une lamelle en verre très fine est approchée à la surface de nos solutions jusqu'à se mettre en contact, et donc on remarque le déplacement du liquide à travers la lamelle par capillarité. La valeur de la tension de surface est affichée sur l'appareil.

Appareil utilisé :



Figure II.5. Tensiomètre GIBERTINI TSD (digital tensiometre)

Références

- [1] Ben hmouda.S, Synthèse et caractérisation d'un radiotraceur cérébral, mémoire de master, université 7 novembre, CARTHAGE, 2010, p27.
- [2] Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 2007, p169-173.
- [3] John A. Dean, *The Analytical Chemistry Handbook*, New York, Mc GrawHill, 1995, p15.1–15.5.
- [4] Erno P, *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, Boca Raton, 1995, p181–191.
- [5] Eberhart J.P, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux*, éd. Doin éditeurs, 1976.

CHAPITRE III :
Partie expérimentale

III. 1 – Mode opératoire

III.1 .1. Dissolution du chitosane

Dans un ballon Bicol de 250 ml muni d'un réfrigérant, on dissout 1 mmol de chitosane dans 10-12 ml d'éthanol en agitant à température ambiante et pendant 4 heures. On ajoute 4 ml d'acide acétique à la solution pour une bonne dissolution.

III.1 .2. Dissolution des aldéhydes

On dissout 1mmol de chaque aldéhyde dans 1-2 ml d'éthanol.

Aldéhydes utilisés

1. 4-Méthylbenzaldéhyde.
2. Chlorobenzaldéhyde.
3. Bromobenzaldéhyde.

III.1 .3. Lancement de la réaction

Après 4h d'agitation, le chitosane ne se dissout pas, mais on remarque plutôt un gonflement.

On verse la solution (aldéhyde + EtOH) dans le ballon contenant le chitosane, on pose ce dernier dans un bain-marie et on chauffe jusqu'à atteindre une température stabilisée à environ 75°C (sous agitation toujours). On porte à reflux, et on suit la réaction pendant 24h.

III.1 .4. Récupération du produit

Après la fin de la réaction, on récupère le produit qui est sous forme d'un gel jaune foncé, on filtre sous vide pour éliminer le maximum de solvant, on lave 2 à 3 fois avec de l'éthanol, après on sèche à l'étuve à 90°C pendant 1 jour. Et enfin, on met le produit dans un dessiccateur (à gel de silice) pour éliminer toutes traces de solvant.

Nos produits finaux sont :

- Structure chimique N°5 : 4- Méthylbenzaldéhyde greffé sur le chitosane.
- Structure chimique N°6 : Chlorobenzaldéhyde greffé sur le chitosane.
- Structure chimique N°7 : Bromobenzaldéhyde greffé sur le chitosane.

Ils sont sous forme de granulés jaunâtres, illustrés dans la figure suivante :

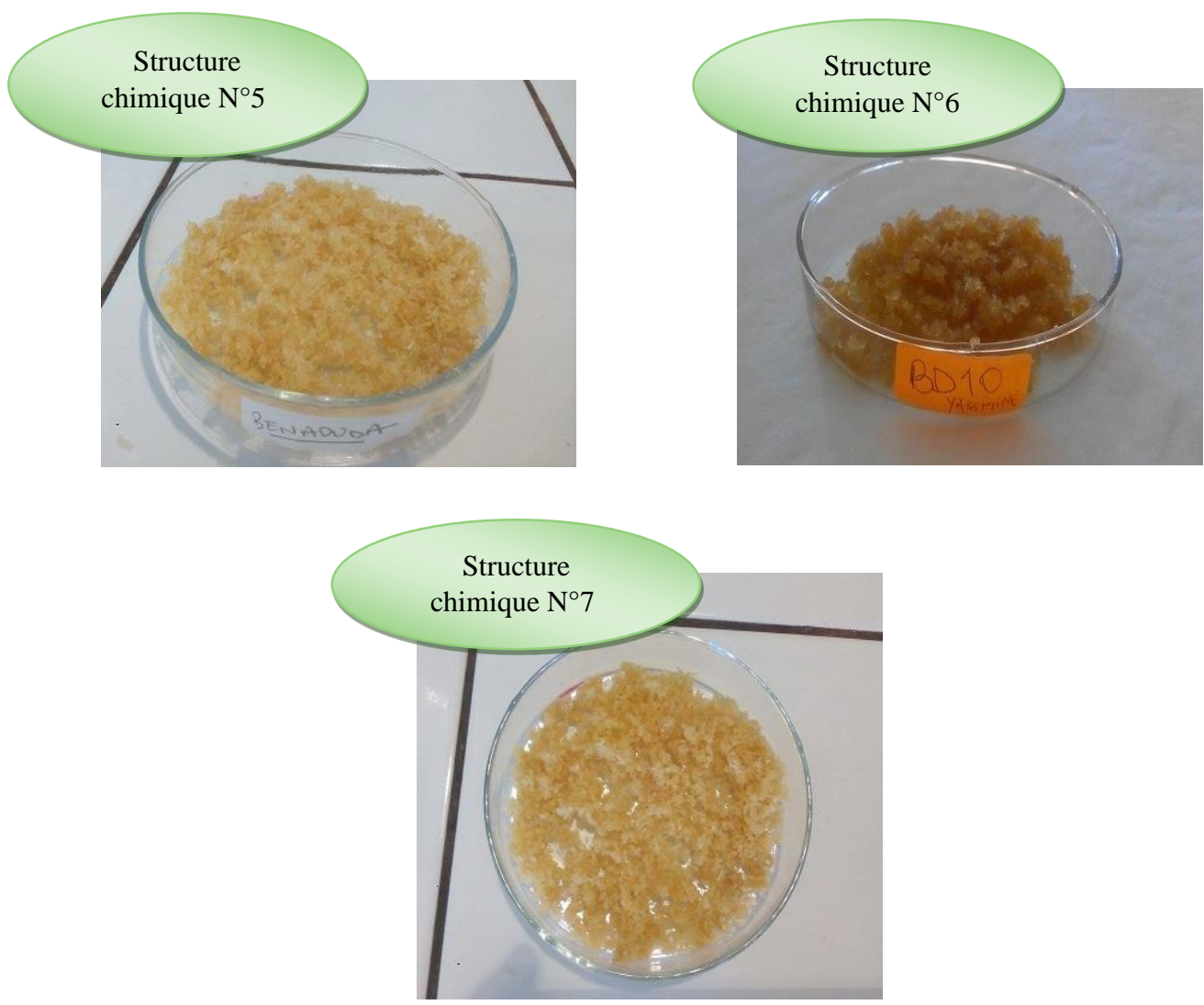


Figure III.1. Aspect visuel des produits synthétisés

III. 2 – Mécanisme réactionnel général proposé

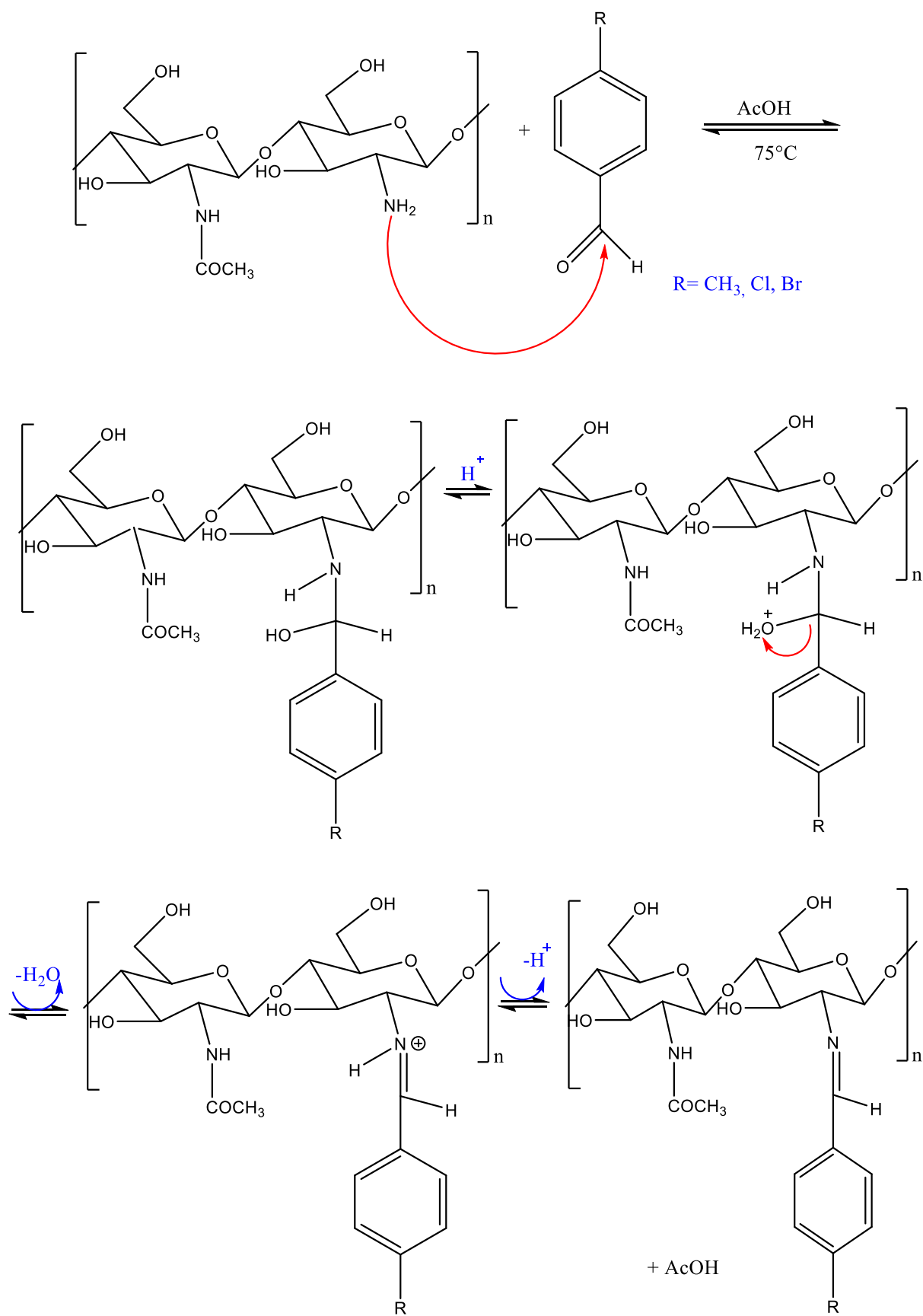


Figure III.2. Mécanisme générale de la réaction de condensation entre le chitosane et un aldéhyde cyclique

- Caractéristiques des produits obtenus

Tableau III.1. Caractéristiques des produits obtenus.

Produits	%Initial (ald/chi)	Temps de réac (h)	Masse finale (g)
Chitosane+ 4-méthylbenzaldéhyde	9.33	24	1.54
Chitosane+ chlorobenzaldéhyde	8.66	24	1.55
Chitosane+ bromobenzaldéhyde	8.00	24	1.52

% initial = masse initiale de l'aldéhyde utilisé / masse initiale du chitosane utilisé.

III. 3. Solubilité des produits

Nous avons testé la solubilité du chitosane et des bases de Schiff greffées sur ce dernier en utilisant 4 solvants différents. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Résultats des tests de solubilités du chitosane et des différents produits.

Produits	HCl (1%)	AcOH (1%)	DMSO	Acétate d'éthyle
Chitosane	LS	S	Gonflement	NS
Chitosane+ 4-méthylbenzaldéhyde	LS	S	Gonflement	NS
Chitosane+ chlorobenzaldéhyde	LS	S	Gonflement	NS
Chitosane+ bromobenzaldéhyde	LS	S	Gonflement	NS

S : soluble.

LS : Légèrement soluble.

NS : Non soluble.

- ✓ Le chitosane ainsi que ses dérivés bases de Schiff ne sont solubles que dans une solution d'acide acétique diluée (1%).

CHAPITRE IV :

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, on va discuter les résultats que l'on a obtenu après caractérisation du chitosane et des polymères modifiés en utilisant plusieurs méthodes de caractérisation.

IV. 1. Spectroscopie Infrarouge (IRTF) :

Les analyses sont faites dans l'intervalle de nombre d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1}

IV. 1. 1. Chitosane :

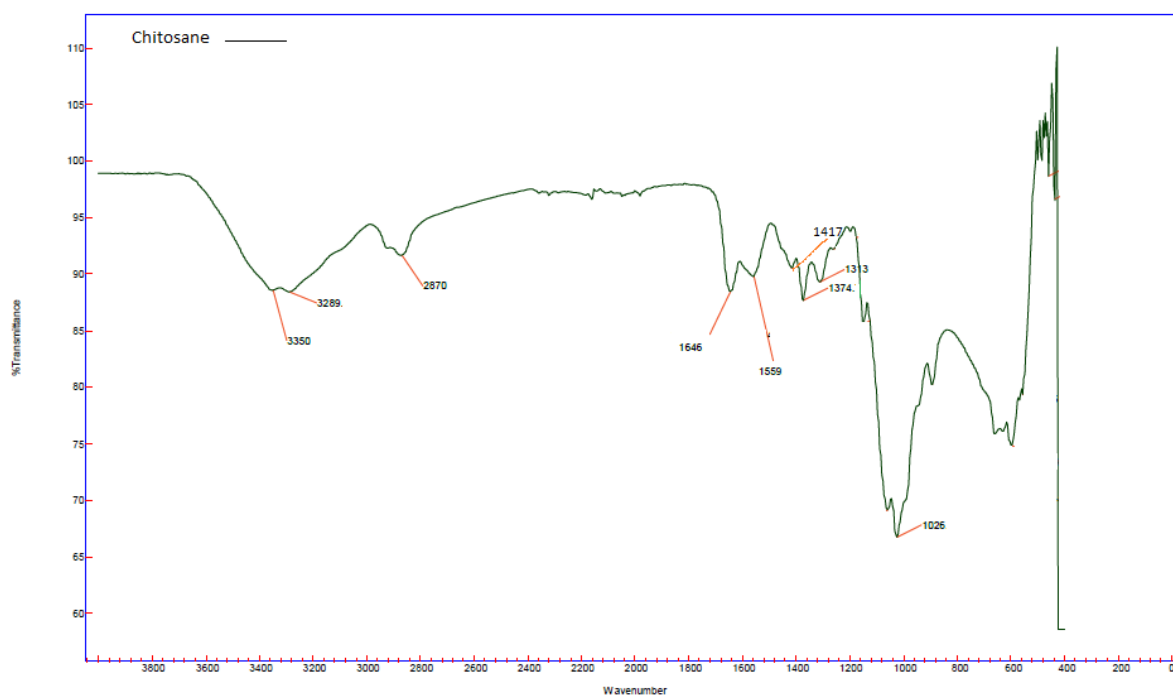


Figure IV.1. Spectre IR du chitosane.

Dans le tableau suivant sont présentées les bandes d'absorbance caractéristiques du chitosane.

Tableau IV.1. Bandes d'adsorption en Infrarouge du chitosane.

Bandes d'adsorption en Infrarouge (cm^{-1})	Attribution
3350	O-H
3289	N-H
1026	C-O-H

2870-1417	C-H
1313	C-N
1646	Amide I : C=O
1374	CH ₂ – CH ₃
1559	Amide II : N-H

IV. 1. 2. Chitosane + 4-méthylbenzaldéhyde

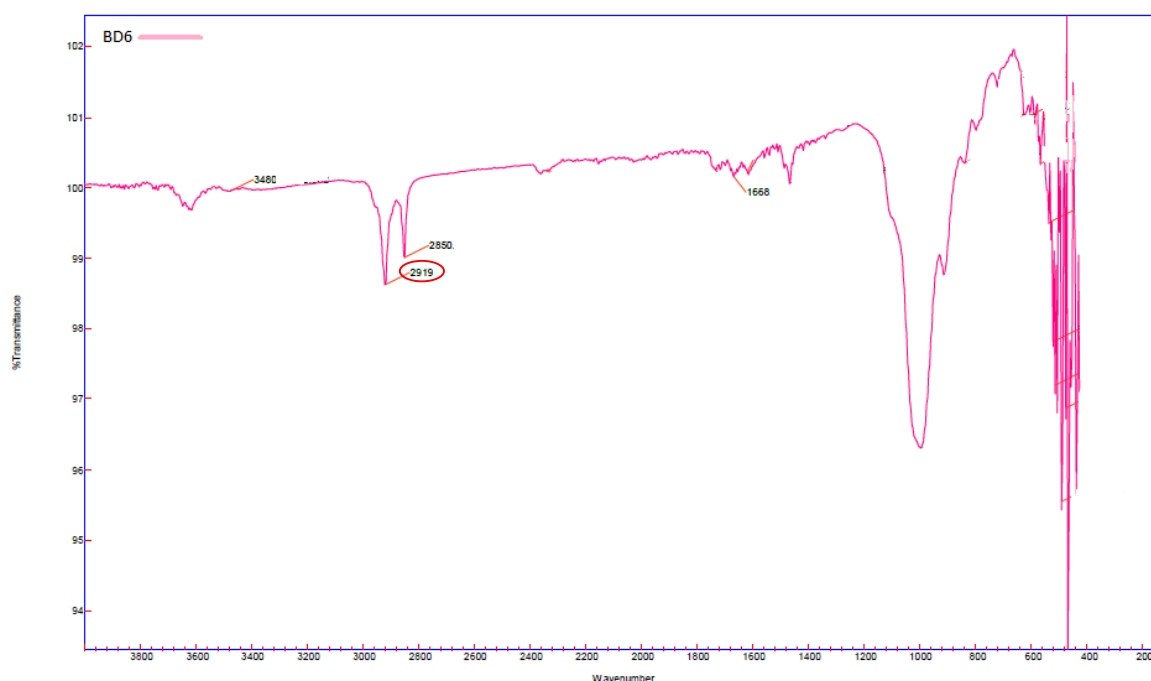


Figure IV.2. Spectre IR de la structure chimique N°5.

Sur la figure IV.2. est présenté le spectre du produit 4-Méthylbenzaldéhyde/chitosane.

Le spectre montre une bande d'absorption entre 3200 et 3600 cm⁻¹ probablement due aux vibrations de valence des fonctions O-H et N-H du chitosane. Une bande à 2850 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence des liaisons C-H et -CH₂. La bande qui apparaît à 2919 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence qui indique la présence d'un méthyle.

Une autre bande apparait à environ 1668 cm^{-1} indique la présence de la fonction C=N (imine) attribué au 4-méthylbenzaldéhyde greffé sur le chitosane, Cette dernière bande confirme la formation de la base de Schiff.

IV. 1. 3. Chitosane + chlorobenzaldéhyde :

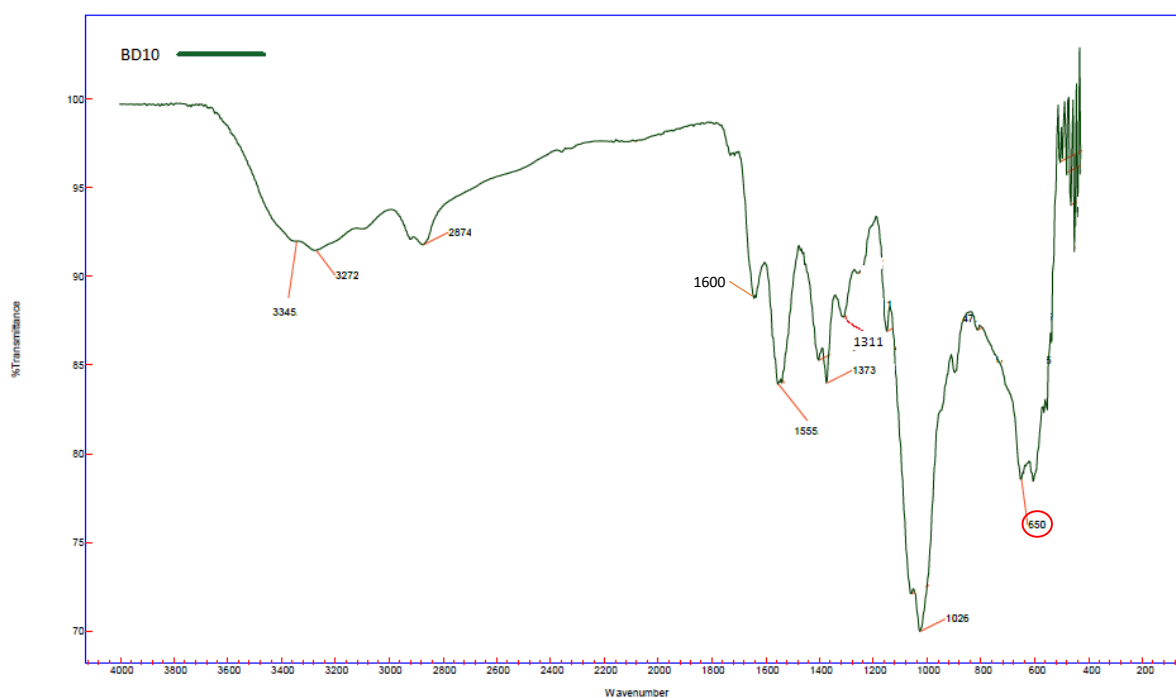


Figure IV.3. Spectre IR de la structure chimique N°6.

Sur la figure ci-dessus est présenté le spectre du produit chlorobenzaldéhyde/chitosane.

On note la présence des bandes de vibration de valence des liaisons C-O-H du chitosane à 1026 cm^{-1} . La bande de vibration de déformation qui apparait sur le spectre à 1555 cm^{-1} est attribuée à la présence des liaisons N-H (amide II).

La bande à 3345 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence des fonctions O-H et des fonctions N-H du chitosane.

La bande à 1600 cm^{-1} indique la présence d'une liaison C=C aromatique relative au Chlorobenzaldéhyde.

La bande à 650 cm^{-1} confirme la présence de vibration de valence des fonctions C-Cl de l'aldéhyde greffé sur le chitosane.

Et de plus on a une bande à environ 1650 cm^{-1} qui représente la fonction imine de la base de Schiff [1].

A partir de la comparaison des deux spectres respectifs de ce produit et du chitosane, on peut conclure que l'aldéhyde est fixé sur le chitosane. Ceci est confirmé par la présence des bandes caractéristiques des deux constituants (chlorobenzaldéhyde et chitosane) ainsi que celle de l'imine.

IV. 1. 4. Chitosane + bromobenzaldéhyde :

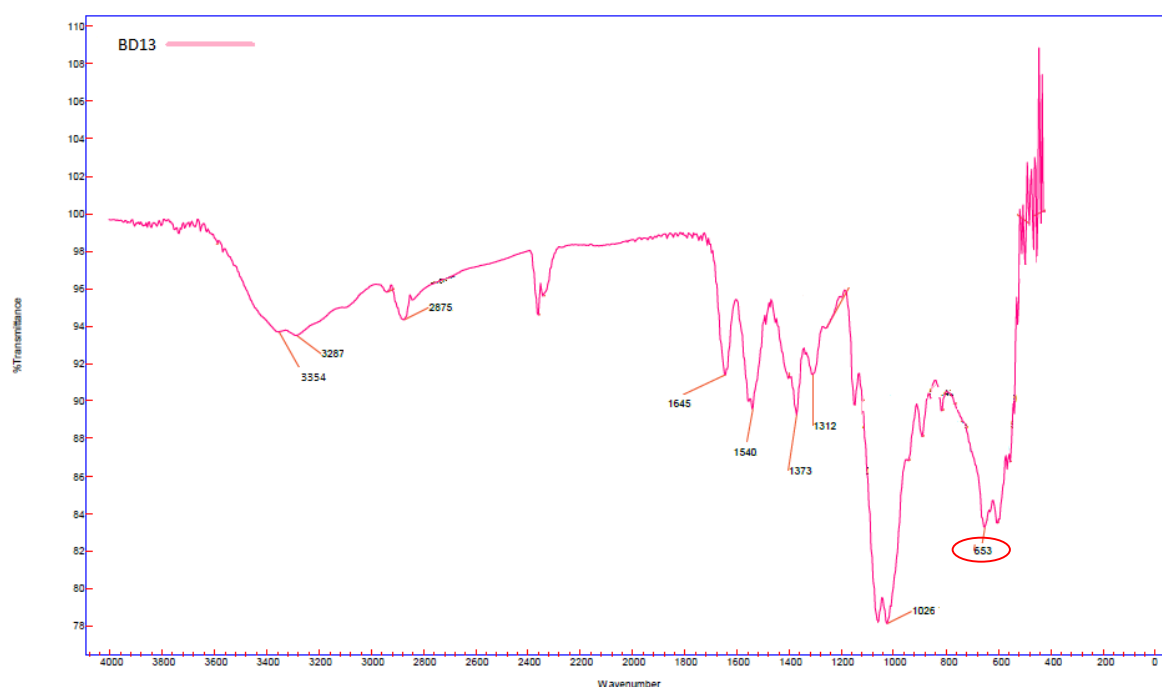


Figure IV.4. Spectre IR de la structure chimique N°7.

La figure IV.4. Présente le spectre du Chitosane + bromobenzaldéhyde

Ce dernier comporte toutes les bandes caractéristiques du chitosane, et de plus, on remarque la présence d'une bande d'absorption relative au brome à environ 653 cm^{-1} , ce qui nous indique que le Bromobenzaldéhyde utilisé est bien greffé sur le chitosane.

Remarque :

Sur les trois derniers spectres, il n'y a aucune preuve de la présence des aldéhydes libres, qui peuvent être caractérisées par des pics apparaissant autour de 1665 cm^{-1} en raison de groupes

aldéhydes aromatiques libres. Ces résultats confirment la formation des bases de Schiff greffées sur le chitosane par réaction avec des aldéhydes sans résidus traçables d'aldéhydes libres.

IV. 2 : SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE :

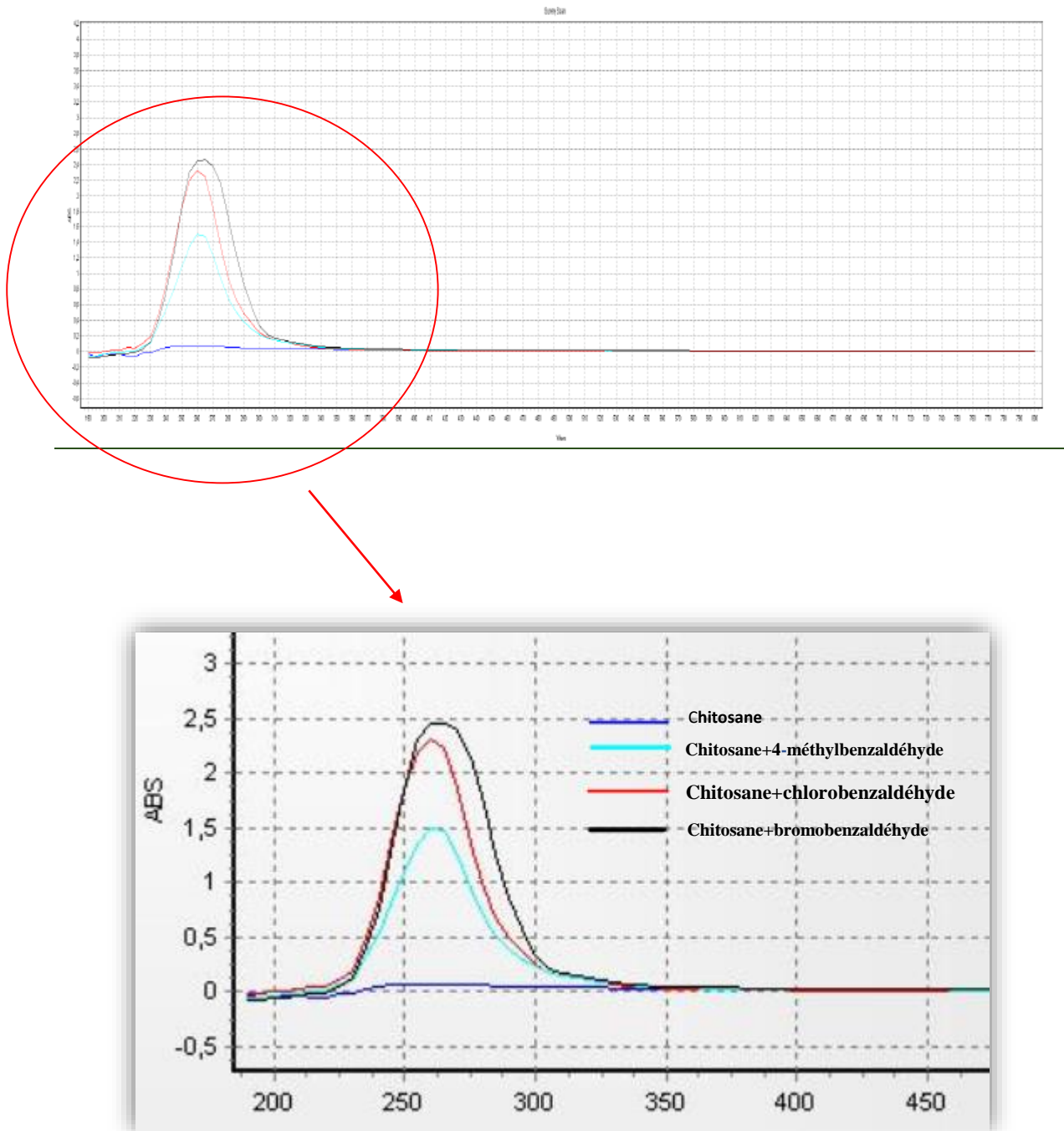


Figure IV.5. Spectres UV-VISIBLE du chitosane modifié par les différents aldéhydes aromatiques.

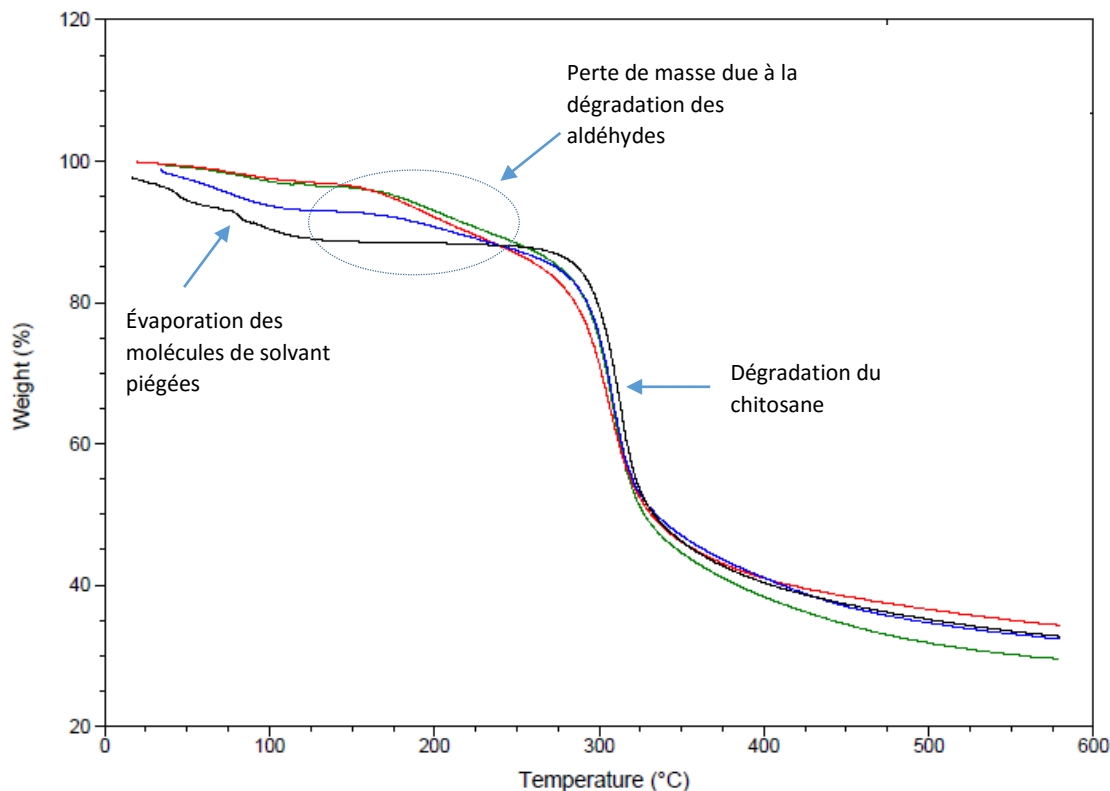
La figure IV.5. représente les spectres d'absorption UV-visible de chitosane et ses bases de Schiff enregistrés dans la gamme de 190 à 800 nm. Les bandes d'absorption sont sensiblement présentées dans le spectre UV à 225, 250 jusqu'à 350 nm.

D'après la Figure IV.5, le chitosane sans et avec modification par les aldéhydes absorbe faiblement, une bande large, de faible absorbance, étalée entre 225 et 350 nm est observée. Par conséquent, la modification de notre polymère qui conduit à la formation des bases de Schiff est prouvée par l'apparition d'une bande d'absorption dans l'UV à 265 nm qui ne présente aucun effet bathochrome ou hypsochrome, cette dernière peut être attribuée aux transitions électroniques sur le noyau aromatique des différents aldéhydes. L'intensité de cette bande dépend essentiellement du Taux de modification.

Le bromobenzaldéhyde greffé sur le chitosane étant le polymère greffé ayant la bande la plus intense ($A= 2.5$) est le polymère avec le taux de modification le plus élevé, un résultat qui peut être exprimé par l'hyper réactivité de bromobenzaldéhyde vis-à-vis les attaques nucléophiles, ceci est dû à la bonne nucléophilie du brome par rapport au méthyl et le chlore.

IV.3 : Analyses thermogravimétriques (ATG) :

Les analyses sont effectuées en augmentant la température de 10°C par minute jusqu'à atteindre 800° C sous azote.



δ

Figure IV.6. : thermogramme ATG des 4 produits superposés.

Le thermogramme de chitosane est divisé en trois parties, la première est entre 10° et 175°C, elle correspond à une perte de masse de 10% attribué à l'évaporation des molécules de solvant piégé entre les chaînes polymériques durant l'étape de la production.

La deuxième partie correspond à une perte de masse rapide de 40 % entre 280 et 320 °C est due à la dégradation des chaînes de chitosane. Au-delà de 320°C une perte de masse continue mais faible est observée.

La modification du chitosane par les aldéhydes conduit à des modifications dans son comportement thermique. Une partie supplémentaire est observée dans le cas des polymères greffés, cette dernière se trouve entre 175 et 270 °C et est due à la dégradation des aldéhydes fixés sur les chaînes de chitosane. L'effet de la modification se manifeste aussi au niveau de la partie de dégradation rapide par rapport au chitosane seul. On remarque une déviation négative de la température de début de dégradation qui passe de 280°C pour le chitosane seul à 270°C pour le Chitosane+4-méthylbenzaldéhyde, Chitosane+bromobenzaldéhyde et 265°C pour le Chitosane+chlorobenzaldéhyde.

Cette observation est expliquée par le changement de la morphologie de chitosane et l'élargissement de réseau polymérique causé par la substitution avec les aldéhydes qui favorise une bonne diffusion de la chaleur dans le polymère. La perte de masse dans cette partie est de 40% ce qui est logique car cette perte n'est attribuée qu'au chitosane [2].

IV.4 : analyses de Diffractions des rayons X (DRX)

Pour effectuer cette étude, on s'est référé à un diffractogramme DRX caractéristique du chitosane pris de la littérature [3], dans le but de le comparer avec nos résultats d'analyses effectués sur le bromobenzaldéhyde et le chlorobenzaldéhyde greffés sur le chitosane.

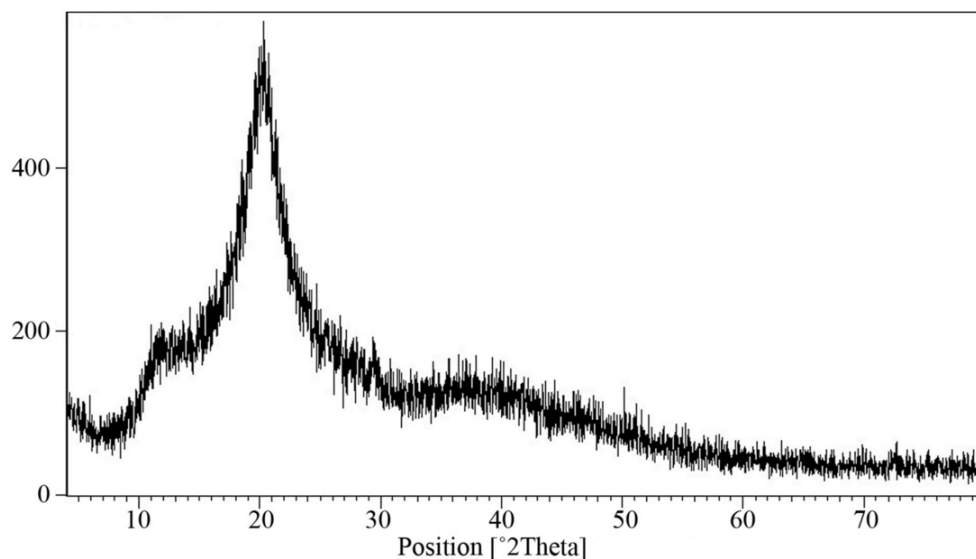


Figure IV.7. : Diffractogramme DRX du chitosane [3].

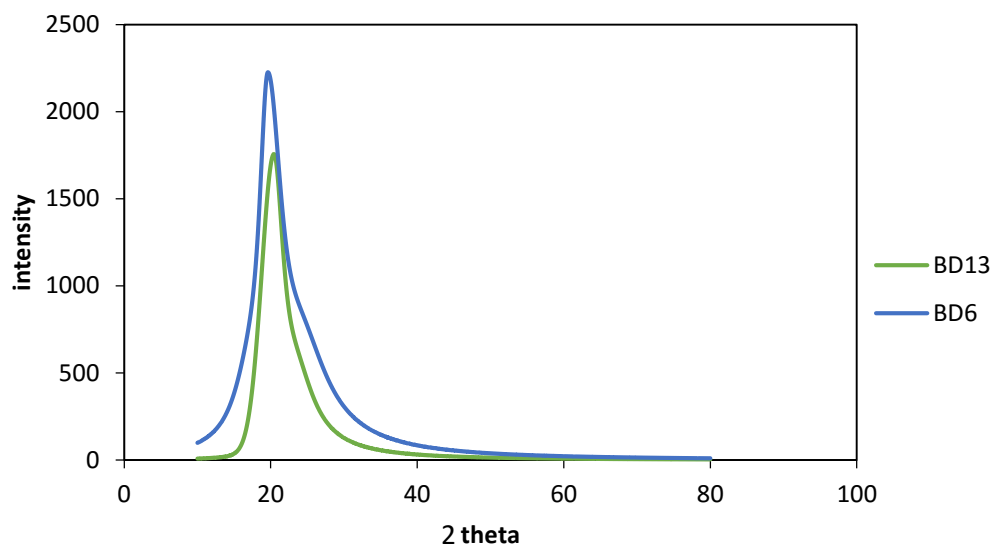


Figure IV.8. Diffractogrammes DRX des structures chimiques 6 et 7.

Le chitosane seul présente un seul pic à 20° [4] et c'est le cas quand il est greffé aussi, ce qui nous indique que le chitosane ne change pas totalement de morphologie après greffage. Le chitosane après modification conserve donc ses propriétés cristallographiques assuré par la position du pic qui ne change pas dans les deux cas.

En comparant entre les deux polymères greffés, il y'a une différence d'intensité, ce qui peut être expliqué par le fait que la substitution du chitosane par le 4-méthylbenzaldéhyde donne un polymère plus cristallin que celui greffé par le bromobenzaldéhyde. D'autre part, le pic de ce dernier est plus large que celui du Chitosane supportant le chlorobenzaldéhyde. Ceci veut dire que la modification dans ce cas est plus importante et donc le chitosane greffé est moins cristallin.

IV. 5 : Analyses par tensiométrie :

Pour effectuer ces analyses, nous avons préparé 4 solutions par dissoudre 25 mg de chaque produit (chitosane ainsi que les 3 polymères greffés) dans 50 ml d'une solution d'acide acétique diluée 1% (sous agitation pendant 5h). Les résultats des analyses de tensiométrie sont présentés dans le tableau 6 :

Tableau IV.2. Résultats d'analyses de tensiométrie.

Solvants utilisés	Eau distillée	Solution diluée (ac.ac 1%)	Chitosane	Produit de structure chimique N°5	Produit de structure chimique N°6	Produit de structure chimique N°7
Tension superficielle (mN/m)	0.084	0.162	0.100	0.123	0.128	0.144

La première chose que l'on peut remarquer est la diminution de la tension superficielle une fois le chitosane ajouté à la solution, elle est passée de 0.162 à 0.100 (mN/m) ; cela peut être expliqué par le fait que le chitosane se charge positivement dans un milieu acide et prend le rôle d'un tensioactif tel que la partie chargée est hydrophile, la chaîne carbonée est donc hydrophobe et se dirige vers la surface pour occuper une partie de celle-ci ce qui diminue la tension superficielle.

Par contre, pour les solutions d'acide acétique dilué + bases de Schiff greffées sur le chitosane, on remarque l'augmentation de la tension superficielle (qui varie selon la nature de chaque substituant), cela est expliqué par la formation des micelles contenant les cycles benzyles très insolubles dans le milieu aqueux.

On peut tirer comme conclusion de cette étude que les bases de Schiff greffées sur le chitosane sont plus hydrophobes que le chitosane seul [5].

Références

- [1] Adjroud Y, « Synthèse de nouveaux dérivés BENZOXAZOLINONIQUES étude structurale et activité biologique », mémoire de magister Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2011, p39.
- [2] Baran T, Mentès A, *Int. J. Biol. Macromol*, 2015, p9.
- [3] Abdeen, Z. and Mohammad G, Study of the Adsorption Efficiency of an Eco-Friendly Carbohydrate Polymer for Contaminated Aqueous Solution by Organophosphorus Pesticide. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2014, p16-28.
- [4] Baran T, Mentès A, *Int. J. Biol. Macromol*, 2015, p11.
- [5] Emad A. Soliman, Salah M, Hammed M, Abd-Elbary and Ahmed R. Abou-zeid. « Low Molecular Weight Chitosan-based Schiff Bases : Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity.>> *A. J. of Food Technology*, 2013, p17-30.

Conclusion générale

Et

Perspectives

Trois composés de bases de Schiff greffés sur le chitosane ont été synthétisés avec succès par condensation de chitosane avec le 4-méthylbenzaldéhyde, le chlorobenzaldéhyde et le bromobenzaldéhyde dans des conditions d'acide concentré.

Ces poly-bases de Schiff ainsi que le chitosane ont été caractérisés par plusieurs techniques, La spectrophotométrie UV-VISIBLE, La Spectroscopie Infrarouge (FTIR), L'Analyse thermogravimétrique (ATG), La tensiométrie et La diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse infrarouge nous a permis de confirmer le greffage de nos bases de Schiff sur la chaîne du chitosane, ceci s'est traduit par l'apparition des bandes caractéristiques des substituants ainsi que celle de l'imine. En outre, Sur les trois spectres du chitosane greffé, on a remarqué l'absence de la bande à 1665 cm^{-1} qui caractérise les aldéhydes aromatiques libres. Ce qui indique l'efficacité de nos greffages.

Nous avons pu déterminer grâce aux analyses thermogravimétriques, les températures de dégradation du chitosane et ses bases de Schiff, et su l'influence des substituants sur ces températures qui varient entre 265°C - 275°C pour les dérivés et 280°C pour le chitosane seul.

Les thermogrammes enregistrés pour les différents copolymères obtenus montrent la destruction de réseau cristallin du chitosane à cause de la fixation des groupes modifiants.

D'autre part, les analyses de tensiométrie nous ont indiqué que les bases de Schiff greffées sur le chitosane sont plus hydrophobes que le chitosane seul ce qui explique la variation de la tension superficielle dans chaque cas.

La diffraction aux rayons X nous a indiqué que le greffage du chitosane avec le 4-méthylbenzaldéhyde augmente la cristallinité du chitosane seul.

Le récent travail présente plusieurs perspectives. La caractérisation des copolymères obtenus par modification chimique du chitosane reste incomplète, nous programmons dans le future d'étudier la cinétique de la modification et d'estimer le taux de modification par UV-VISIBLE et Infrarouge. Les activités biologiques des bases de Schiff à base de chitosane peuvent être évaluées contre des souches bactériennes. Ces bases de Schiff présentent des activités antibactériennes plus fortes comparant avec celle de chitosane de poids moléculaire similaire. L'application du chitosane modifié dans le traitement des eaux sera aussi étudiée.

ملخص

في هذه الدراسة، تم تحضير قواعد شيف مبنية على الكيتوزان خلال تفاعل تكثيف بين الكيتوزان وثلاثة ألدهيدات أروماتية مختلفة: كلورو بنزالدهيد- برومو بنزالدهيد والميثيل بنزالدهيد. ثم تمت دراسة منتجاتنا بواسطة عدة طرق منها الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية، دراسة تحليل وزني حراري، حيود الأشعة السينية ودراسة التوتر السطحي. أظهر لنا تحليل الأشعة تحت الحمراء ظهور الفرقة الامتصاصية المميزة لقواعد شيف. وقد أكد تحليل الأشعة فوق البنفسجية على حدوث التطعيم من خلال الذروات الشديدة التي ظهرت في الطيف. كما استطعنا تحديد درجة حرارة ذوبان الكيتوزان ومشتقاته من خلال دراسة التحليل الوزني الحراري. كما أظهر قياس التوتر السطحي أن قواعد شيف المضافة الى الكيتوزان أكثر هيدروفوبية من الكيتوزان وحده.

الكلمات المفتاحية: الكيتوزان، الألدهيدات الأروماتية، التطعيم، قواعد شيف.

Abstract

In the present study, Schiff bases grafted onto the chitosan are synthesized by a condensation reaction between chitosan and three different aromatic aldehydes: p-methylbenzaldehyde, the chlorobenzaldehyde and the bromobenzaldehyde. Our products are then characterized by various methods including IR, UV, TGA, XRD and tensiometry. Infrared analysis showed us the appearance of the characteristic absorbance band to Schiff bases. UV analysis confirmed the substitution through intense peaks appeared in the spectrum. We were able to determine the temperature of degradation of chitosan and its derivatives through thermogravimetric study. Measuring the surface tension showed that Schiff bases grafted onto chitosan are more hydrophobic than the chitosan alone.

Keywords : chitosan, aromatic aldehydes, grafting, Schiff bases

Résumé

Dans cette étude, les bases de Schiff greffées sur le chitosane sont synthétisées par une réaction de condensation entre le chitosane et trois différents aldéhydes aromatiques : le p-Méthylbenzaldéhyde, le Chlorobenzaldéhyde et le Bromobenzaldéhyde. Nos produits sont ensuite caractérisés par différentes méthodes dont l'IR, l'UV, L'ATG, la DRX et la tensiométrie. L'analyse infrarouge nous a montré l'apparition de la bande d'absorbance caractéristique aux bases de Schiff. L'analyse UV nous a confirmé la substitution grâce aux intenses pics apparus dans le spectre. Nous avons pu déterminer la température de dégradations du chitosane ainsi que ses dérivées grâce à l'étude thermogravimétrique. La mesure de la tension superficielle a montré que les bases de Schiff greffées sur le chitosane sont plus hydrophobes que le chitosane seul.

Mots clés : chitosane, aldéhydes aromatique, greffage, bases de Schiff