

MA-540-174-1

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب - البليدة 1

Université SAAD DAHLAB-Blida 1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En : Chimie Appliquée

Thème

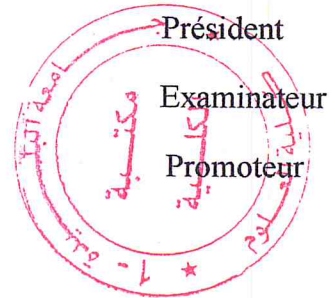
**Synthèse et caractérisation des complexes
d'inclusion à base de substrat naturel**

Préparé par : Hinas Amina

Soutenu publiquement le 30 /11/2017 devant le jury composé de :

Mr. Y .Bal	Professeur	USDB
Mr.A.Boulahouache	MAA	USDB
Mr.A. Ait Yahia	MAA	USDB

Blida, Novembre 2017



Remerciements

Le premier remerciement est à ALLAH le tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la santé pour accomplir ce travail.

Je voudrais adresser toute ma reconnaissance à mon promoteur Mr A. AitYahia Merci de m'avoir accueillie dans votre équipe et de m'avoir soutenue dans les périodes tempétueuses pour moi, merci de m'avoir enseigné la pratique des sciences et la rigueur de la démarche expérimentale, de m'avoir transmis votre capacité d'enthousiasme, merci de m'avoir offert cette grande liberté de travail et de m'avoir accordé votre confiance. J'ai énormément appris de vous et je Garderai longtemps le souvenir de votre enseignement.

Je tiens à remercier Mme Hamza, pour tous les encouragements, la confiance, la patience qu'elle vous avait accordée.

Je tiens aussi à remercier Mr. Boulahouache, Maître assistant à l'université Blida 1 et de chef département de chimie, pour ses précieux conseils

Durant ces années de formation.

J'aimerais bien remercier l'ensemble de l'équipe du laboratoire de chimie.

Mon appréciation et ma gratitude vont aussi à Mr. Bal A d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis très reconnaissante à Mr. Boulahouche pour avoir accepté aimablement d'examiner ce travail et de participer au jury de cette thèse.

Enfin, merci à tous ceux qui partagent ma vie et qui m'accompagnent avec tant d'amour et de tendresse. Merci à ma famille, et à mes amis.

Hinas Amina

DEDICACES

Merci à mon DIEU qui m'a donné la force pour accomplir ce mémoire

Avec les sentiments de la plus profonde humilité, je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes de ma vie :

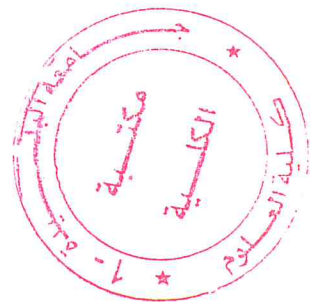
A mes chers parents MAMAN et MON PERE avaient apportés leur soutien moral dans les moments.

A Mes chers frères : Amine et Rahim et ma chère sœur : Nawel.

A mes amis(e)s d'enfance, mes camarades d'audioires et ceux de la faculté des sciences de l'université Saad Dahlab.

A ma chère famille Hinas, Mahdi, A Monsieur A. Ait Yahia qui m'a apporté son soutien moral.

Hinas Amina



Résumé

Les huiles essentielles sont des produits de composition complexe, elles sont constituées majoritairement de : composés terpéniques et composés aromatiques.

Ces composés sont doués de propriétés biologiques potentiellement actifs, malheureusement ils sont instables et difficiles à conserver au cours du temps.

Il serait alors intéressant de les encapsuler, dans le but de valoriser et d'augmenter le taux d'utilisation dans les différents formulations et préparations industriels.

Dans ce travail, nous allons utiliser la β -cyclo dextrine comme molécule-cage qui permettent la réalisation de cette encapsulation pour former des complexes d'inclusion.

La préparation des complexes d'inclusion substrats / β -CD a été réalisé en solution aqueuse. L'analyse par spectrophotométrie infra rouge a transformé de Fourier FT-IR, et la diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisés sur la β -CD et les complexes substrat / β -CD.

La formation des complexes d'inclusion à l'état solide, a été vérifiée sur la base des différents significatives notées sur les spectres KBr en infra rouge et les diffractogrammes DRX.

Les résultats montrent que les $CD_{(s)}$, sont capables d'encapsuler les composées étudiées, réduire leur volatilité, augmenter leur solubilité.

Les résultats de cette étude suggèrent, que les complexes d'inclusion substrats / β -CD peuvent être considérés comme outils prometteurs pour l'optimisation des formulations (alimentaire, pharmaceutiques, cosmétiques et industriels).

Mots clés : Complexe d'inclusion, cyclodextrine.

Abstract :

The essential oils are products of complex composition and consist mainly of : terpene compounds and aromatic compounds.

These compounds are endowed with biological properties that are potentially active, but they are unstable and difficile to preserve over time.

It would then be interesting to encapsulate them in order to valorize and increase the rate of use the different industrial formulations and preparation .

In this work we will use the β -cyclo dextrin as a cage molecule that allow the realization of this encapsulation to form inclusion complexes.

The preparation of the substrates / β -CD inclusion complexes was carried out in aqueous solute.

Analysis by FT-IR spectroscopy and DRX was carried for inclusion complexes and β -CD.

The formation of solid state inclusion complexes was verified on the basis of the significant differences noted in the KBr and the diffractograms of DRX.

Results showed that CD_(s) could successfully encapsulate substrats reduce their volatility, hance their solubility.

The substrats /CD inclusion complexes could be considered as a promising tool for formulation optimization.

Keywords : inclusion complexe , Cyclodextrin.

ملخص

الزيوت الأساسية هي منتجات من مخاليط معقدة تتكون اغلبيًا من مركبات تريبنية ومركبات عطرية. هذه المركبات تتميز بخصائص بيولوجية نشطة لسوء الحظ ليست مستقرة ويصعب الحفاظ عليها على مر الزمن. ولهذا السبب من المهم تغليفها لهدف تحسين زيادة نسبة استعمالها في مختلف الخلطات والتحضيرات الصناعية. في هذا العمل قمنا باستعمال β -CD كجزيئة القفص لقدرتها على تشكيل معقدات الضم تحضير معقدات تتم في محلول مائي.

أقيم التحليل IR وDRX على جزيئة القفص ومعقدات الضم تشكيل معقدات الضم في الحالة الصلبة تحقق على أساس الفرق الهام الموجود على البيانات

DRX وIR

من خلال النتائج تبين ان جزيئة القفص لديها القدرة على تغليف المركبات السابقة للتقليل من تبخرها ورفع انحلالها. من خلال النتائج لهذه الدراسة نقترح ان مركبات الضم يمكن ان نجعلها وسيلة لتحسين المخاليط في مختلف المجالات.

Table des Matières

	Introduction générale	
	Etude bibliographique	
	Chapitre I : Les huiles essentielles	
I	Les huiles essentielles	
I.1	Introduction.....	5
I.2	Définition des huiles essentiels.....	5
I.3	Composition chimique des huiles essentielles	5
	I.3.1 Les composés terpéniques.....	5
	I.3.1a Les composés mono terpènes.....	6
	I.3.1.b Les composés sesquiterpènes.....	7
	I.3.2 Les composés aromatiques	7
I.4	Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles	8
I.5	Contrôle de qualité	8
	I.5.1 L'espèce botanique.....	9
	I.5.2 L'organe producteur.....	9
	I.5.3 Le chémotype de la plante.....	9
I.6	Conservation des huiles essentielles.....	10
	Chapitre II : Cyclodextrines	
II	Cyclodextrines	
II.1	Introduction	12
II.2	Définition des cyclodextrines.....	12
II.3	Structure et propriétés des cyclodextrines.....	13
II.4	Domaine d'application des cyclodextrines.....	16
	II.4.1 Domaine pharmaceutique.....	16
	II.4.2 Domaine cosmétique.....	16
	II.4.3 Domaine alimentaire.....	16
	II.4.4 domaine de l'industrie chimique.....	17
	II.4.5 Domaine environnemental.....	17
	Chapitre III : Complexe d'inclusion	
III	Les complexes d'inclusion	
III.1	Introduction.....	19

Table des Matières

III.2	Formation des complexes d'inclusions.....	19
III.3	Les différents types de complexes.....	20
III.4	Mise en œuvre des Complexes d'inclusion	21
III.5	Forces conductrices de la complexation.....	22
III.6	Caractérisation des complexes d'inclusion	22
Partie Expérimentale		
Chapitre IV : Matériels et méthodes		
IV.1	Synthèse séparée des complexes d'inclusion « substrat / β -CD »	26
IV.2	Synthèse collective des complexes d'inclusion « substrat / β -CD ».....	28
	IV.2.1 Définition et composition de l'huile composée.....	28
	IV.2.2 Préparation des complexes d'inclusion à partir de l'HC	30
IV.3	Caractérisation des complexes d'inclusion	33
	IV.3.1 spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	33
	IV.3.2 La diffraction des rayons X (DRX)	33
IV.5	Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	34
Chapitre V : Résultats et discussion		
V.1	Analyse par infra-rouge IR	37
	V.1.1 Étude spectroscopique dans le cas du β -pinène.....	37
	V.1.2 Étude spectroscopique dans le cas de l' α -pinène.....	39
	V.1.3 Étude spectroscopique dans le cas du camphène.....	42

Table des Matières

	V.1.4 Étude spectroscopique dans le cas du limonène.....	44
	V.1.5 Étude spectroscopique dans le cas du p-cymène.....	46
	V.1.6 Étude spectroscopique dans le cas du mycène.....	51
	V.1.7 Étude spectroscopique dans le cas de l'ocimène.....	54
	V.1.8 Étude spectroscopique dans le cas de l'eugényl acétate.....	57
	V.1.9 Étude spectroscopique dans le cas du camphor.....	61
	V.1.10 Étude spectroscopique dans le cas du carvacrol.....	62
	V.1.11 Étude spectroscopique dans le cas du linalol.....	66
	V.1.12 Étude spectroscopique dans le cas du menthol.....	68
	V.1.13 Étude spectroscopique dans le cas du naphthol.....	70
	V.1.14 Étude spectroscopique dans le cas du thymol.....	74
V.2	Analyse par diffraction des rayons X.....	78
V.3	Analyse par Chromatographie en phase gazeuse.....	78
	Conclusion générale.....	79

Liste des tableaux		
Tableau	Titre	Page
Partie bibliographique		
Tableau 1 :	Propriétés physico-chimiques des trois principales cyclodextrines	15
Partie Expérimentale		
Méthode et matériels		
Tableau 2 :	Masse de la β -cyclodextrine et de chaque substrat liquide dans le milieu réactionnel.	27
Tableau 3 :	Masse de la β -cyclodextrine et de chaque substrat solide dans le milieu réactionnel.	28
Tableau 4 :	Constituants de l'huile composée, leurs familles, leurs noms selon I.U.P.A.C	29
Tableau 5 :	Masses et volumes des substrats utilisés pour formuler l'huile composée HC-1, et la Masse de la β -CD.	32
Résultats et discussion		
Tableau 6 :	modes de vibration en IR du β - pinène	38
Tableau 7 :	modes de vibration en IR de l' α -pinène	40
Tableau 8 :	modes de vibration en IR du camphène.	42
Tableau 9 :	modes de vibration en IR du limonène	45
Tableau 10 :	modes de vibration en IR du p-cymene	47
Tableau 11 :	modes de vibration en IR du mycène	51
Tableau 12 :	modes de vibration en IR du l'ocimène	55
Tableau 13 :	modes de vibration en IR de l'eugényl acétate	58
Tableau 14 :	modes de vibration en IR du camphor	62
Tableau 15 :	modes de vibration en IR du carvacrol	63

Tableau 16 :	modes de vibration en IR du linalol	67
Tableau 17 :	modes de vibration en IR du menthol	69
Tableau 18 :	modes de vibration en IR du naphthol	71
Tableau 19 :	modes de vibration en IR du thymol	75

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Partie bibliographique		
Figure 1 :	Structure chimique de l'isoprène.	5
Figure 2 :	Exemple des composants sesquiterpéniques .	7
Figure 3 :	La vanilline.	8
Figure 4 :	Structure d'une cyclodextrine .	13
Figure 5:	Structure de l' α , β et γ cyclodextrines.	14
Figure 6 :	Représentation tridimensionnelle de bêta cyclodextrines.	14
Figure 7 :	Représentation d'un complexe d'inclusion.	19
Figure 8 :	Formation d'un complexe d'inclusion.	19
Figure 9 :	Les types de complexe d'inclusion.	21
Partie matériel et méthodes		
Figure 10 :	HC-2.	31
Figure 11 :	HC-2 et HC-3.	31
Partie résultats et discussion		
Figure 12 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à β - pinène (bleu); β -pinène/ β -CD (rouge); β -CD (noir).	37
Figure 13 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à α - pinène (bleu); α -pinène/ β -CD (rouge); β -CD (noir).	39
Figure 14 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à camphène (bleu); camphène / β -CD (rouge); β -CD (noir).	42
Figure 15 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à limonène (bleu); limonène / β -CD (rouge); β -CD (noir).	44
Figure 16 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à p-cymene (bleu); p-cymene / β -CD (rouge); β -CD (noir).	47

Figure 17:	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à myrcène (bleu); myrcène / β -CD (rouge); β -CD (noir).	51
Figure 18 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: ocimène (bleu); ocimène / β -CD (rouge); β -CD (noir).	55
Figure 19 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: eugényl acétate (bleu); eugényl acétate / β -CD (rouge); β -CD (noir).	58
Figure 20 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: camphor (bleu); camphor / β -CD (rouge); β -CD (noir).	61
Figure 21:	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: camphor (bleu); camphor / β -CD (rouge); β -CD (noir).	63
Figure22 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : linalol (bleu); linalol / β -CD (rouge); β -CD (noir)	67
Figure23 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : menthol (bleu); menthol / β -CD (rouge); β -CD (noir).	69
Figure 24 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : naphthol (bleu); naphthol / β -CD (rouge); β -CD (noir).	71
Figure 25 :	Superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, Thymol (bleu); thymol / β -CD (rouge); β -CD (noir).	74

Liste des abréviations

AFNOR	Association française de normalisation
°C	Degré Celsius
CD_(s)	Cyclodextrine _(s)
g	Gramme
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HE_(s)	Huile essentielle _(s)
HC	Huile composée
HC1	Huile composée mélange de 14 substrats
HC21	Huile composée traitée par la β -CD
HC31	Huile composée non traitée par la β -CD
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
IR	Infra-rouge
Ir	Indice de rétention
min	Minute
UV	Ultra-violet
RMN	Résonance magnétique nucléaire
DRX	diffraction des rayon X
Mth	Masse théorique
Mexp	Masse expérimentale
SN	Substrat naturel
V th	Volume théorique
Vexp	Volume expérimentale
α	Alpha

β	Béta
γ	Gamma
μl	Microlitre

Introduction générale

Introduction général

Les huiles essentielles (HEs) et leurs composants tels que les (trans-anéthol, estragol, eugénol, isoeugénol, acide caféique, acide férulique et acide p-coumarique), étaient et sont toujours au service de l'alimentation, la santé et la beauté de l'homme, ce qui leur confère une présence dans notre vie quotidienne.

Cela est dû à leur large palette de propriétés biologiques telles que les effets antioxydants, antibactériens, antifongiques, modulateurs de la réaction inflammatoire, etc.

Ces activités en font des alternatives naturelles et éco-compatibles aux conservateurs, biocides et antioxydants de synthèse. De plus ces composés sont volatils et sensibles aux agressions du milieu extérieur. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'encapsulation dans les cyclodextrines (CDs).

Les CDs sont des oligosaccharides cycliques obtenus par dégradation enzymatique de l'amidon. Elles possèdent la structure d'un cône tronqué ayant une cavité interne hydrophobe et une surface externe hydrophile. Ceci leur confère la propriété de former des complexes d'inclusion (hôte/invité) avec une variété de composés organiques ou inorganiques.

L'intérêt majeur de l'encapsulation par les CDs est d'améliorer la solubilité aqueuse et la biodisponibilité des invités, les protéger contre le milieu extérieur, diminuer leur volatilité et constituer des systèmes de libération prolongée et contrôlée.

Le travail de notre mémoire de thèse, qui rentre dans le cadre d'un projet de recherche concernant la préparation et la caractérisation des complexes d'inclusion on utilisant les composées majoritaires des huiles essentielles avec la β - CD, en parallèle on prépare notre l'huile composé.

Ce manuscrit s'articule en deux parties :

- ❖ La première partie sera consacrée à la recherche bibliographique, elle offre trois chapitres :
- Nous apporterons dans le premier des généralités sur les huiles essentielles.
- La deuxième partie présente un aperçu sur l'intérêt de l'utilisation des CDs pour l'encapsulation moléculaire des HEs ou de leurs constituants

Introduction général

- Le troisième chapitre traitera les complexes d'inclusion.
- ❖ La deuxième partie expérimentale comporte deux chapitres.
 - Dans le premier chapitre nous donnerons une description des méthodes suivies, et des appareils utilisés. La préparation de différents complexes d'inclusion entre les substrats et la β -cyclodextrine. et synthèse de notre huile composée
 - Le deuxième chapitre regroupera les résultats de l'ensemble des analyses effectuées pour caractériser les complexes formés. par l'analyse infra-rouge et par DRX.

A la fin on terminera par une conclusion générale.

Partie bibliographique

Chapitre I

Les huiles essentielles

Chapitre I : les huiles essentielles

I. Les huiles essentielles

I.1 Introduction

Les huiles essentielles existant dans les plantes aromatiques sont responsables des différentes senteurs qu'elles dégagent. Elles se retrouvent dans des glandes minuscules situées dans différentes parties de la plante aromatique : dans les feuilles (basilic), dans les fleurs (rose), dans le fruit (citron), dans les graines (coriandre), dans l'écorce (cannelle) et, pour certaines plantes, c'est dans les racines (ail) [1].

I.2 Définition

Une huile essentielle selon la pharmacopée française est un produit de composition complexe renfermant des principes volatils contenus dans les végétaux. La norme AFNOR NFT75-006 [2] a donné la définition suivante d'une huile essentielle :

Produit obtenu à partir d'une matière première végétale, soit par entraînement à la vapeur, soit par des procédés mécaniques à partir de l'épicarpe des citrus, soit par distillation sèche. L'huile essentielle est ensuite séparée de la phase aqueuse par des procédés physiques pour les deux changements significatifs de sa composition (par exemple, redistillation, aération ...) [3].

I.3 Composition chimique des huiles essentielles

Les huiles essentielles sont des mélanges complexes et variables de constituants appartenant exclusivement à deux groupes caractérisés par des origines biogénétiques distinctes : les Terpènes volatils et les composés aromatiques dérivés du phénylpropane [4].

On retrouve plus d'un millier de composants chimiques dans les huiles essentielles On distingue :

I.3.1 Les composés terpéniques :

Il s'agit d'une famille de composés largement répandus dans le règne végétal. Ils sont formés par la combinaison d'unités isopréniques voir (Figure. 1) [5].

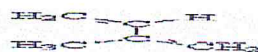


Figure (1) : Structure chimique de l'isoprène.

Ils sont classés selon :

Chapitre I : les huiles essentielles

- **leurs fonctions** : alcools (géraniol, linalol), esters (acétate de linalyle), aldéhydes (citral, Citronellal), cétones (menthone, camphre, thuyone), éthers-oxydes (cinéole).
- **leur structure** : linéaire (farnésène, farnésol) ou cyclique : monocyclique (humulène, zingiberène), bicyclique (cadinène, caryophyllène, chamazulène) ou tricyclique (cubébol, patchoulol, viridiflorol).

Il convient de souligner que seuls les terpènes de faible masse moléculaire (mono – et sesquiterpènes) sont rencontrés dans les huiles essentielles

I.3.1.a Monoterpènes :

Constituant les plus simples de la série, les monoterpènes sont issus du couplage de deux unités « isopréniques ». Ils sont acycliques, monocycliques ou bicycliques. Les monoterpènes constituent 90% de l'huile essentielle (citrus...). Les variations structurales et fonctionnelles justifient l'existence de nombreuses molécules tels que :

Carbures : ils peuvent être de structure acyclique, monocyclique ou bicyclique :

- *Acyclique* : Mycène, ocimène.
- *Monocyclique* : terpinènes, p-cimène, phellandrènes.
- *Bicyclique* : pinène, camphène, sabinène.

Alcools :

- *Acyclique* : géraniol, linalol.
- *Monocyclique* : menthol, a-terpinéol, carvéol.
- *Bicyclique* : bornéol, fenchol.

Aldéhydes :

- *Acyclique* : géraniol, néral, citronellal.

Cétones :

- *Acyclique* : tégetone
- *Monocyclique* : menthones, carvone.
- *Bicyclique* : camphor.

Chapitre I : les huiles essentielles

Esters :

- *Acyclique* : linalyl acétate ou propionate, citronellyl acétate.
- *Monocyclique* : menthyl.
- *Bicyclique* : isobornyl acétate.

Ethers : 1,8-cinéole, menthofurane, etc.

Peroxydes : ascaridole, etc.

Phénols : thymol, carvacrol.

I.3.1.b Sesquiterpènes :

Ils sont formés par l'assemblage de trois unités isopréniques (C₁₅). Cependant leur structure ainsi que leur fonction restent similaires à celles des monoterpènes [6], voir (figure 2)

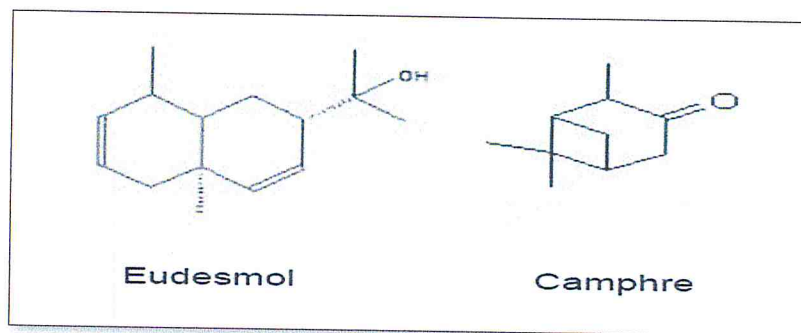


Figure (2) : Exemple des composants sesquiterpéniques

I.3.2. Composés aromatiques :

Les dérivés du phényl-propane (C₆- C₃) sont beaucoup moins fréquents que les précédents. Ce sont très souvent des allyle – et propényl phénol, parfois des aldéhydes caractéristiques de certains huiles essentielles d'Apaceae (anis fenouil, persil etc.): anéthol anisaldéhyde, apiol, méthyl – chavicol, mais aussi de celles du girofle, de la muscade, de l'estragon, de l'accord, des cannelles, etc.

On peut également rencontrer dans les huiles essentielles des composés en C₆- C₁ comme la vanilline voir là (figure 3) ou comme l'antranilate de méthyle[7].

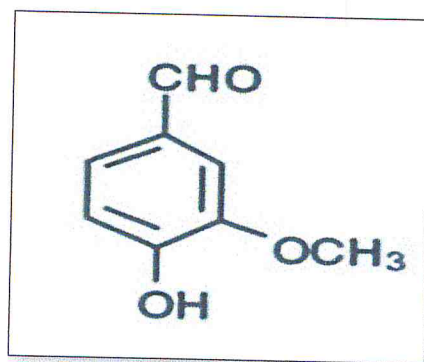


Figure (3) : La vanilline

I.4 Caractéristiques physico-chimiques des huiles essentielles

- Les huiles essentielles sont liquides à température ambiante mais aussi volatiles, ce qui les différencie des huiles dites fixes.
- Elles sont liposolubles et solubles dans les solvants organiques usuels ainsi que dans l'alcool, entraînaient à la vapeur d'eau mais très peu solubles dans l'eau [8].
- Elles présentent une densité en général inférieure à celle de l'eau, seules celles de cannelle, girofle et sassafras sont plus denses que l'eau (>1g/ml). Et un indice de réfraction élevé.
- Elles sont pour la plupart colorées.
- Elles sont altérables et sensibles à l'oxydation. Par conséquent, leur conservation nécessite de l'obscurité et de l'humidité. De ce fait, l'utilisation de flacons en verre opaque est conseillée [9].
- Elles sont constituées de molécules à squelette carboné, le nombre d'atomes de carbone étant compris entre 5 et 22 [8].

I.5 Contrôle de qualité

Les huiles essentielles doivent répondre à des normes analytiques, établies par des commissions nationales et internationales d'experts et imposées par les pays importateurs ou exportateurs.

Les points de contrôle à effectuer, pour se prémunir de la falsification des huiles essentielles et éviter les confusions entre les différentes espèces, concernent l'origine

Chapitre I : les huiles essentielles

géographique, l'espèce botanique, l'organe producteur (feuilles, fleurs, fruits, écorces...) et les caractéristiques physico-chimiques (couleur, odeur, densité et indice de réfraction).

L'Institut de Normalisation Scientifique d'Aromatologie INSA a retenu trois critères pour conférer aux huiles essentielles le label « HEBBD » : Huile Essentielle Botaniquement et Biochimiquement Définie [10] [11]. Il s'agit de :

- ✓ *L'espèce botanique.*
- ✓ *L'organe producteur.*
- ✓ *Le chémotype de la plante.*

I.5.1 L'espèce botanique :

C'est le deuxième mot de la nomenclature et s'écrit en minuscule et en latin. Il différencie les individus d'un même groupe entre eux. Les végétaux de ce même groupe peuvent se reproduire entre eux, mais généralement pas avec les membres d'une autre espèce. Les caractéristiques génétiques uniques à cette espèce sont reproduites de génération en génération par leurs semences [9] [10] Exemples :

- ❖ *Spiraea latifolia*, Spirée à large feuilles.
- ❖ *Spiraea japonica*, Spirée du Japon.
- ❖ *Spiraea thunbergii*, Spirée de Thunberg.

I.5.2 L'organe producteur :

Selon l'organe producteur, l'huile essentielle peut avoir des propriétés et un usage totalement différent. C'est le cas de l'oranger amer : *citrus aurantium var. amara* qui fournit différentes huiles essentielles, l'une à partir de ses feuilles, une autre à partir de ses fleurs ainsi qu'une essence extraite de l'écorce des zestes de ses fruits. Ces 3 substances aromatiques diffèrent par leur composition, leur parfum, leurs propriétés médicinales [10].

I.5.3 Le chémotype ou chimiotype de la plante (H.E.C.T)

C'est une forme de classification chimique, biologique et botanique désignant la molécule majoritairement présente dans une huile essentielle. Cette classification dépend des facteurs liés directement aux conditions de vie spécifiques de la plante à savoir le pays, le climat, le sol, l'exposition des végétaux, les facteurs phytosociologiques et la période de récolte qui peuvent influencer la composition de l'huile essentielle. On parle d'une huile

Chapitre I : les huiles essentielles

essentielle chémotypée « H.E.C. T ». Toutefois, dans le but de mettre en relief la synergie entre les différents composés de l'huile essentielle les chercheurs préfèrent inclure dans le chémotype de l'huile essentielle les quatre premiers composés majoritaires [12].

I.6 Conservation des huiles essentielles :

L'instabilité relative des molécules constitutives des huiles essentielles rend leur conservation délicate. Trois facteurs interviennent dans l'altération des huiles essentielles :

La température : obligation de stockage à basse température (entre 4 °C et 25 °C).

La lumière : stocker dans l'obscurité et dans un récipient opaque, brun de préférence.

L'oxygène : les flacons doivent être entièrement remplis et fermés de façon étanche, il

Est possible de recourir à l'adjonction d'antioxydants.

La durée de conservation admise est de 2 à 5 ans [9].

Chapitre II

Cyclodextrine

Chapitre II : Cyclodextrines

II. Cyclodextrines

II.1 Introduction

Les cyclodextrines ont été fabriquées pour la première fois par erreur en 1891 par Villiers. Celui-ci désirait réduire des dextrines grâce au bacillus amylobacter. Il découvrit, qu'en plus du produit qu'il voulait obtenir, quelques beaux cristaux se formaient.

Après les avoir analysés, Villiers découvrit que ce cristal était composé de plusieurs unités $(C_6H_{10}O_3).3H_2O$ et l'appela « cellulosine ». Apparemment, sa formation était due à l'impureté des cultures utilisées par Villiers qui devait contenir des traces de *bacillus macerans*.

Début XX^{ème} s. Schrödinger réussit à isoler plusieurs cyclodextrines mais n'en connaissait pas la structure. Il fallut attendre l'apparition des analyses au rayon X pour qu'en 1948 la structure macrocyclique des cyclodextrines soit déterminée [13].

De nombreuses classes de macromolécules peuvent ainsi interagir pour former des complexes d'inclusion, comme par exemple, les xéolithes, les clathrates, les éthers les calixarènes, les cyclodextrines.

Ces molécules-cages, qui sont capables d'encapsuler d'autres molécules et qui ont des applications aussi bien en pharmacie, en agroalimentaire qu'en agriculture, intéressent de nombreux secteurs industriels.

Parmi tous les hôtes potentiels, les cyclodextrines semblent être très intéressantes pour plusieurs raisons : Ce sont des produits "semi-naturels" issus d'une simple conversion enzymatique de l'amidon. Elles sont fabriquées en grande quantité utilisant des techniques non polluants. Leur prix initial élevé est devenu abordable grâce à une augmentation de la production [14].

II.2 Définition des cyclodextrines

Les cyclodextrines (CDs) naturelles ou chimiquement modifiées font partie de la famille des « molécules-cage ». Elles sont connues pour leur aptitude à accroître la solubilité de nombreuses molécules organiques par formation de composés, ou complexes d'inclusion [15].

Chapitre II : Cyclodextrines

II.3 Structure et propriété

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques non réducteurs, obtenues industriellement par la dégradation enzymatique de l'amylose (Forme linéaire de l'amidon) à l'aide d'une enzyme, la cyclodextrine glucosyltransférase (CGTase), D'origine bactérienne (*Bacillus macerans*, *Alkalophylic bacillus*...) [16].

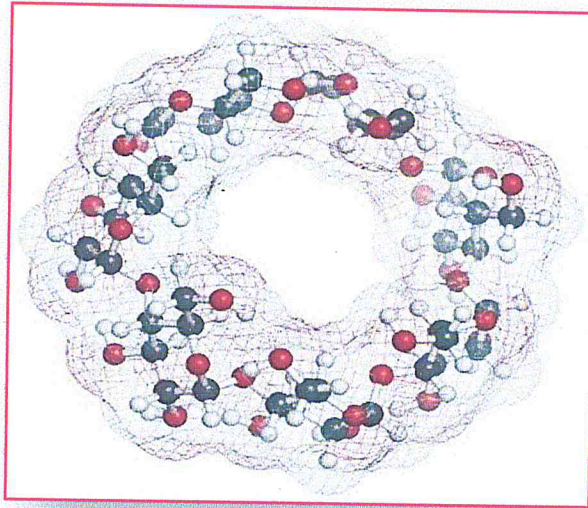


Figure-4 : structure d'une cyclodextrine

Les cyclodextrines les plus abondantes sont les hexamères (α -Cyclodextrine), héptamères (β -cyclodextrine) et octamères (γ -Cyclodextrine) formées respectivement de 6, 7 et 8 sous-unités D-glucopyranosidiques ($C_6H_{10}O_5$) liées en α -(1, 4) voir là (Figure 5) Il existe aussi des cyclodextrines plus grandes (appelées géantes) qui peuvent contenir jusqu'à 12 unités glucopyranosiques voir là (figure 5) [17].

Chapitre II : Cyclodextrines

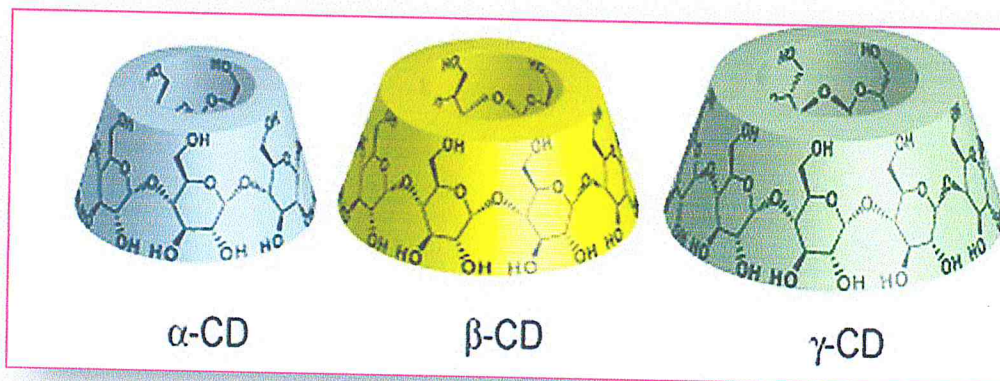


Figure-5 : structure de l' α , β et γ cyclodextrines

La cavité apolaire est formée par des atomes d'hydrogène et des ponts glycosidiques, ce qui permet aux cyclodextrines de loger dans leur cavité une molécule invitée de faible solubilité et de former une supramoléculaire [18].

Les cyclodextrines sont solubles dans l'eau du fait de leurs faces extérieures hydrophiles là (Figure 6) [19].

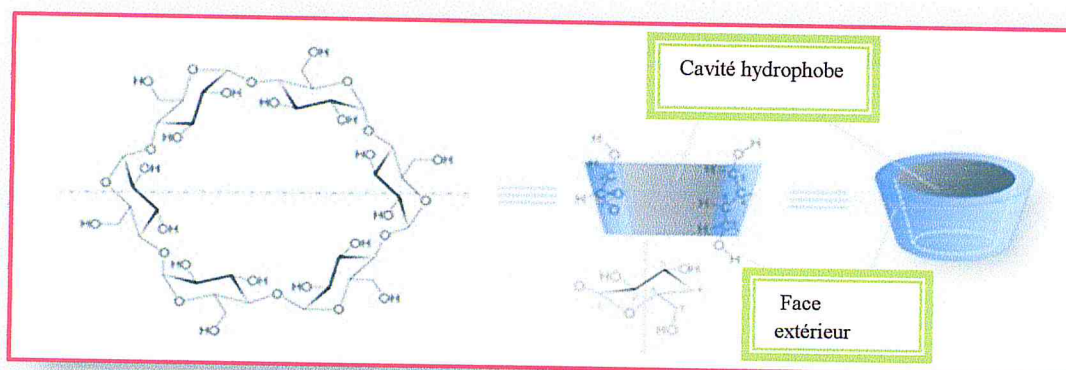


Figure-6 : Représentation tridimensionnelle de bêta cyclodextrines

Les principales caractéristiques structurales et physico-chimiques de l' α , β et la γ -CD sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Chapitre II : Cyclodextrines

Tableau-1 : propriétés physico-chimiques des trois principales cyclodextrines [20].

Propriété	α -cyclodextrine	β -cyclodextrine	γ -cyclodextrine
Nombre d'unités glucose	6	7	8
Formule brute	$C_{36}H_{60}O_{30}$	$C_{42}H_{70}O_{35}$	$C_{48}H_{80}O_{40}$
Masse molaire (g /ml)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100ml)	145	18.5	232
Diamètre de la cavité	4.3-5.3	6.0-6.5	7.5-8.3
Hauteur du tore	7.9 0.1	7.9 0.1	7.9 0.1
Volume approximatif de la cavité	74	262	427
Nombre de molécules d'eau retenues dans la cavité	6-8	12	13
pka 25°C	12.332	12.202	12.081
Température de fusion (°C)	275	280	275
Solubilité dans l'eau (g /l)	145	18.5	332

Notons la faible solubilité dans l'eau de la β -cyclodextrine en comparaison des deux autres. Ceci s'explique par la rigidité de la structure due à la présence d'une ceinture complète de ces liaisons hydrogènes mettant en jeu un groupe hydroxyle d'une unité glucose (OH-2) avec un autre groupe hydroxyle (OH-3) de l'unité adjacente [21].

Dans le cas de l' α -cyclodextrine cette ceinture de liaison hydrogène est incomplète car une unité glucose se trouve en position distordue par rapport aux autres unités glucoses.

Moins rigide que la β -cyclodextrine, l' α -cyclodextrine possède ainsi une plus grande solubilité dans l'eau. De la même façon, la très grande solubilité de la γ -cyclodextrine est due sa très grande flexibilité [22].

Chapitre II : Cyclodextrines

II.4 Domaine d'application

Grâce à leurs propriétés les cyclodextrines sont impliquées dans différents domaines tels que : cosmétiques, alimentaires, pharmaceutiques, l'environnement, textile et dans l'industrie chimique et biotechnologique.

II.4.1 Domaine pharmaceutique :

- Amélioration de la solubilité.
- Amélioration de la biodisponibilité.
- Amélioration de la stabilité.
- Réduction de l'irritation.
- Prévention de l'incompatibilité.
- Masquage de l'odeur et du gout [23].

II.4.2 Cosmétique :

- En cosmétique, les cyclodextrines sont utilisées pour protéger les composés actifs de la chaleur, de la lumière, de l'oxydation, de l'hydrolyse, de l'évaporation ou de réactions avec d'autres composés du produit cosmétique.
- Les cyclodextrines servent aussi à augmenter la solubilité des composés dans une crème à base d'eau et ainsi à stabiliser le produit .

II.4.3 Alimentaire :

- On peut également utiliser des cyclodextrines pour enlever ou masquer des composés conférant une odeur ou un goût désagréable.
- Pour enlever le cholestérol de produits d'origine animale comme les œufs et les produits laitiers
- Les cyclodextrines peuvent notamment être utilisées pour l'encapsulation des arômes. Ces composés volatils peuvent être encapsulés dans le but de limiter leur dégradation ou les pertes durant les étapes de fabrication et de stockage (protection contre l'oxydation, la lumière, la chaleur) [24].

Chapitre II : Cyclodextrines

II.4.4 Industrie chimique :

- Les CDs peuvent être utilisés pour séparer des isomères et des énantiomères via chromatographie en phase liquide à haute efficacité (HPLC) ou chromatographie en phase gazeuse (GC).
- Elles sont également utilisées pour enlever des déchets toxiques .

II.4.5 Environnementale :

- Les CDs peuvent être utilisées pour améliorer la solubilité des contaminants organiques, l'amélioration et l'élimination des polluants organiques et des métaux lourds du sol et de l'atmosphère.
- Des CDs sont utilisés dans le traitement de l'eau pour améliorer l'adsorption des contaminants.
- Les CDs ont joué un rôle important dans la purification de l'eau des substances hautement toxiques.
- Utilisé pour tester le sol en fonction des polluants.
- Augmentent la capacité du sol en faveur de fongicides comme le thiabendazole, le carbendazime et le fuberidazole.
- Augmente la croissance microbienne et végétale [25].

Chapitre III

Les complexes d'inclusion

Chapitre III : les complexes d'inclusion

III. Les complexes d'inclusion

III.1 Introduction

Un complexe d'inclusion est formé à partir d'une espèce réceptrice qui inclut plus ou moins profondément un substrat moléculaire ou ionique sous l'effet d'interactions faibles. Aucune liaison covalente n'est créée, ce qui permet une dissociation aisée du complexe formé [26].

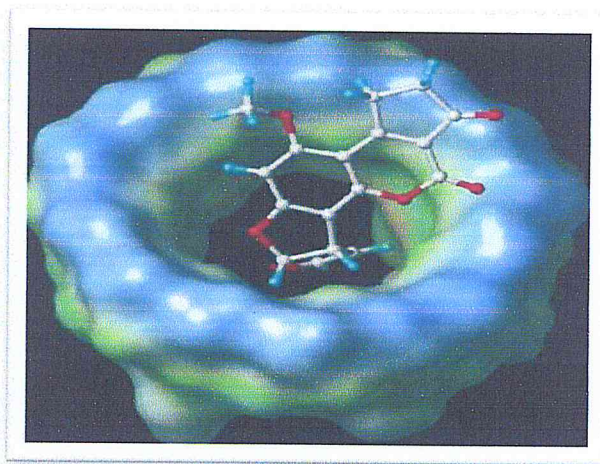


Figure-7 : Représentation d'un complexe d'inclusion

III.2 Formation de complexe d'inclusion

La propriété la plus caractéristique des cyclodextrines est leur aptitude à former des complexes d'inclusion en solution aqueuse avec des molécules de dimension inférieure à celle de leur cavité (figure8) [27].

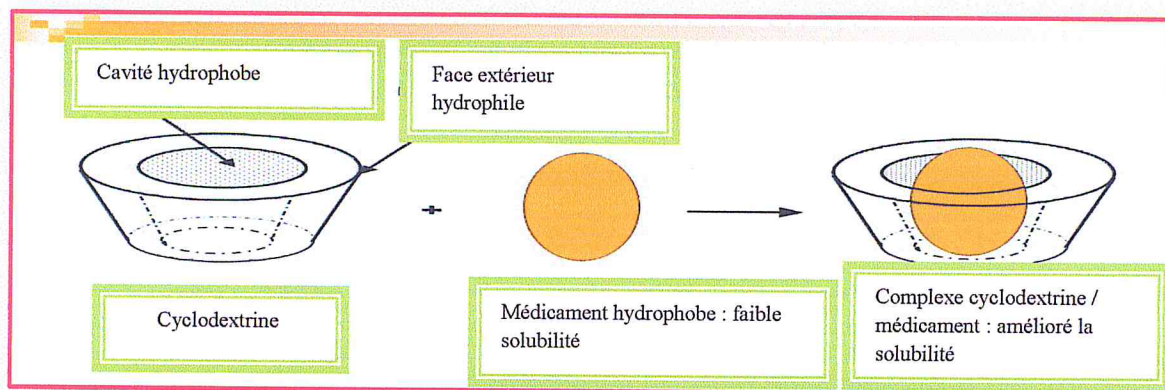


Figure 8 : Formation d'un complexe d'inclusion

Chapitre III : les complexes d'inclusion

Les interactions mises en œuvre entre l'hôte et l'invité peuvent être de différentes natures. Comme des interactions coulombiennes, dipolaires, de Van der Waals ou de liaison hydrogène [28].

La cavité apolaire de la CD est occupée par des molécules d'eau, énergétiquement défavorables (interaction polaire/apolaire). Ces molécules d'eau pourront donc être facilement substituées par une "molécule invitée" appropriée, moins polaire que l'eau [29].

La formation du complexe peut se décomposer en cinq étapes :

1. l'approche du substrat et l'expulsion des molécules d'eau hors de la cavité de la CD
2. la libération de la molécule invitée de ses molécules d'eau, appelée aussi désolvatation.
3. la pénétration de la molécule invitée dans la cavité libre de la CD et stabilisation du
Complexe par des interactions faibles.
4. le réarrangement des molécules d'eau expulsées.
5. la restauration de la structure d'eau autour de la partie du substrat qui reste en contact avec
Le solvant [30].

III.3 Les différents types de complexes

Généralement la formation du complexe suppose une bonne convenance entre la taille de la molécule invitée et celle de la cyclodextrine (la molécule hôte). Il existe dans la littérature de nombreux exemples de complexes d'inclusion avec divers arrangements structuraux.

Souvent les complexes d'inclusion ont une stœchiométrie hôte/invitée 1 :1, mais suivant la taille du substrat, deux cyclodextrines sont parfois nécessaires pour l'encapsuler complètement.

Cependant on distingue les complexes d'inclusion (hôte/ invitée) et les complexes d'association voir là (Figure 9) [31].

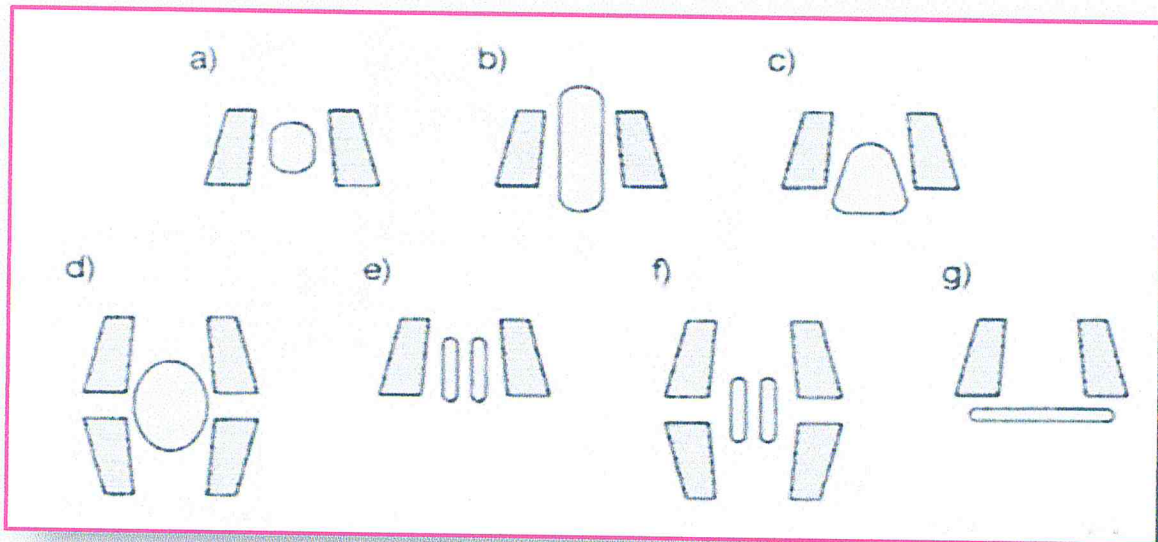


Figure-9 : les types de complexe d'inclusion

III.4 Mise en œuvre des complexes d'inclusion

Depuis les années 50 on assiste à une progression exponentielle du développement de la technique de micro encapsulation et de ses applications industrielles, des dizaines de procédés différents sont utilisés pour des domaines aussi divers que la chimie, pharmaceutique, l'agroalimentaire, médical ou phytosanitaire [32].

Les techniques de micro encapsulation permettent d'isoler une substance active du milieu extérieure par inclusion au sein d'un matériau support macromoléculaire. [31] Ces systèmes ont pour objectif de :

- Protéger les molécules encapsulées des interactions potentielles avec le milieu extérieur.
- Se comporter comme des réservoirs de substance actives.
- Protéger les molécules fragiles d'une dégradation trop rapide.
- Libérer progressivement le produit encapsulé sous l'effet d'une action mécanique, de la chaleur, de radiation ou de simple diffusion à travers les parois microporeuses.
- Leur objectif est la mise au point de tissus multifonctionnels agissant directement sur le corps humain, en intégrant dans le tissu des microcapsules invisibles à l'œil nu [32].

Chapitre III : les complexes d'inclusion

III.5 Forces conductrices de la complexation

La nature exacte des interactions mises en jeu dans la formation d'un composé d'inclusion n'est pas encore parfaitement établie. Il semble qu'elle dépend du substrat considéré.

Un des facteurs déterminants est d'ordre géométrique : la partie incluse doit évidemment avoir une taille plus petite que celle de la cavité de la cyclodextrine considérée. Les tailles respectives de la cyclodextrine et du substrat conditionnent généralement la stoechiométrie du complexe [33].

Les interactions mises en jeu lors de la complexation peuvent être de nature différentes :

- ✚ Interactions électrostatiques.
- ✚ Forces de Van Der Waals.
- ✚ Interactions hydrophobes.
- ✚ Liaisons d'hydrogène.

Notons l'importance de l'eau dans le processus d'inclusion. La principale force gouvernant la formation de ces complexes est la stabilisation énergétique du système par le remplacement, dans la cavité, des molécules d'eau à haute enthalpie par des molécules hydrophobes qui créent des associations de type « apolaires-apolaires ». Autrement dit, l'exclusion de molécules d'eau suite à l'inclusion du composé « invité » dans la cavité de la CD peut être considérée comme une des étapes clés de la complexation [34].

III.6 Caractérisation des complexes d'inclusion

Il existe plusieurs techniques permettant d'étudier ces complexes d'inclusion. Elles permettent, d'une part de mettre en évidence leur formation, et d'autre part, de déterminer leur stoechiométrie et leur stabilité.

Ces différentes techniques reposent sur les modifications des propriétés physicochimiques ou optiques de la molécule complexée liées à la modification de sa solubilité ou de son microenvironnement.

Les techniques couramment utilisées sont : la méthode de solubilisation, la spectroscopie d'absorbance (UV et visible), la spectroscopie d'émission moléculaire

Chapitre III : les complexes d'inclusion

(fluorescence), la Résonance Magnétique Nucléaire, RMN, titration micro calorimétrique et la méthode de diffraction de rayon X (DRX).

Cela peut permettre de suivre l'avancement de la complexation et de déterminer la constante de stabilité du complexe.

De plus, l'inclusion de l'invité par la cyclodextrine implique de nombreuses modifications des caractéristiques physico-chimiques des deux espèces considérées indépendamment, telles que :

- Une modification des propriétés spectrales (UV, RMN,).
- Une modification de la solubilité.
- Une modification de la réactivité chimique en partie due à la CD en partie due à la Molécule invitée.
- Une diminution de la diffusion et de la volatilité des substances volatiles
- Une modification des propriétés chirales.
- Une modification des propriétés biologiques [35].



Partie expérimentale

Matériels et méthodes

Notre travail consiste à élaborer une méthode d'extraction sélective, de substrats naturels à partir d'huiles essentielles en employant des molécules-cages, basé sur le phénomène de complexation invité-hôte. Ceci, dans le but de valoriser et d'augmenter le taux d'utilisation des huiles essentielles dans les différentes formulations et préparations industrielles.

Du moment que la composition chimique des HEs dépend des facteurs liés directement aux conditions de vie spécifiques de la plante à savoir le pays, le climat, le sol, l'exposition des végétaux, les facteurs phytosociologiques et la période de récolte, nous avons utilisé dans notre travail expérimental une huile composée. Cette dernière représente un mélange bien défini, qualitativement et quantitativement au cours du temps, de substrats naturels qui forment le chémotype de plusieurs huiles essentielles obtenus à partir de plante potentiellement biologiquement actives. De même, optée pour la β -cyclodextrine comme molécule-cage n'a pas été fortuite, mais au contraire, cela a été imposée par l'étude bibliographique qui montre bien la convenance de la β -cyclodextrine pour ce rôle.

Ainsi, nous allons en premier synthétiser le complexe d'inclusion pour chaque substrat formant notre HC. Les différents complexes obtenus seront caractérisés par spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier et par diffraction des rayons X "méthode des poudres".

Par la suite, nous allons formuler notre huile composée et la soumettre au procédé de complexation. Cette dernière sera analysée par chromatographie en phase gazeuse avant et après complexation afin de quantifier notre procédé d'extraction.

IV.1 Synthèse séparée des complexes d'inclusions « substrat/ β -CD »

Le principe général d'inclusion d'un invité dans la cavité moléculaire de la cyclodextrine est basé sur le gain énergétique réalisé par le système hôte invité lors du processus.

En effet, en solution aqueuse, la cavité légèrement apolaire de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau qui engendrent des interactions énergétiques défavorables du type polaire/apolaire [36]. De ce fait, le remplacement des molécules d'eau à l'intérieure de la

Chapitre IV : Matériels et méthode

cavité apolaire de la cyclodextrine par des molécules hydrophobes ne peut que réduire la tension qui existe.

La méthode employée, dans notre travail, et la complexation en solution. Elle consiste à dissoudre la β -cyclodextrine et le substrat étudié dans un milieu souvent aqueux et à laisser l'équilibre s'établir. Le complexe formé est récupéré sous forme solide après sa précipitation.

Le protocole suivie pour réaliser la synthèse de chaque complexe et comme ci-dessous :

- Dans un erlenmeyer de 100 ml on fait réagir, en milieu aqueux, un mélange équimolaire, du substrat choisit " $4.405 \times 10^{-3} M$ " et de β -CD " $4.405 \times 10^{-3} M$ ".
- Le milieu réactionnel est soumis à l'agitation pendant 6 heures.
- Après 6 heures le mélange réactionnel et soumis à une centrifugation pour pouvoir séparer le précipité formé du surnage.
- On lave le précipité, successivement, avec de l'eau distillée et le diéthyle éther.
- Le solide récupéré est séché à $45^\circ C$ puis conservés à $4^\circ C$ [37].

Les deux tableaux ci-dessous représentent, respectivement, les masses des substrats liquides et solides utilisées pour la préparation des complexes d'inclusion.

Tableau -2 : masse de la β -cyclodextrine et de chaque substrat liquide dans le milieu

Réactionnel.

composé	$M_{th} \beta$ -CD	$M_{exp} \beta$ -CD	$M_{th} (SN)$	$V_{th} SN$	$V_{th} (\mu l)$	$V_{exp} (\mu L)$
β -pinéne	0.5000	0.5036	0.060445	0.070366	70.366	70
limonéne	0.5000	0.5098	0.061194	0.07285	72.85	73
carvacrol	0.5000	0.5011	0.06322	0.067869	67.869	68
p-cyméne	0.5000	0.5058	0.059813	0.06955	69.55	70
linalol	05000	0.5054	0.068677	0.078939	78.939	79
α -pinéne	0.5000	0.5051	0.06186	0.072058	72.058	72
Myrcéne	0.5000	0.5078	0.060949	0.076761	76.761	77
ociméne	0.5000	0.5050	0.060614	0.074100	74.1	74
camphéne	0.5000	0.5059	0.060721	0.071436	71.43	71
Eugényl acétate	0.5000	05036	0.061508	0.084808	84.808	85

Tableau-3 : masse de la β -cyclodextrine et de chaque substrat solide dans le milieu réactionnel.

Composé	$M_{th}\beta$ -CD	$M_{exp}\beta$ -CD	$M_{th}(SN)$	$M_{exp}(SN)$
Camphor	0.5000	0.5072	0.068001	0.0682
Menthol	0.5000	0.5058	0.069640	0.0691
Naphtol	0.5000	0.5054	0.06485	0.0607
Thymol	0.5000	0.5033	0.066613	0.0686

IV.2 Synthèse collective des complexes d'inclusions « substrat/ β -CD »

Dans cette partie de notre travail nous allons synthétiser, dans le même milieu réactionnel, l'ensemble des complexes d'inclusions substrat/ β -CD à partir d'un mélange équimolaire de tous les substrats étudiés "huile composée" et de la β -CD.

IV.2.1 Définition et composition de l'huile composée :

C'est un mélange de 14 composés purs "étalons". Ces derniers sont, pour la plupart, des monos terpènes très abondants dans les huiles essentielles. Ils sont connus pour leurs volatilités et leur sensibilité à l'oxydation, le tableau 4 donne quelques-uns de leurs propriétés.

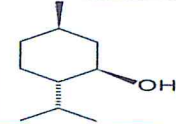
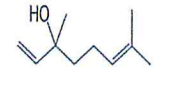
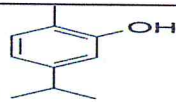
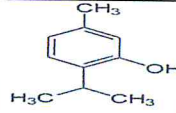

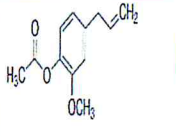
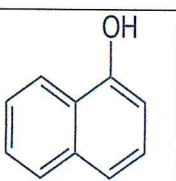
Chapitre IV : Matériels et méthode

Tableau-4 : caractéristiques des constituants de l'huile composé, leurs familles, leurs noms selon

I.U.P.A.C leurs formules brutes développées, températures de fusion et d'ébullition [38] [39] [40] [41] [42].

Substrat naturel		Nom I.U.P.A.C	Propriété physico-chimique		
			T°C de fusion	T°C d'ébullition	Formule chimique
Carbures monoterpéniques	Limonène C ₁₀ H ₁₆	1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène	-75 °C	176 °C	
	α-pinène C ₁₀ H ₁₆	triméthyl-2,6,6-bicyclo[3.1.1]hept-2-ène	-62,5 °C	156 °C	
	β-pinène C ₁₀ H ₁₆	6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo[3.1.1]heptane	-61,5 °C	166 °C	
	p-cymène C ₁₀ H ₁₄	1-Méthyl-4-(propan-2-yl)benzene	-68 °C	177 °C	
	Myrcène C ₁₀ H ₁₆	7-Méthyl-3-méthylène-1,6-octadiène	< -10 °C	168 °C	
	Camphène C ₁₀ H ₁₆	2,2-diméthyl-3-méthylène-bicyclo[2,2,1]heptane	51 °C	159 °C	
	Ocimène C ₁₀ H ₁₆	3,7-diméthyl-1,3,7-octatriène	20 °C	66 °C	

Chapitre IV : Matériels et méthode

Alcool monoterpéniques	Menthol C ₁₀ H ₂₀ O	5-Methyl-2-(propan-2-yl)cyclohexan-1-ol	38 °C	212 °C	
	Linalol C ₁₀ H ₁₈ O	3,7-Dimethylocta-1,6-dien-3-ol	< -20 °C	199 °C	
	Carvacrol C ₁₀ H ₁₄ O	2-Methyl-5-(propan-2-yl)phenol	276.65°C	236.85°C	
	Thymol C ₁₀ H ₁₄ O	5-Methyl-2-(propan-2-yl)phenol	51 °C	232 °C	
Cétones monoterpéniques	Camphor C ₁₀ H ₁₆ O	1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one	177 °C	209 °C	
Phényle propène	Eugényl Acétate C ₁₂ H ₁₄ O ₃	4-allyl-2-méthoxyphénol <i>O</i> -Acetyleugenol, eugenol acetate	-9°C°	253C°	
Aromatique polycyclique	α -Naphthol C ₁₀ H ₈ O	1-hydroxynaphtalène ; 1-naphtalénol ; <i>alpha</i> -naphthol	95°C	279,05 °C	

IV.2.2 Préparation des complexes d'inclusions à partir de l'HC :

La complexation des 14 substrats au même temps se fera selon le protocole décrit précédemment. Le précipité obtenu représente un mélange des différents complexes substrats / β -CD, alors que le surnageant contient toujours l'huile composée, mais appauvrie en quelques substrats.

La nouvelle composition chimique de cette dernière sera déterminée qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse "GC" comme suit :

Chapitre IV : Matériels et méthode

- Analyse de l'huile composée traitée par la β -CD en milieu aqueux. Cette huile est obtenue par extraction liquide-liquide réalisée sur le surnage aqueux avec l'heptane comme solvant d'extraction. Elle sera séchée par $MgSO_4$ et stockée à $4^\circ C$ en présence de l'heptane. Cette dernière est nommée HC-2. Voir là (figure 10)

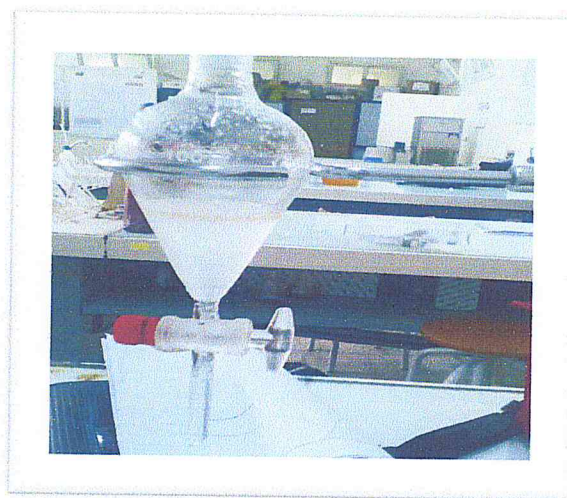


Figure-10 : HC-2

- Analyse de l'huile composée non traitée par la β -CD, mais exposée au milieu aqueux afin de reproduire l'effet du solvant sur l'huile. Elle sera aussi séchée par $MgSO_4$ et stockée à $4^\circ C$ en présence de heptane et qui sera dite HC-3. Voir là (figure 11)

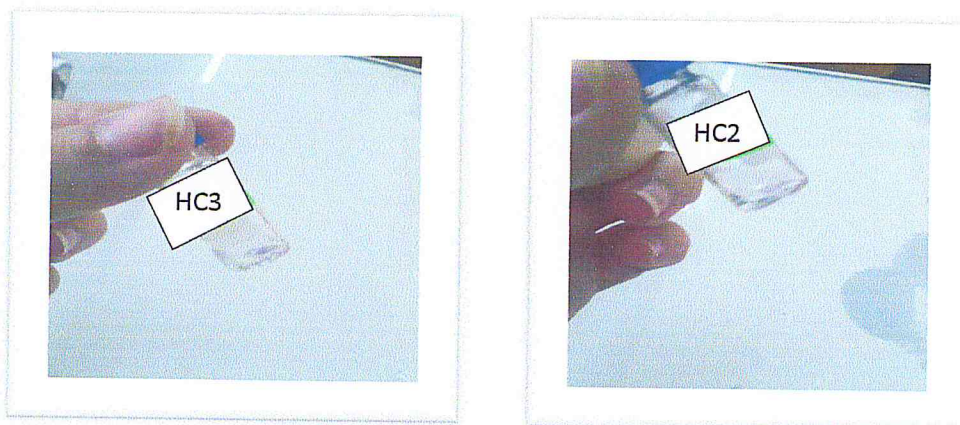


Figure-11 : a – HC-2

b – HC-3

Chapitre IV : Matériels et méthode

- Analyse chromatographique des échantillons substrat/heptane.

Ces derniers ont été préparés comme suit :

Echantillon substrat liquide/heptane :

990 μ l d'heptane on était additionné de 10 μ l de substrat pur.

Echantillon substrat solide /heptane :

1000 μ l d'heptane on était additionné de 2mg de substrat pur.

Le tableau ci-dessous représente, pour un mélange équimolaire entre les différentes espèces mises en contact " 10^{-3} M", les masses des substrats utilisées pour formuler l'huile composée nommée HC-1, et celle de la β -CD pour la préparation des complexes d'inclusions :

Tableau-5 : masses et volumes des substrats utilisées pour formuler l'huile composée HC-1, et la masse

De la β -CD

substrat	M _{th} β -CD (g)	M _{exp} β -CD(g)	M _{th} (SN)	V _{th} (SN) ml	V _{th} (SN) μ l	V _{exp} (SN) μ l
β - pinéne	1.5000	1.5000	0.18016	0.17223	172.23	172
limonéne			0.18005	0.201	201	201
carvacrol			0.19853	0.203	203	203
p- cyméne			0.17738	0.206	206	206
linalol			0.20398	0.2343	234.3	234
α - pinéne			0.18004	0.209	209	209
Myrcéne			0.18004	0.226	226	226
Ociméne			0.18004	0.220	220	220
camphéne			0.18004	0.252	252	252
Eugényl acétate			0.27256	0.200	200	200
camphor			0.20118	0.2187	218.7	219
menthol			0.2065	0.2087	208.7	209
naphtol			0.19053	0.1956	195.6	196
thymol			0.19853	0.2002	200.2	200

IV.3 Caractérisation des complexes d'inclusions

IV.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectrophotométrie FTIR est utilisée depuis de nombreuses années pour identifier directement la formation des complexes d'inclusion CD/invité. Cette méthode donne rapidement un aperçu sur l'inclusion d'un invité dans la cavité de CD, en comparant le spectre du complexe à ceux de l'invité et de la CD en question.

Généralement, les bandes de CD ne subissent qu'un simple changement suite à la complexation, alors que les bandes correspondant à la partie de l'invité transloquée dans la cavité de la CD seront facilement masquées ou altérées par celles du spectre de la CD [43].

Ces modifications sont indicatives de l'inclusion et sont dues à la perte de la vibration et de la transition de l'invité à cause du changement de son environnement et de ses interactions avec la CD.

De plus, les spectres FTIR donnent des informations sur l'implication des hydrogènes dans les interactions entre les groupes fonctionnels. Les groupes fonctionnels absorbent à des fréquences relativement constantes, donnant ainsi la possibilité d'obtenir des informations structurales détaillées sur les molécules étudiées à partir de leurs spectres IR [44].

Les spectres infrarouges, des composés libres et des complexes correspondant, ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge de marque FT /IR-4100, à partir de pastilles de KBr.

IV.3.2 La diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par DRX permet de détecter les changements dans le réseau cristallin lors de la complexation. Nous observons généralement, une disparition ou une diminution des pics caractéristiques de l'invité reflétant la perte de cristallinité associée à son inclusion dans la CD [45].

Les spectres de la β -CD et des complexes correspondant ,ont été réalisés à l'aide d'un appareil de marque D2 PHASER.

IV.5 Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

C'est de loin la technique la plus utilisée pour les huiles essentielles. Elle permet l'individualisation des constituants, leur quantification et le calcul de leurs indices de rétention (Ir).

Le principe est basé sur la séparation des différents solutés gazeux par migration différentielle le long de la phase stationnaire. La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur [46].

Nous allons essayer d'établir un classement des pouvoirs complexant de nos substrats avec la β -CD , en comparant les chromatogrammes correspondant à HC-2 et HC-3 et en exploitant en même temps les chromatogrammes de chaque substrat seul en solution d'heptane.

Les chromatogrammes GC ont été réalisés à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU du type CG-17A ,et en utilisant une colonne capillaire SE30 de longueur : 60 m et de diamètre intérieur :0.25 mm.

Les conditions de chromatographie sont les suivantes :

- Injection de 0,2 μ l en mode Splitless pendant 30 sec.
- Température de l'injection : 250°C.
- Colonne capillaire HP5MS (60m \times 0,32 mm \times 1 μ m).
- Programmation de température : 60°C pendant 5 min, 3°C/min jusqu'à 250°C pendant 5 min.
- Débit du gaz vecteur : Hélium (1ml / min).

Résultats et discussion

Chapitre V
Caractérisation des complexes d'inclusion

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

V-1 Analyse par infra-rouge IR :

Comme il a été mentionné antérieurement, la variation de la forme, de la fréquence et de l'intensité des pics d'absorption en IR des molécules hôtes et invitées peut donner assez d'informations sur la formation des complexes d'inclusions.

Ainsi, la lecture et la comparaison des spectres IR, correspondants aux substrats purs, aux complexes d'inclusion et à la β -cyclodextrine, nous ont permis de déduire ce qui suit :

V.1.1 Étude spectroscopique dans le cas du β -pinène

L'analyse infrarouge à la fois du β -pinène "monoterpène bicyclique insaturé" de son complexe β -pinène / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-12 Ci-dessous :

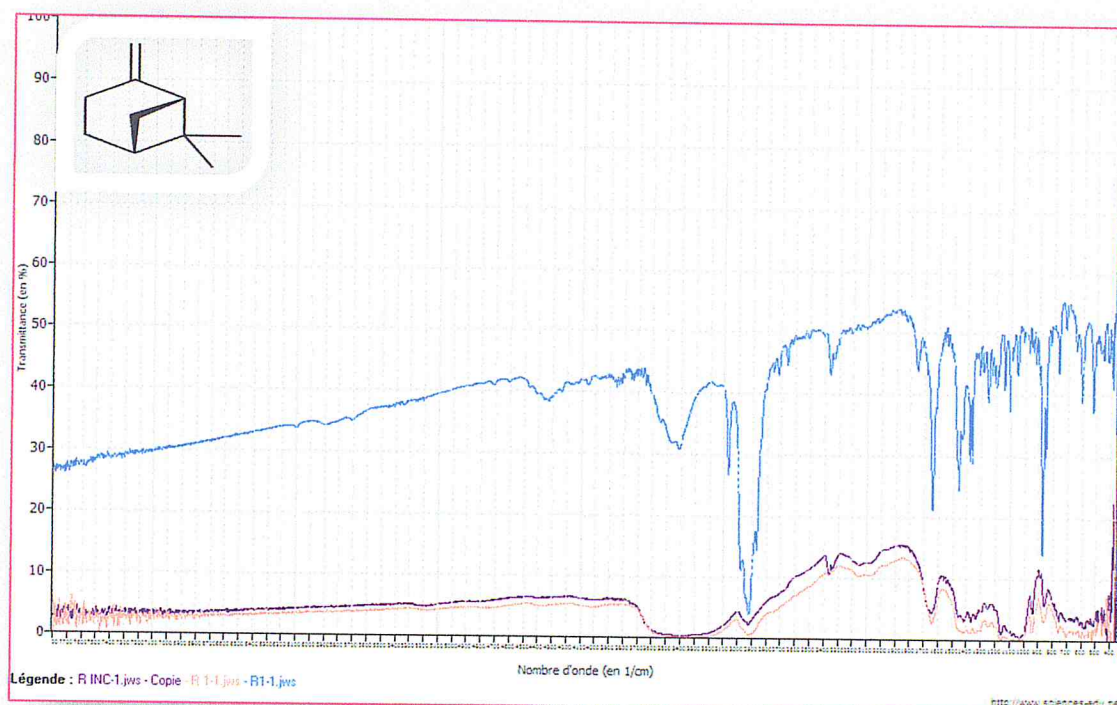


Figure- 12: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : β - pinène (bleu); β -pinène / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du β - pinène sont résumés dans le tableau-6.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Tableau-6 : modes de vibration en IR du β - pinène

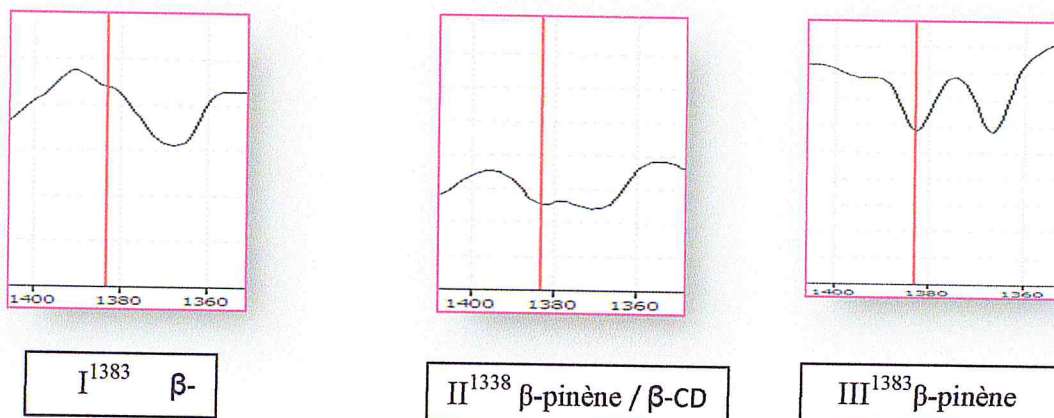
Liaison	Mode de vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	élongation	3095-3075	3071
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2971
	élongation symétrique	2870	2868
Sp^3 CH ₃ (C-H)	déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1458
Sp^3 CH ₃ (C-C)	(Diméthyle,géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	1383
	(Diméthyle,géminé) déformation dans le plan symétrique	1370-1365	1368
Sp^3 CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2925
Sp^2 (=C-H)	Harmoniques,des déformations CH	1800-1750	1800-1750
Sp^2 (=C-H)	Harmoniques,des déformations CH	895-885	874
C=C	élongation	1645	1641

Les agrandissements réalisés sur les différents spectres KBr, correspondants respectivement à la β -CD (partie I^λ), le complexe d'inclusion substrat/ β -CD (partie II^λ) et le substrat pur (partie III^λ), nous on permit de relever et d'établir les observations suivantes :

Déformation dans le plan symétrique des liaisons C(sp³)—H (diméthyle géminé)

Comme le montrent les parties I¹³⁸³, II¹³⁸³ et III¹³⁸³ le spectre KBr du complexe β -pinène / β -CD présente en plus des modes de vibration caractéristique de la β -CD quelques-uns de celui du β -pinène tel que la déformation dans le plan symétrique des liaisons C(sp³)—H (diméthyle géminé) à $\nu = 1383 \text{ cm}^{-1}$, cette dernière est juxtaposée aux vibrations de déformation des liaisons C(OH)—H principaux (primaires) et secondaires de la β -CD et de déformation des O-H des alcools primaires et alcools secondaires à $\nu = 1368 \text{ cm}^{-1}$.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion



VI.2 Étude spectroscopique dans le cas de l' α -pinène

L'analyse infrarouge à la fois de l' α -pinène "monoterpène bicyclique insaturé" de son complexe α -pinène / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure -13 Ci-dessous :

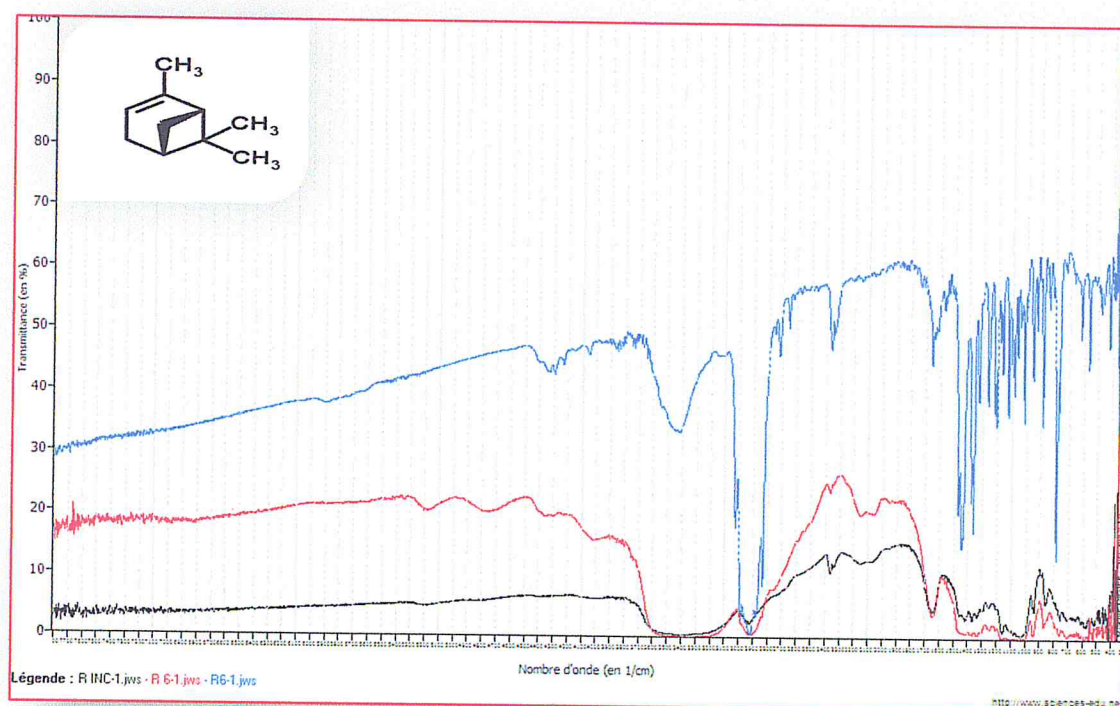


Figure -13: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : α -pinène (bleu); α -pinène / β -CD (rouge); β -CD (noir).

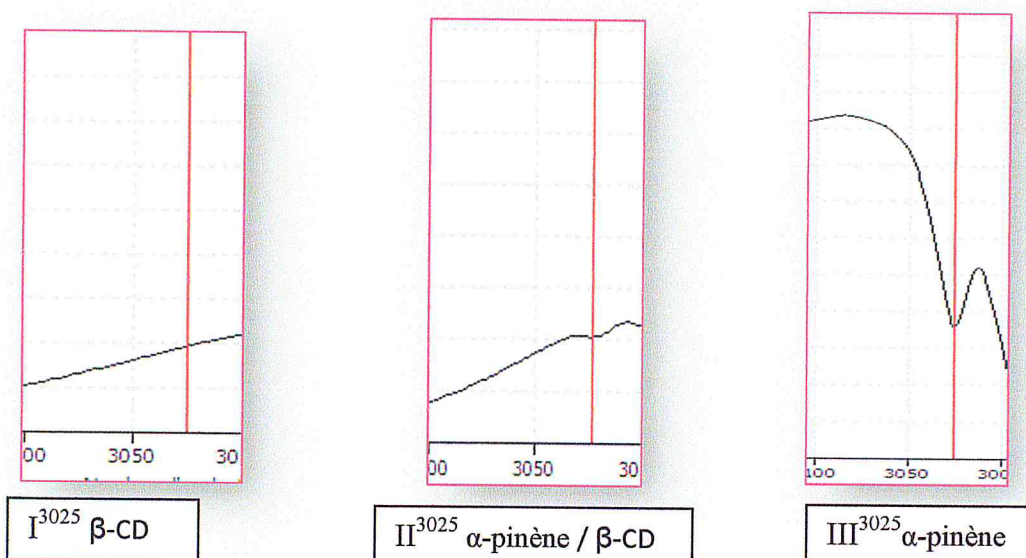
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques de l' α - pinène sont résumés dans le tableau-7

Tableau-7 : modes de vibration en IR de l' α -pinène

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	élongation	3040-3010	3025
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2986
	élongation symétrique	2870	2880
Sp^3 CH ₃ (C-H)	déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1469
Sp^3 CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	1381
	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1370-1365	1365
Sp^3 CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2920
Sp^2 (=C-H)	déformation hors du plan	840-790	787
C=C	élongation	1670	1658

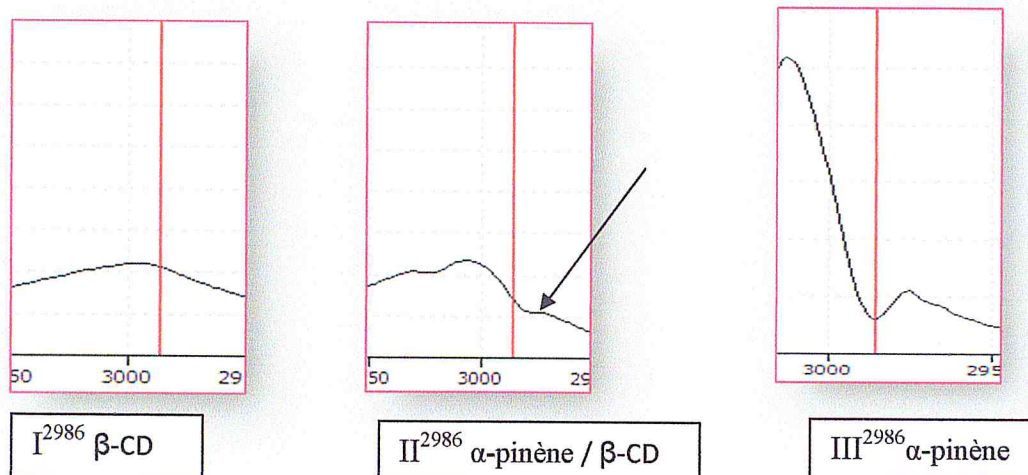
Elongation des liaisons =C(Sp^2) —H à $\nu = 3025 \text{ cm}^{-1}$



Nous observons un déplacement vers les courts nombres d'ondes et comme précédemment l'intensité de la vibration diminue avec un changement important dans la forme.

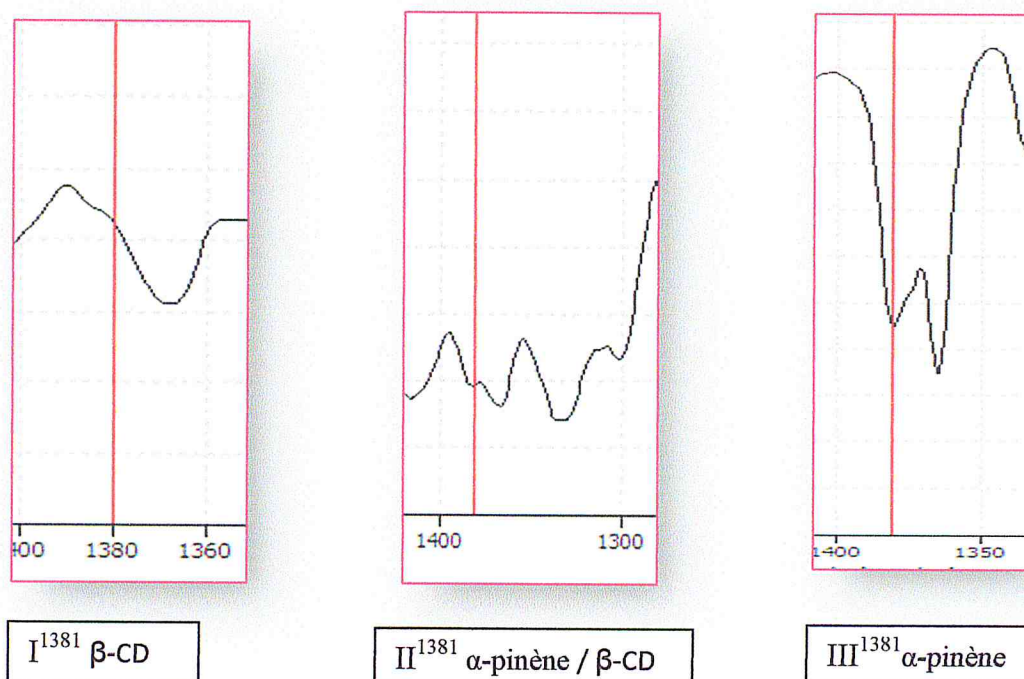
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Elongation asymétrique des liaisons $C(Sp^3)-H$ du groupe méthyle à $\nu = 2986\text{cm}^{-1}$



De même pour l'élongation asymétrique des $C(Sp^3)-H$ vers 2986 cm^{-1} , on peut la déceler à $\nu = 2977\text{ cm}^{-1}$.

Déformation dans le plan symétrique de la liaison $C(Sp^3)-H$ (Diméthyles géminés) à $\nu = 1381\text{cm}^{-1}$



L'analyse de ces parties zoomées mène à la même constatation que dans le cas du β -pinène

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

V.1.3 Étude spectroscopique dans le cas du camphène

L'analyse infrarouge à la fois du camphène "monoterpène bicyclique insaturé" de son complexe camphène/ β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-14 Ci-dessous :

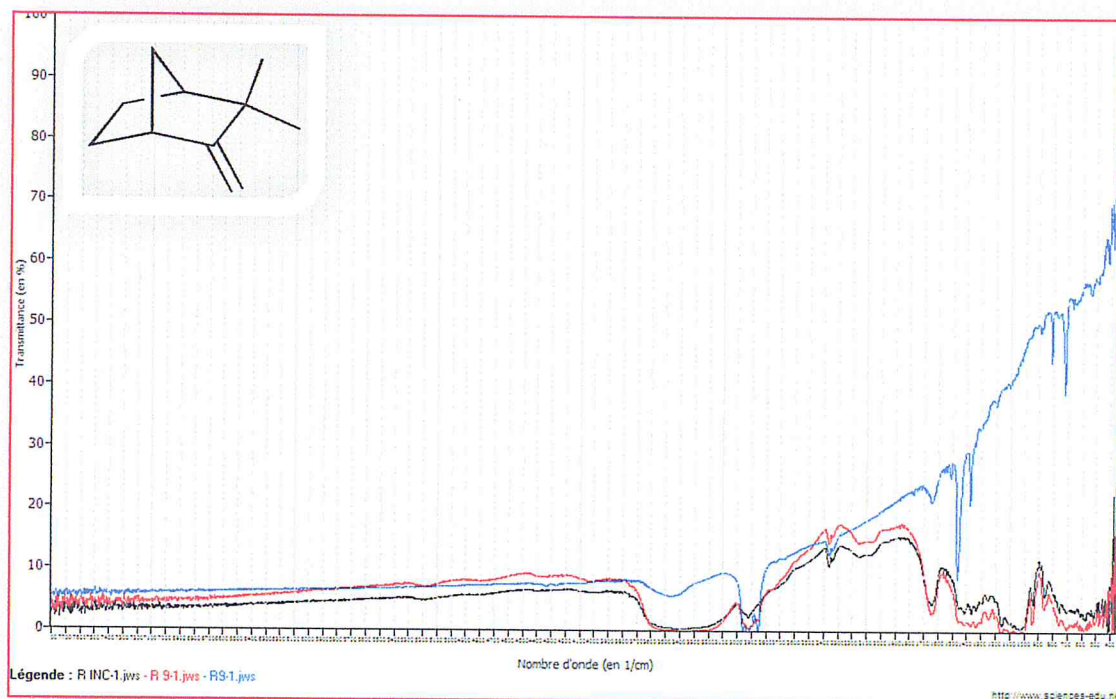


Figure-14: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à camphène (bleu); camphène / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du camphène sont résumés dans le tableau- 8

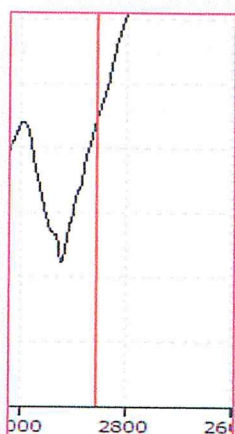
Tableau-8 : modes de vibration en IR du camphène.

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	élongation	3095-3075	Non apparent
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2958
	élongation symétrique	2870	2854
Sp^3 (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1466
	CH ₃ déformation dans le plan symétrique	1380-1370	1378

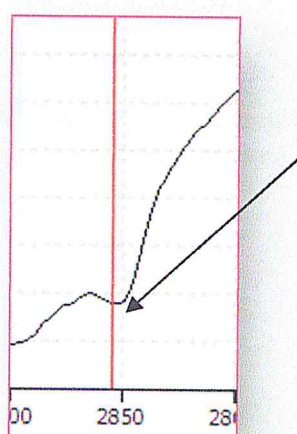
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Sp ³ CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	Non apparent
	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1370-1365	1365
Sp ³ CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2924
Sp ² (=C-H)	déformation hors du plan	895-885	815
C=C	élongation	1650	1646

Elongation symétrique des liaisons C(Sp³) -H du groupe méthyle à $\nu = 2854\text{cm}^{-1}$



I²⁸⁵⁴ β-CD

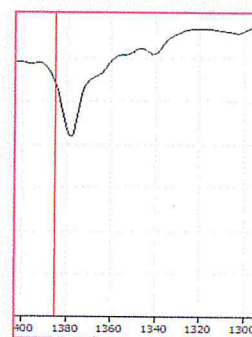
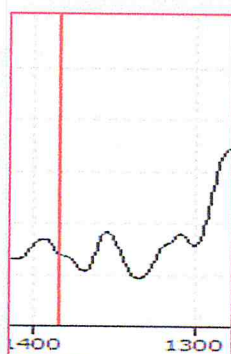
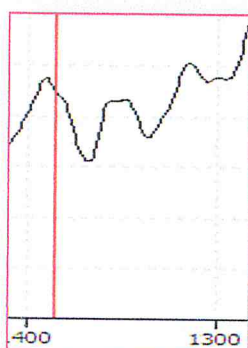


II²⁸⁵⁴ camphène / β-CD



III²⁸⁵⁴ camphène

Déformation dans le plan symétrique de la liaison C (Sp³) -H (Diméthyles géminés) à $\nu = 1385\text{cm}^{-1}$



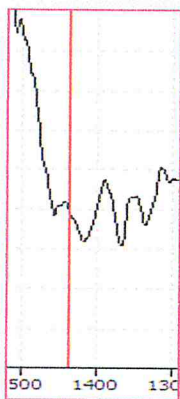
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du limonène sont résumés dans le tableau -9:

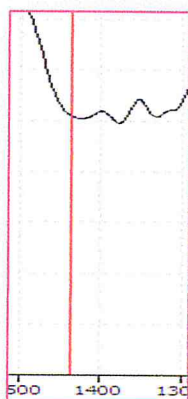
Tableau-9 : modes de vibration en IR du limonène

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	élongation	3095-3075	3085
	élongation	3040-3010	3011
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2965
	élongation symétrique	2870	2856
Sp^3 (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1437
	CH ₃ déformation dans le plan symétrique	1380-1370	1376
Sp^3 CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2921
Sp^2 (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	1800-1750	1800-1750
Sp^2 (=C-H)	déformation hors du plan	895-885	888
	déformation hors du plan	840-790	798
C=C	élongation	1650	1645

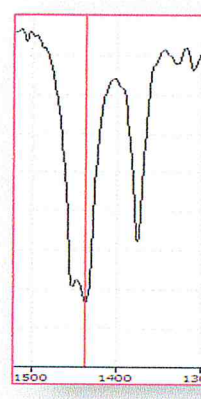
Déformation asymétrique dans le plan des liaisons C(Sp^3) -H du groupe méthyle à $\nu = 1437\text{cm}^{-1}$



I¹⁴³⁷ β -CD



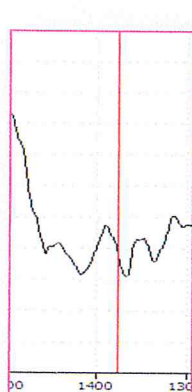
II¹⁴³⁷ limonène / β -CD



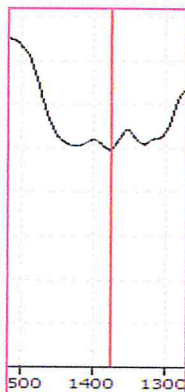
III¹⁴³⁷ limonène

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

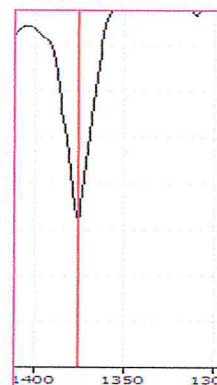
Déformation symétrique dans le plan des liaisons $C(Sp^3) - H$ du groupe méthyle à $\nu = 1376cm^{-1}$



I¹³⁷⁶ β -CD



II¹³⁷⁶ limonène / β -CD



III¹³⁷⁶ limonène

D'après les figuresn-8 les déformations dans les plans symétrique et asymétrique de la liaison C—H du groupement $-CH_3$ persistent dans le complexe formé aux même nombres d'ondes mais toujours avec un abaissement de la force des bandes de vibrations

Les autres modes de vibration caractéristiques du limonène subissent entièrement l'effet d'écran des bandes caractéristiques de la β -CD.

V.1.5 Étude spectroscopique dans le cas du p-cymène

L'analyse infrarouge à la fois du p-cymène "monoterpène benzénique" de son complexe p-cymène / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figuren-16 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

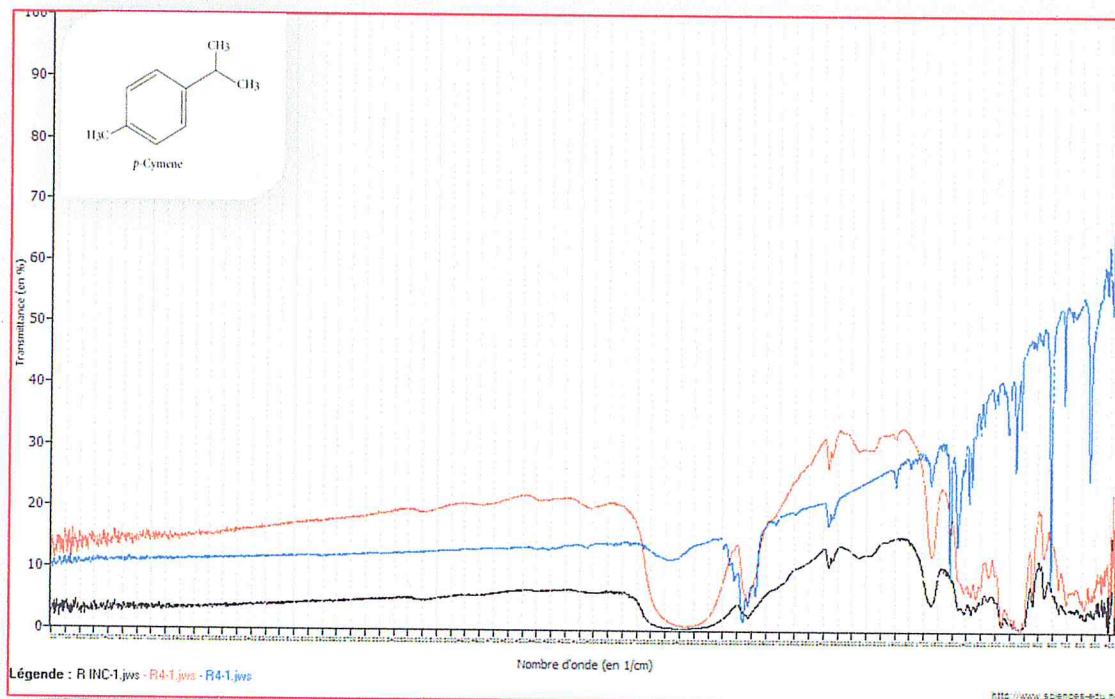


Figure-16: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à p-cymène (bleu); p-cymène / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du p-cymène sont résumés dans le tableau-10

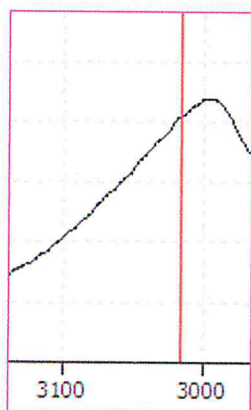
Tableau-10 : modes de vibration en IR du p-cymène

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	élongation	3080-3030	3096, 3051, 3022
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2960
	élongation symétrique	2870	2870
Sp^3 (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1462
Sp^3 CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	1382

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Sp ³ CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1370-1365	1363
Sp ³ CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2924
Sp ² (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	2000-1660	1894-1650
Sp ² (=C-H)	déformation hors du plan 2 H adjacents	860-800	815
C=C	élongation	1600	1650
		1500	1515
		1450	1450

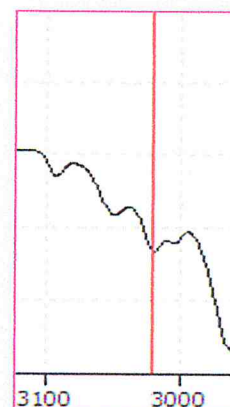
Elongation des liaisons =C(Sp²) —H à $\nu = 3022 \text{ cm}^{-1}$



I³⁰²² β-CD



II³⁰²² p-cymène / β-CD

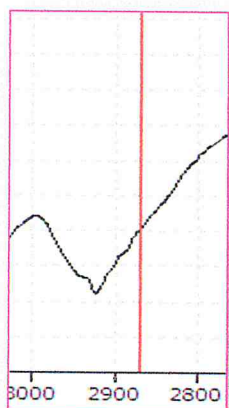


III³⁰²² p-cymène

La partie II³⁰²² p-cymène/β-CD indique une légère apparition de l'élongation des liaisons =C(Sp²) —H vers 3022 cm^{-1} . Alors que, celles à $\nu = 3096 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 3051 \text{ cm}^{-1}$ sont complètement masquées.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

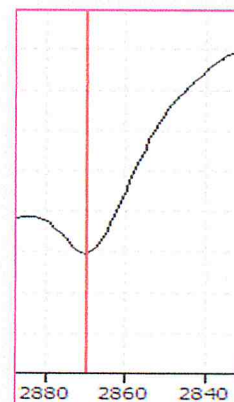
Elongation symétrique des liaisons $C(Sp^3) - H$ du groupe méthyle à $\nu = 2870 \text{ cm}^{-1}$



I²⁸⁷⁰ β -CD



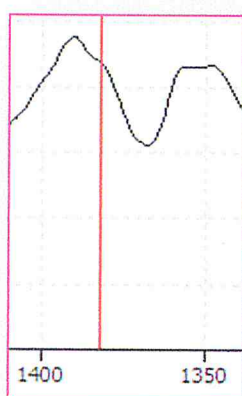
II²⁸⁷⁰ p-cymene / β -CD



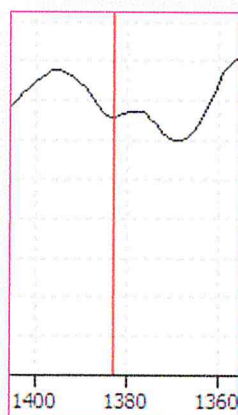
III²⁸⁷⁰ p-cymene

C'est la même constatation pour les modes normaux de vibration d'élongation symétrique des liaisons $C(Sp^3) - H$, des groupements méthyles, à $\nu = 2870 \text{ cm}^{-1}$.

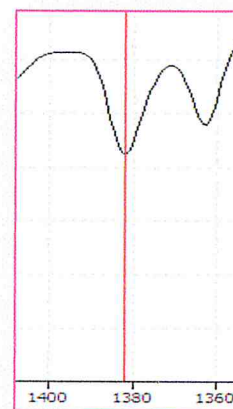
Déformation dans le plan symétrique de la liaison $C(Sp^3) - H$ (Diméthyles géminés) à $\nu = 1382 \text{ cm}^{-1}$



I¹³⁸² β -CD



II¹³⁸² p-cymene / β -CD

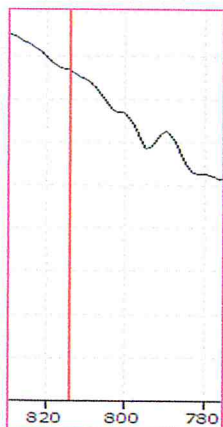


III¹³⁸² p-cymene

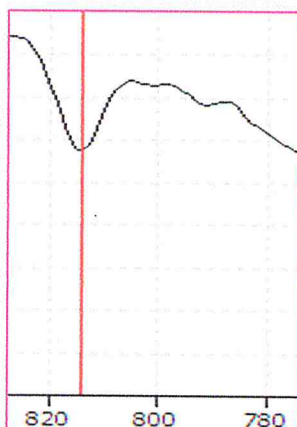
Malgré un abaissement de l'intensité de la bande de vibration de déformation dans le plan symétrique, de la liaison $C(Sp^3) - H$ (Diméthyles géminés) à $\nu = 1382 \text{ cm}^{-1}$, elle reste nettement repérable dans le spectre du complexe solide.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

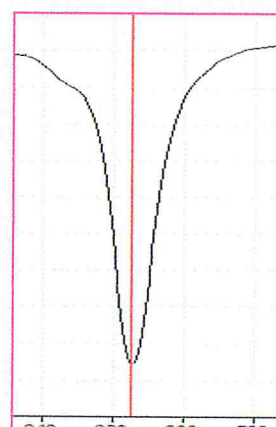
Déformation hors du plan de la liaison =C(Sp²) —H à $\nu = 815 \text{ cm}^{-1}$



I⁸¹⁵ β -CD



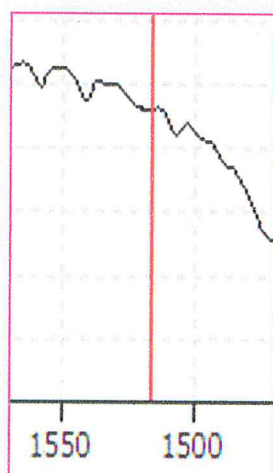
II⁸¹⁵ p-cymene / β -CD



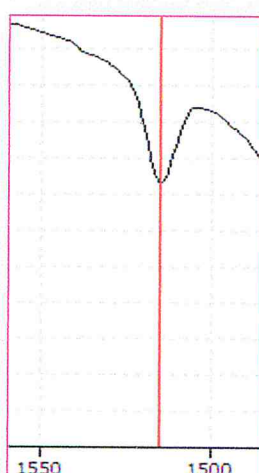
III⁸¹⁵ p-cymene

La partie II⁸¹⁵ p-cymene / β -CD indique que les vibrations de déformation hors du plan des deux liaisons =C(Sp²) —H adjacentes, à $\nu = 815 \text{ cm}^{-1}$, sont facilement identifiables dans le cas du complexe formé.

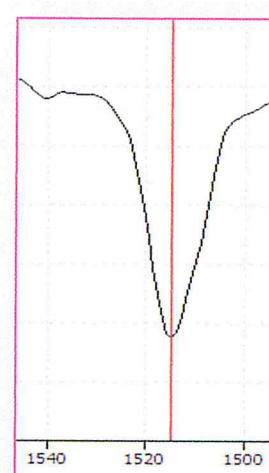
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵¹⁵ β -CD



II¹⁵¹⁵ p-cymene / β -CD



III¹⁵¹⁵ p-cymene

Comme pour le cas précédent le mode normal de vibration, de la liaison benzénique C(Sp²)=C(Sp²) à $\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$, est toujours présent dans le complexe correspondant au p-cymène, contrairement aux vibrations de même nature à $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$ qui disparaissent complètement.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

V.1.6 Étude spectroscopique dans le cas du myrcène.

L'analyse infrarouge à la fois du myrcène "monoterpène insaturé" de son complexe myrcène / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-17 Ci-dessous :

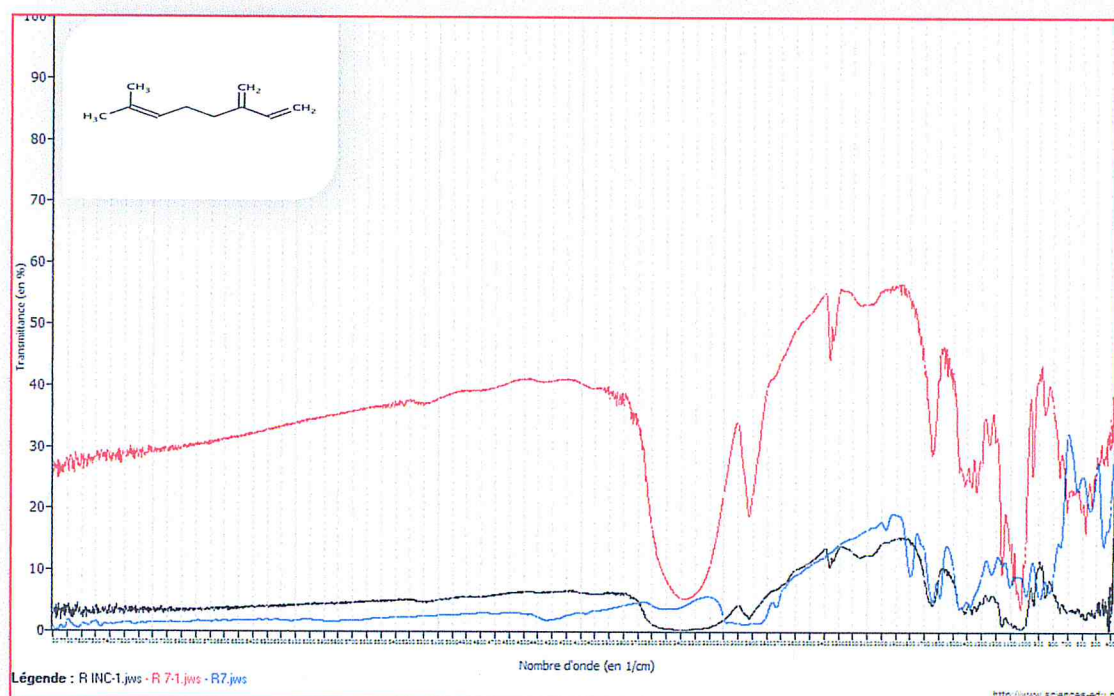


Figure-17 : superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à Myrcène (bleu); myrcène / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du myrcène sont résumés dans le tableau-11

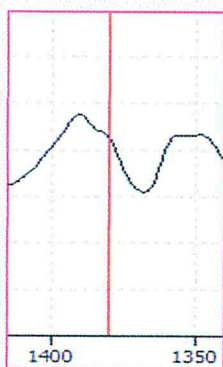
Tableau-11 : modes de vibration en IR du myrcène

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	élongation	3095-3075	3081
	élongation	3040-3010	3040-3010
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2960

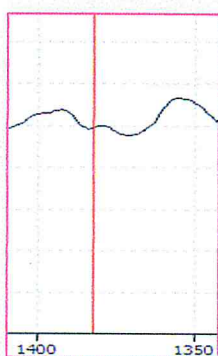
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

	Elongation symétrique	2870	2870
Sp ³ CH ₃ (C-H)	Déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1447
	Déformation dans le plan symétrique	1380-1370	1380
Sp ³ CH ₂ (C-H)	CH ₂ Elongation asymétrique	2925	2925
	CH ₂ élongation symétrique	2850	2850
Sp ² (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	1800-1750	1798
\Sp ² (=C-H)	déformation hors du plan	915-885	900
	déformation hors du plan	995-985	990
	déformation hors du plan	840-790	828
C=C-C=C	élongation	1600	1598
		1650	1645
C=C	élongation	1670-1645	masqué

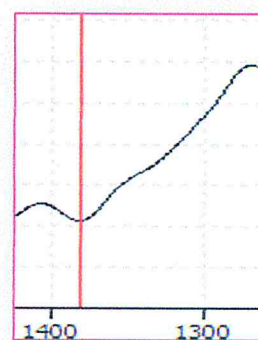
Déformation dans le plan symétrique des liaisons C(Sp³)-H du groupe méthyle à $\nu = 1380 \text{ cm}^{-1}$



I¹³⁸⁰ β -CD



II¹³⁸⁰ myrcene / β -CD



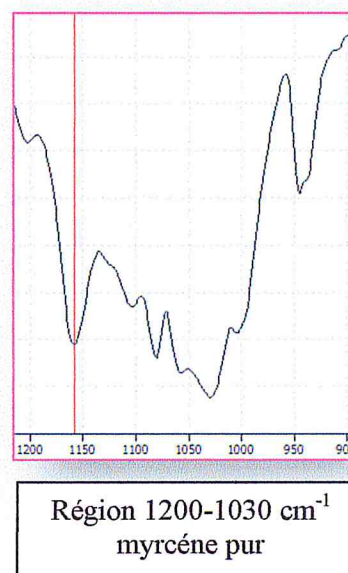
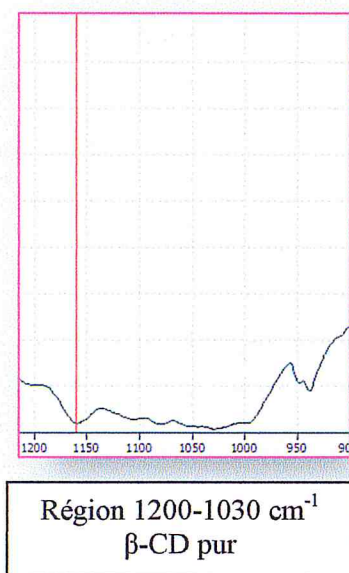
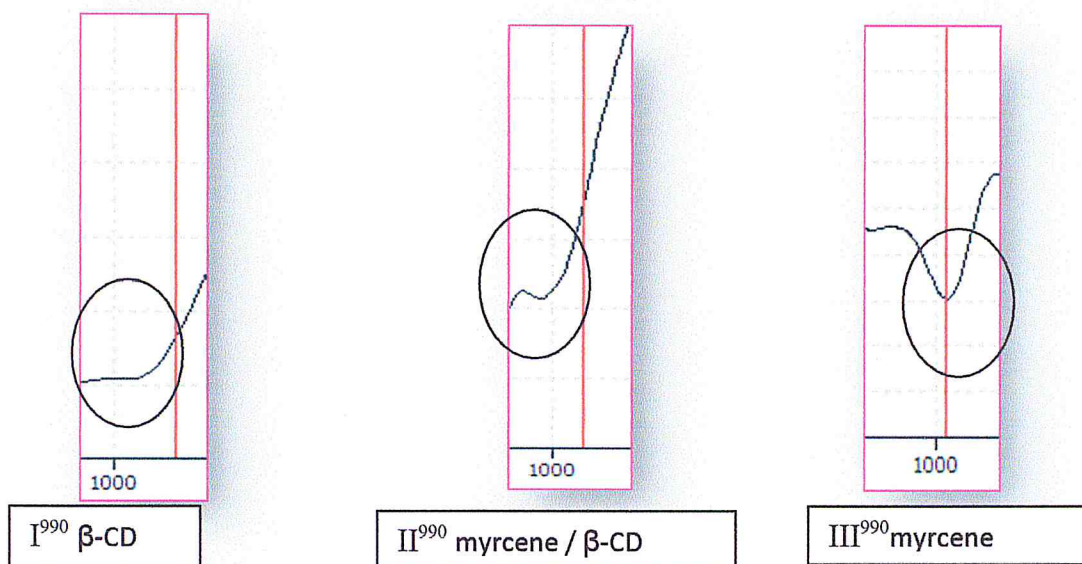
III¹³⁸⁰ myrcene

La partie II¹³⁸⁰ myrcène/ β -CD indique l'apparition du mode normal de vibration de déformation dans le plan symétrique des liaisons C(Sp³)—H des groupements CH₃

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

en s'imposant sur les bandes absorbantes des vibrations de déformation des liaisons C(OH)—H des carbones hydroxylés primaires et secondaires de la β -CD à $\nu = 1380 \text{ cm}^{-1}$

Déformation hors du plan de la liaison $=C(Sp^2) - H$ à $\nu = 990 \text{ cm}^{-1}$

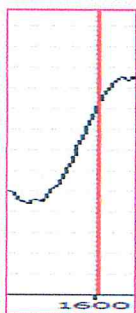


Dans la partie qui, représentant la région 1200-1030 cm^{-1} des bandes absorbantes des vibrations de valence des liaisons C-O dans l'éther et les groupes hydroxyles de la β -CD (1080 et 1030 cm^{-1}) on remarque l'accroissement de l'intensité de ces dernières,

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

en plus de l'apparition du mode normal de vibration de déformation hors du plan des liaisons $=C(Sp^2)-H$ à une fréquence $\nu = 1004\text{ cm}^{-1}$ correspondant à un incrément $\Delta\nu = 14\text{ cm}^{-1}$.

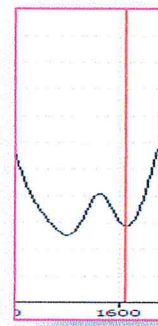
Élongation des liaisons conjuguées $C=C-C=C$ à $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$



I¹⁵⁹⁵ β -CD



II¹⁵⁹⁵ myrcene / β -CD



III¹⁵⁹⁵ myrcene

En plus de la bande caractéristique des élongations $H-O-H$ à $\nu = 1648\text{ cm}^{-1}$ de la β -CD, $(H_2O)_n$ nous remarquons selon la partie II¹⁵⁹⁵ myrcene / β -CD l'apparition de la bande caractéristique des élongations $C=C-C=C$ du myrcène pur à $\nu = 1595\text{ cm}^{-1}$. Toutefois, cette bande est d'intensité très faible.

V.1.7 Étude spectroscopique dans le cas de l'ocimène

L'analyse infrarouge à la fois de l'ocimène "monoterpène insaturé" de son complexe ocimène / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-18 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

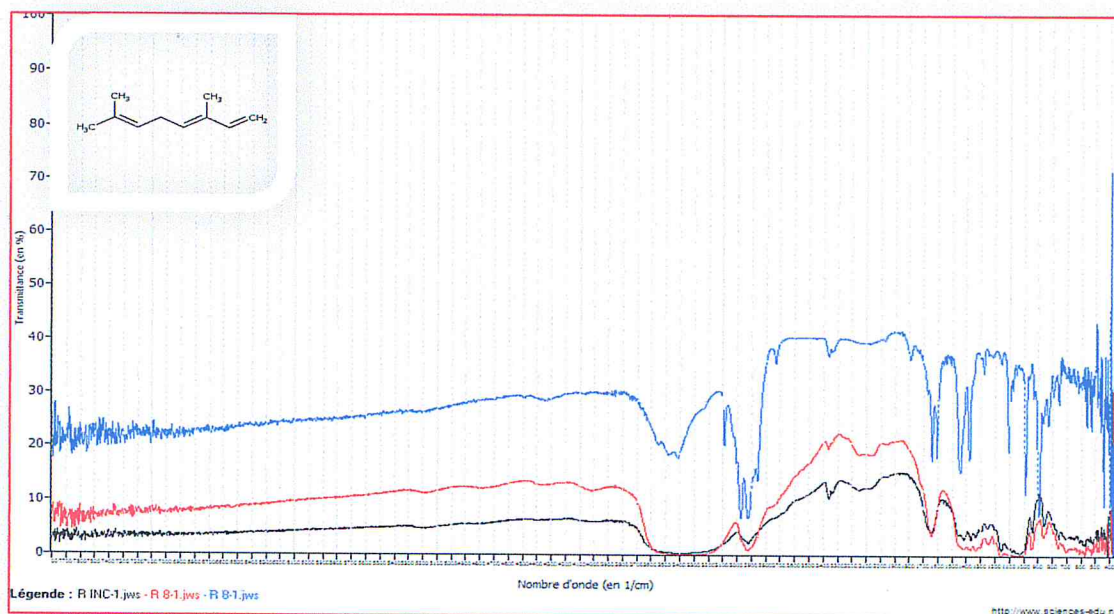


Figure-18: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre,
à: ocimène (bleu); ocimène / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques de l'ocimène sont résumés dans le tableau-12

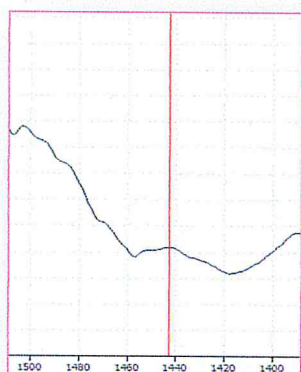
Tableau-12 : modes de vibration en IR de l'ocimène

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H)	elongation	3095-3075	3090
Sp^3 CH ₃ (C-H)	Elongation asymétrique	2960	2973
	Elongation symétrique	2870	2915
Sp^3 CH ₃ (C-H)	Déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1443
	Déformation dans le plan symétrique	1380-1370	1379
Sp^3 CH ₂ (C-H)	CH ₂ Elongation asymétrique	2925	2927
	CH ₂ élongation symétrique	2850	2857

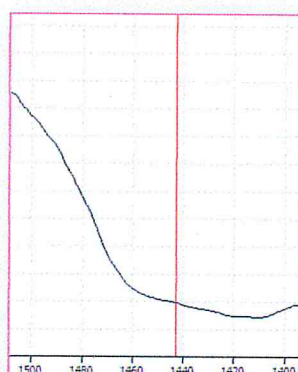
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Sp^2 (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	1800-1750	1800-1750
$\backslash Sp^2$ (=C-H)	déformation hors du plan	915-885	894
	déformation hors du plan	995 985	988
	déformation hors du plan	840-790	830
C=C-C=C	elongation	1600	1606
		1650	1645
C=C	elongation	1670	1672

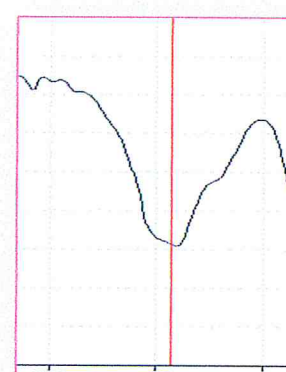
Déformation dans le plan asymétrique $CH_3 C(Sp^3) -H$ du groupe méthyle à $\nu = 1443\text{ cm}^{-1}$



I¹⁴⁴³ β -CD



II¹⁴⁴³ ocimène / β -CD

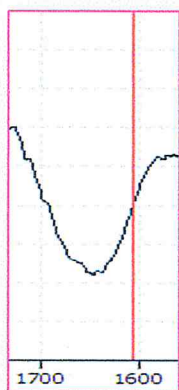


III¹⁴⁴³ ocimène

Dans ce cas nous observons dans la région $1400-1460\text{ cm}^{-1}$ un changement dans la forme de la bande du spectre KBr de la β -CD, c'est-à-dire le passage d'une forme concave à une forme convexe. Ceci ne peut être dû qu'à l'effet du mode normal de vibration de déformation dans le plan asymétrique des liaisons $C(CH_3) -H$ des groupes CH_3 de l'ocimène.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

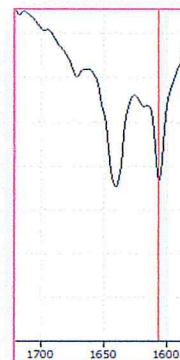
Élongation des liaisons conjuguées C=C-C=C à $\nu = 1606 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁶⁰⁶ β -CD



II¹⁶⁰⁶ ocimène / β -CD



III¹⁶⁰⁶ ocimène

Le cas présent est identique à celui vu plus haut, la bande caractéristique des élongations C=C-C=C de l'ocimène pur est à $\nu = 1606 \text{ cm}^{-1}$, mais elle reste très difficile à distinguer de la bande caractéristique des élongations H—O—H à $\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$ de la β -CD, $(\text{H}_2\text{O})_n$.

V.1.8 Étude spectroscopique dans le cas de l'eugényl acétate

L'analyse infrarouge à la fois de l'eugényl acétate " dérivé acétyle de l'eugénol de la famille des Propénylphénols" de son complexe eugényl acétate / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-19 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

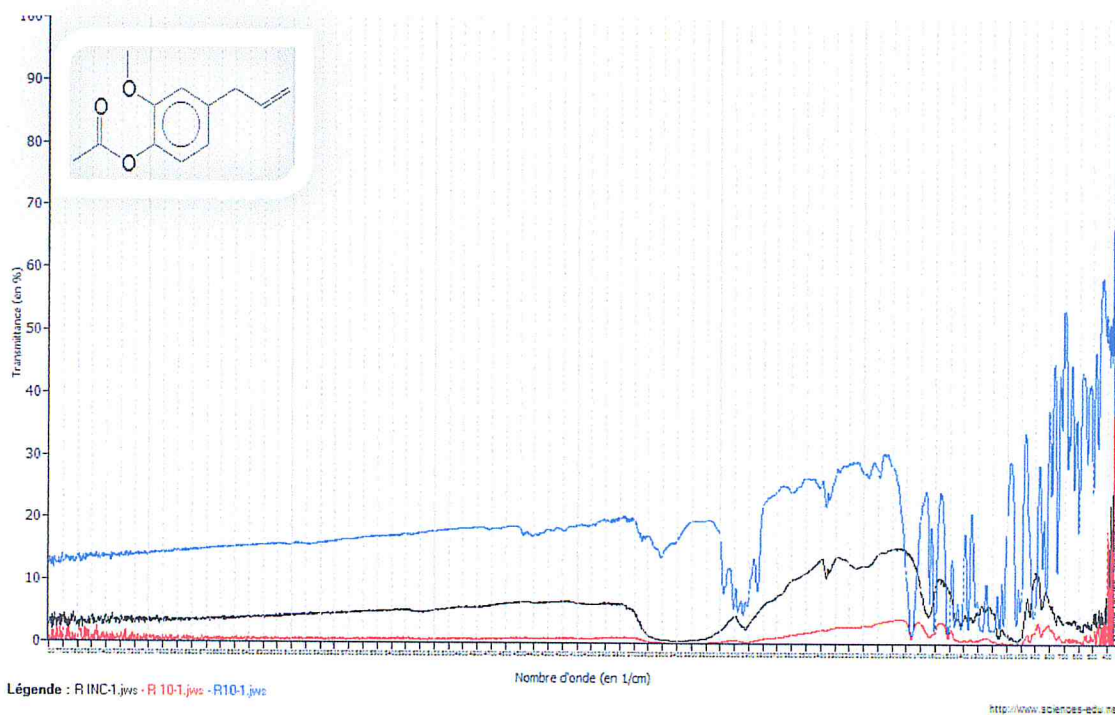


Figure-19: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : eugényl acétate (bleu); eugényl acétate / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques de l'eugényl acétate sont résumés dans le tableau-13

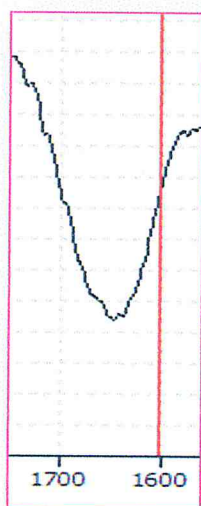
Tableau-13 : modes de vibration en IR de l'eugényl acétate

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^2 (=C-H) alcène et aromatique	élongation	3095-3075	3077
Sp^2 (=C-H) alcène	élongation	3040-3010	3006
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2976
Sp^3 (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1462
	CH ₃ déformation dans le plan symétrique	1380-1370	Non apparent
Sp^3 CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2932
Sp^3 CH ₂ (C-H)	élongation symétrique	2850	2841
Sp^2 (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	2000-1660	2104-1999

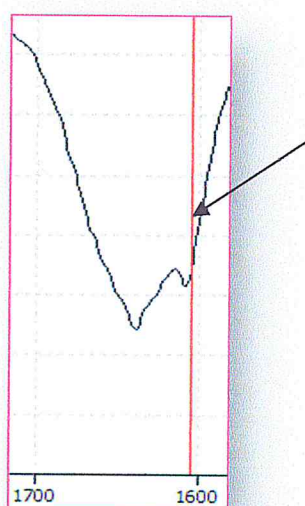
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Sp ² (=C-H) alcène	déformation dans le plan		1421
Sp ³ CH ₃ (C-H)	déformation dans le plan de symétrie		1369
C=C alcène	élongation	1640	1640
C=C aromatique	élongation	1600	1604
		1500	1510
		1450	1453
C=O ester	élongation	1730-1715	1766
C-O ester	élongation	1300-1050	1194
			1151
C-O ether aromatique	élongation	1350-1150	1199
Sp ² (=C-H) alcène	déformation hors du plan		912

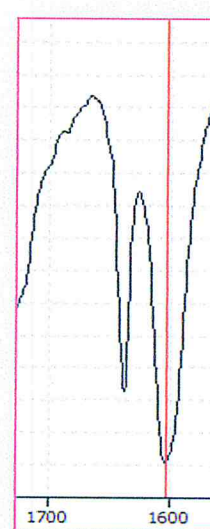
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1604 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁶⁰⁴ β-CD



II¹⁶⁰⁴ eugényl acétate / β-CD



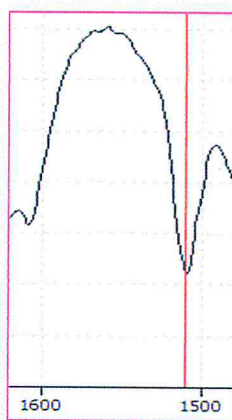
III¹⁶⁰⁴ eugényl acétate

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1510 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵¹⁰ β -CD



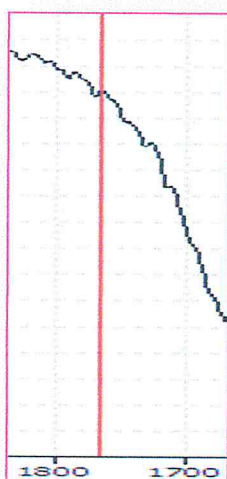
II¹⁵¹⁰ eugényl acétate / β -CD



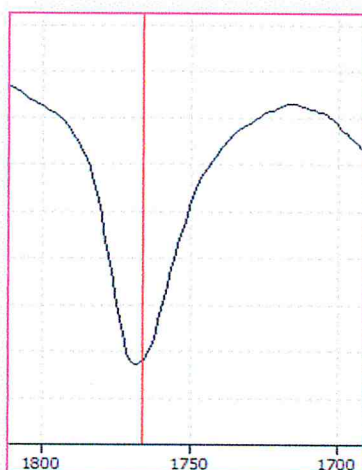
III¹⁵¹⁰ eugényl acétate

D'après les parties II¹⁶⁰⁴ eugényl acétate / β -CD et II¹⁵¹⁰ eugényl acétate / β -CD les modes normales de vibrations des élongations C=C benzénique sont très bien aperçues surtout l'élongation à $\nu = 1510 \text{ cm}^{-1}$. La première est moins intense.

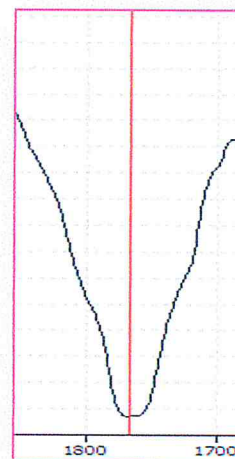
Élongation de la liaison C=O "ester" à $\nu = 1766 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁷⁶⁶ β -CD



II¹⁷⁶⁶ eugényl acétate / β -CD

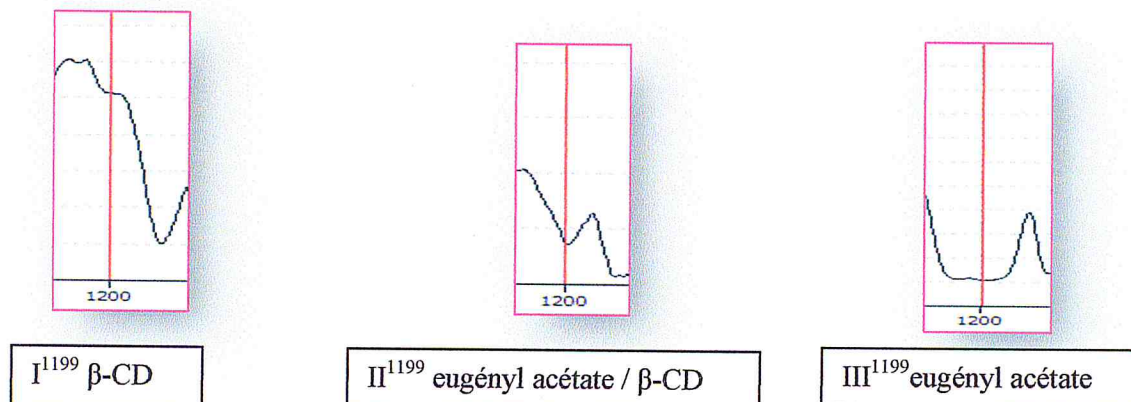


III¹⁷⁶⁶ eugényl acétate

Comme le montre la partie II¹⁷⁶⁶ eugényl acétate / β -CD, la bande caractéristique de l'élongation de la liaison C=O, à $\nu = 1766 \text{ cm}^{-1}$, est très imposante. Le β -CD n'exerce aucun effet d'écran sur cette dernière.

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Élongation de la liaison C-O "éther aromatique" à $\nu = 1199 \text{ cm}^{-1}$



Nous remarquons, dans ce cas que, grâce à la formation du complexe eugényl acétate / β-CD le mode normal de vibration des liaisons C—O éther dans la région 1200-1030 cm^{-1} de la β-CD s'accroît avec l'apparition du mode de vibration d'élongation de la liaison benzénique éther C—O.

V.1.9 Étude spectroscopique dans le cas du camphor

L'analyse infrarouge à la fois du camphor "cétone monoterpénique bicyclique" de son complexe camphor / β-CD et celle de la β-CD est donnée par la figure-20 Ci-dessous :

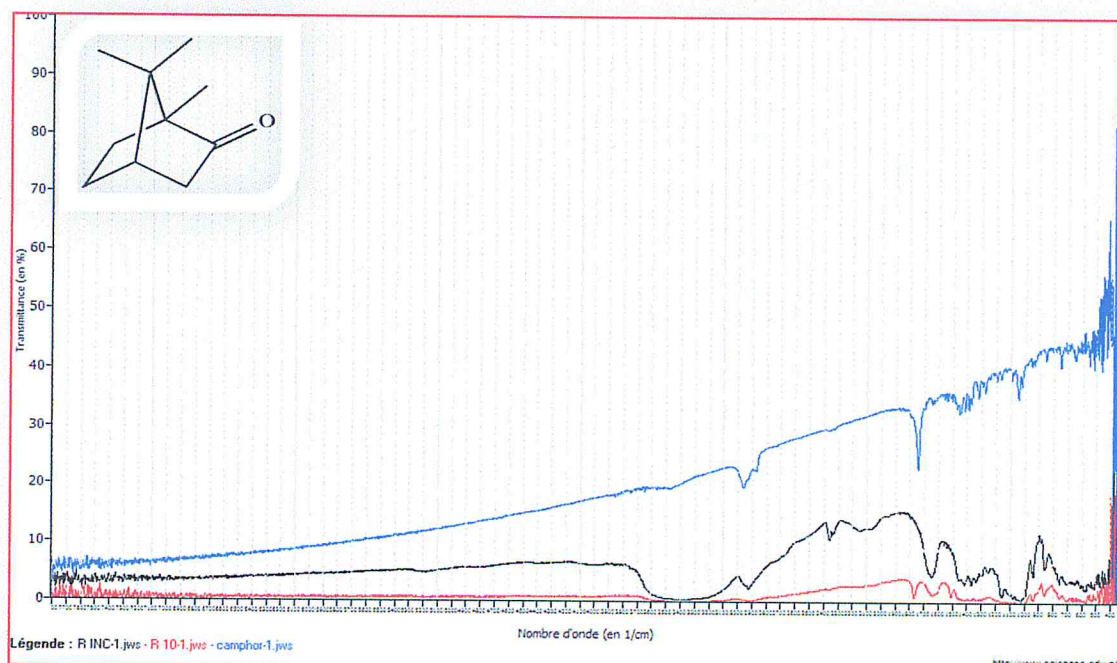


Figure-20: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : camphor (bleu); camphor / β-CD (rouge); β-CD (noir).

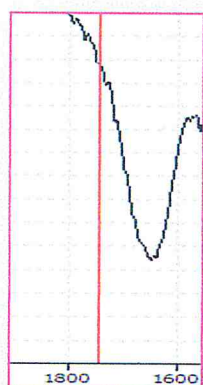
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du camphor sont résumés dans le tableau-14

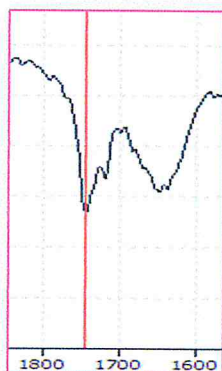
Tableau-14 : modes de vibration en IR du camphor

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
Sp^3 CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2962
	élongation symétrique	2870	2873
Sp^3 CH ₂ (C-H)	élongation asymétrique	2925	2927
C=O cétone	élongation	1725-1705	1745

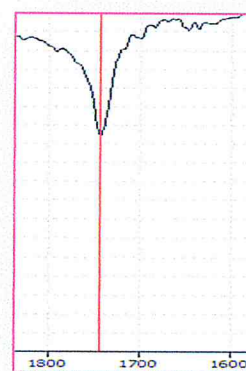
Élongation de la liaison C=O "cétone" à $\nu = 1745 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁷⁴⁵ β-CD



II¹⁷⁴⁵ camphor/β-CD



III¹⁷⁴⁵ camphor

Dans le cas du camphor l'effet d'écran de la β-CD est presque total sauf dans le cas du mode de vibration d'élongation de la liaison cétone C=O à $\nu = 1745 \text{ cm}^{-1}$.

V.1.10 Étude spectroscopique dans le cas du carvacrol

L'analyse infrarouge à la fois du carvacrol "phénol monoterpénoïde" de son complexe carvacrol / β-CD et celle de la β-CD est donnée par la figure -21 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

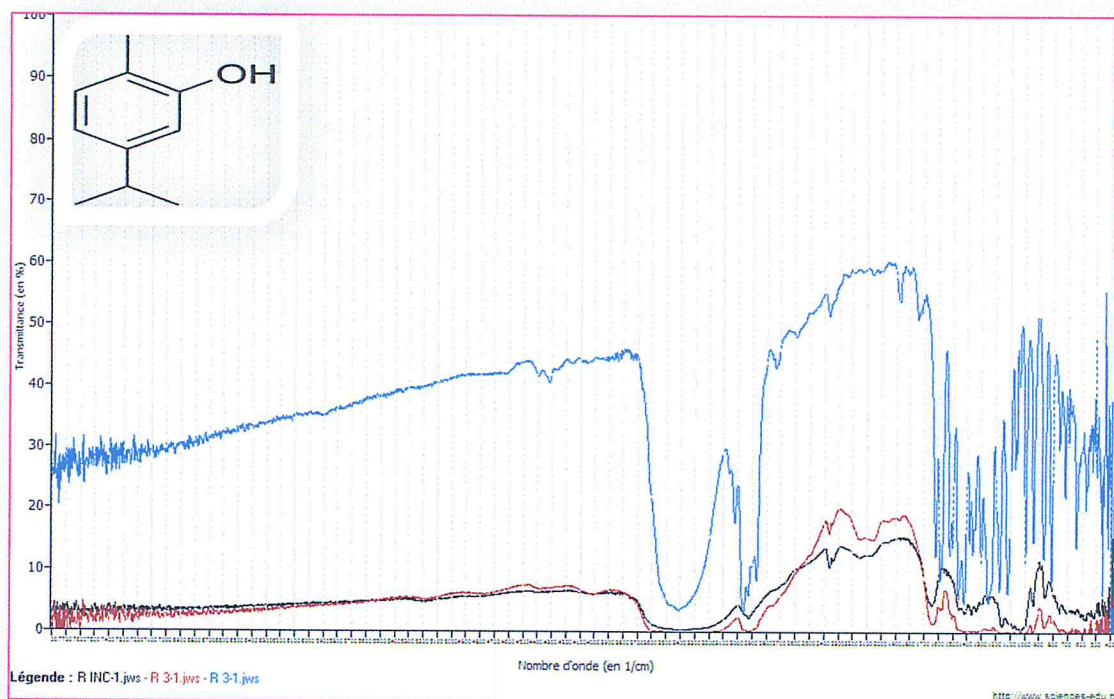


Figure-21: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à carvacrol (bleu); carvacrol / β-CD (rouge); β-CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du carvacrol sont résumés dans le tableau-15

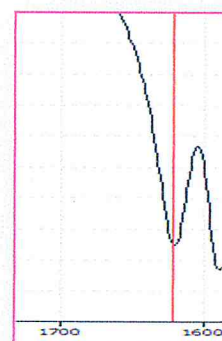
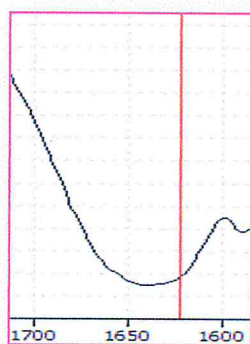
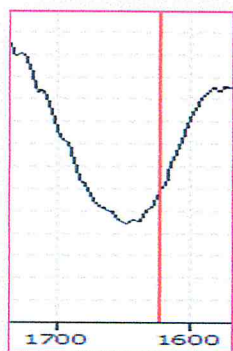
Tableau-15 : modes de vibration en IR du carvacrol

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Nombres d'onde (cm ⁻¹) exacte
O-H associé LH intermoléculaire	élongation	3400-3200	3403
Sp ³ CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2959
	élongation symétrique	2870	2872
Sp ³ CH ₃ (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1461
Sp ³ CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	1382
	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1370-1365	1362

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Sp ² (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	2000-1660	2000-1717
Sp ² (=C-H)	déformation hors du plan 2 H adjacents	860-800	867
C=C	élongation	1600	1622
		1580	1589
		1500	1522
		1450	1503
C-OH	élongation	1200	1233

Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1622 \text{ cm}^{-1}$



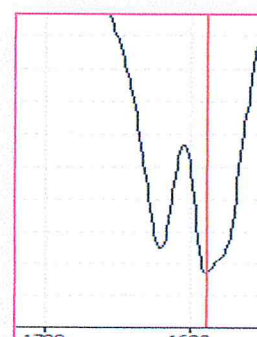
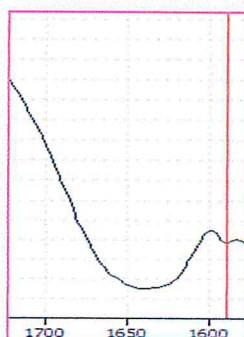
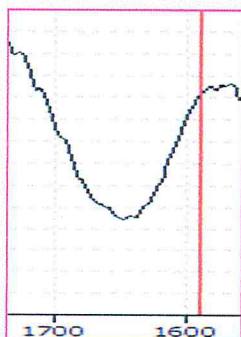
I¹⁶²² β -CD

II¹⁶²² carvacrol/ β -CD

III¹⁶²² carvacrol

L'élongation de la liaison C=C, à $\nu = 1622 \text{ cm}^{-1}$, ne peut être distinguée de la bande caractéristique des élongations H—O—H, cette dernière subit un élargissement dû certainement aux vibrations d'élongation des liaisons C=C.

Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$



Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

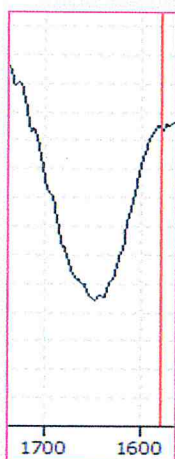
I¹⁵⁸⁹ β-CD

II¹⁵⁸⁹ carvacrol/ β-CD

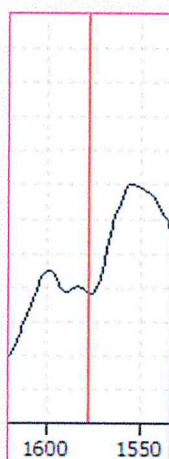
III¹⁵⁸⁹ carvacrol

Malgré une légère apparition de l'élongation de la liaison C=C à $\nu = 1589 \text{ cm}^{-1}$ elle est aussi peu distinguable, comme le montre la partie II¹⁵⁸⁹ carvacrol/ β-CD.

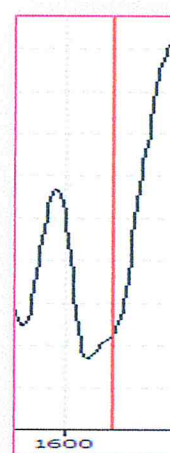
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1577 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵⁷⁷ β-CD



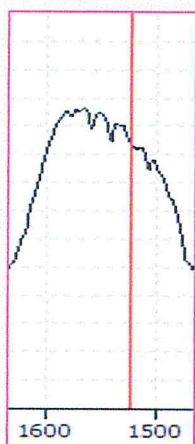
II¹⁵⁷⁷ carvacrol/ β-CD



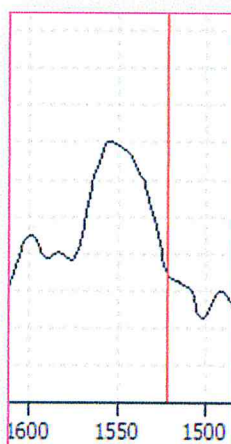
III¹⁵⁷⁷ carvacrol

Dans ce cas c'est grâce à la formation du complexe carvacrol/ β-CD qu'on peut observer, même d'intensité faible, la bande d'élongation de la liaison C=C à $\nu = 1577 \text{ cm}^{-1}$.

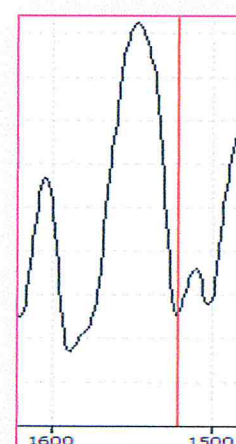
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1522 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵²² β-CD



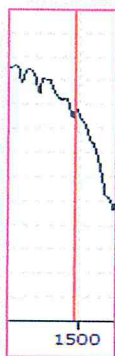
II¹⁵²² carvacrol/ β-CD



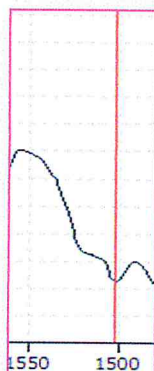
III¹⁵²² carvacrol

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1503 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵⁰³ β -CD

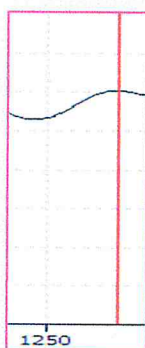


II¹⁵⁰³ carvacrol/ β -CD

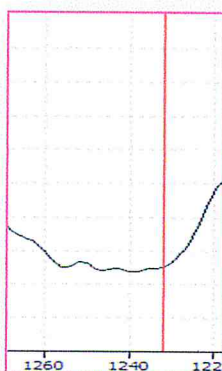


III¹⁵⁰³ carvacrol

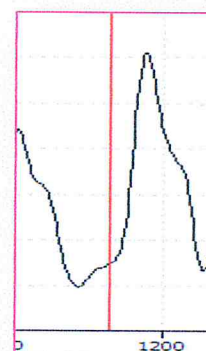
Élongation des liaisons C-OH à $\nu = 1233 \text{ cm}^{-1}$



I¹²³³ β -CD



II¹²³³ carvacrol/ β -CD



III¹²³³ carvacrol

C'est la même constatation que précédemment pour les modes de vibration d'élongations des liaisons C=C à $\nu = 1233, 1503$ et 1522 cm^{-1} .

V.1.11 Étude spectroscopique dans le cas du linalool

L'analyse infrarouge à la fois du linalool "alcool monoterpénique" de son complexe linalool / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-22 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

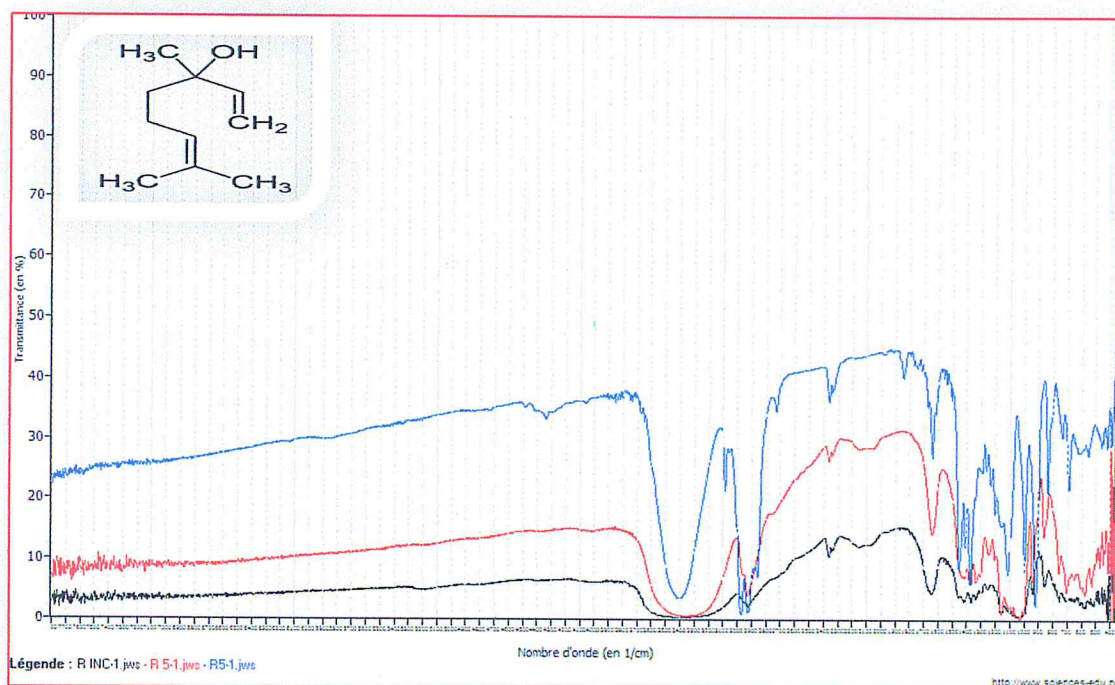


Figure-22: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: linalool (bleu); linalool / β-CD (rouge); β-CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du linalool sont résumés dans le tableau-16

Tableau-16: modes de vibration en IR du linalool

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Nombres d'onde (cm ⁻¹) exacte
O-H associé polymère LH intermoléculaire	élongation	3400-3200	3411
O-H	déformation dans le plan	1410-1310	1341
C-O	élongation	1200-1125	1157
Sp ² (=C-H)	elongation	3095-3075	3087
	elongation	3040-3010	3005
Sp ³ CH ₃ (C-H)	Elongation asymétrique	2960	2974

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

	élongation symétrique	2870	2857
Sp ² (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	1860-1800	1844
C=C	élongation	1645	1640
		1670	1671
Sp ³ CH ₃ (C-H)	déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1452
	Déformation dans le plan symétrique	1380-1370	1375
=C-H	déformation dans le plan	1420-1410	1413
Sp ³ CH ₂ (C-H)	CH ₂ Elongation asymétrique	2925	2922
	CH ₂ élongation symétrique	2850	2857
Sp ² (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	1800-1750	1798
Sp ² (=C-H)	déformation hors du plan	915-885	920
		995 985	996
		840-790	835

Dans le cas du linalol l'effet d'écran de la β-CD est au maximum.

V.1.12 Étude spectroscopique dans le cas du menthol

L'analyse infrarouge à la fois du menthol " alcool monoterpénique monocyclique " de son complexe menthol / β-CD et celle de la β-CD est donnée par la figure-23 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

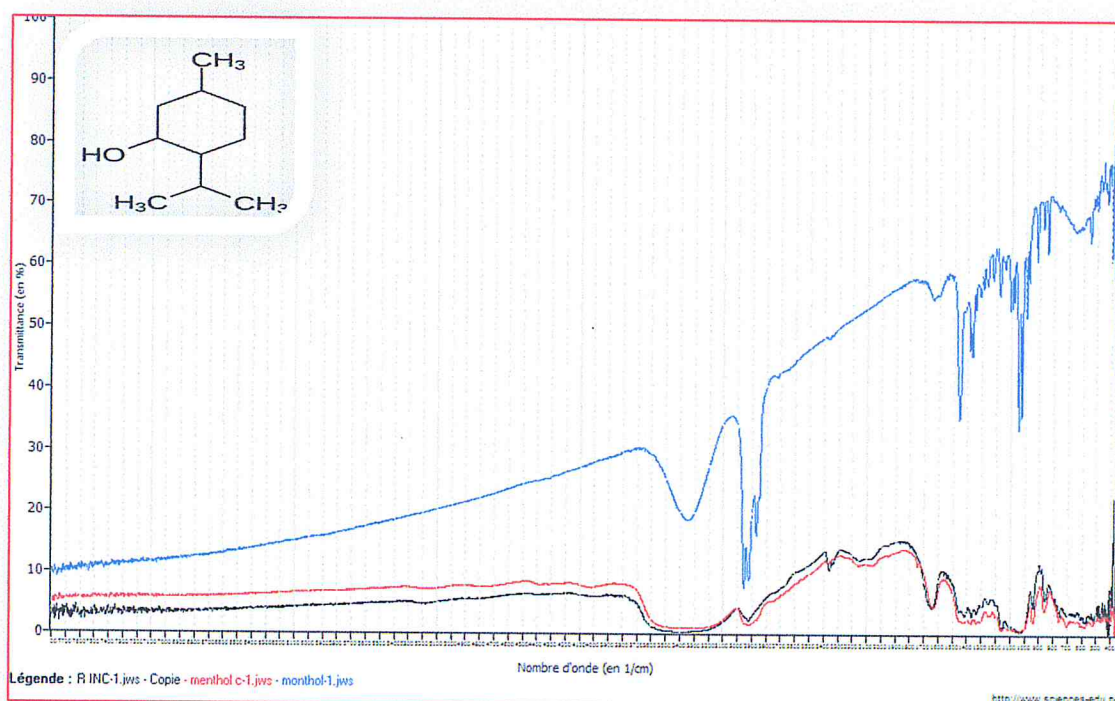


Figure-23: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: Menthol (bleu); menthol / β-CD (rouge); β-CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du menthol sont résumés dans le tableau-17

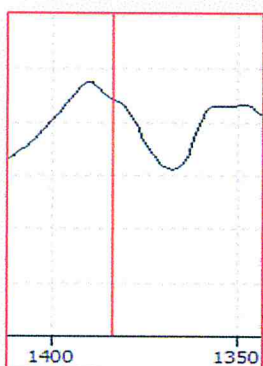
Tableau-17 : modes de vibration en IR du menthol

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm ⁻¹) 1)	Nombres d'onde (cm ⁻¹) exacte
O-H associé LH intermoléculaire	élongation	3400-3200	3341
Sp ³ CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2954
	élongation symétrique	2870	2870
CH ₂	élongation asymétrique	≈ 2925	2923
	CH ₂ élongation symétrique	≈2850	2850

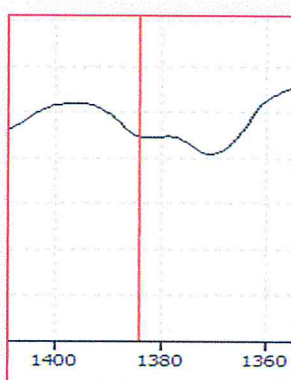
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Sp ³ CH ₃ (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1452
Sp ³ CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	1384
C-H	déformation dans le plan	≈ 1340	1345
Sp ³ CH ₃ (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan symétrique	1380-1370	1370
O-H	déformation dans le plan	1350-1260	1263
C-OH	élongation	1125-1085	1103

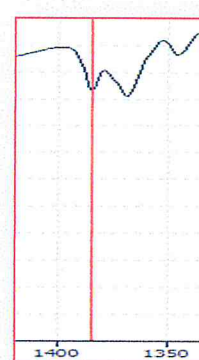
Déformation dans le plan symétrique de la liaison C (Sp³) -H (Diméthyles géminés) à $\nu = 1384 \text{ cm}^{-1}$



I¹³⁸⁴ β-CD



II¹³⁸⁴ menthol/β-CD



III¹³⁸⁴ menthol

Pour le complexe à base de menthol on peut distinguer d'après l'agrandissement II¹³⁸⁴ menthol/β-CD la présence du mode normal de vibration de déformation des diméthyles géminés dans le plan symétrique à $\nu = 1384 \text{ cm}^{-1}$.

V.1.13 Étude spectroscopique dans le cas du naphthol

L'analyse infrarouge à la fois du naphthol "alcool monoterpénique dibenzénique" de son complexe naphthol / β-CD et celle de la β-CD est donnée par la figure-24 Ci-dessous :

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

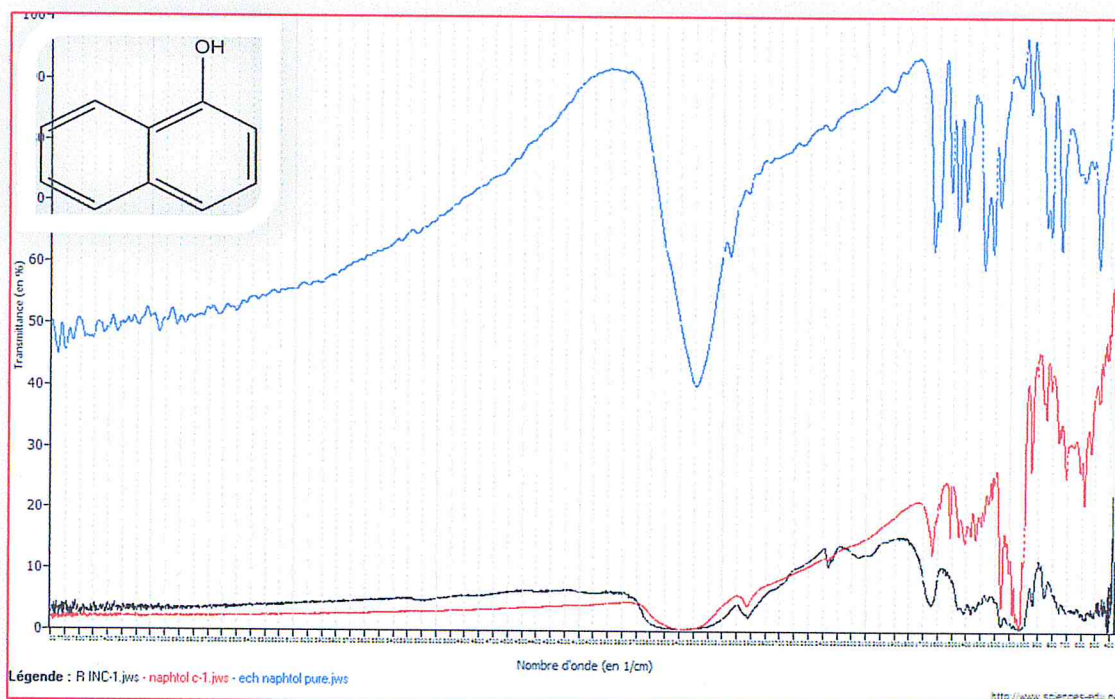


Figure-24 : superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à : naphthol (bleu); naphthol / β -CD (rouge); β -CD (noir).

L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du naphthol sont résumés dans le tableau-18

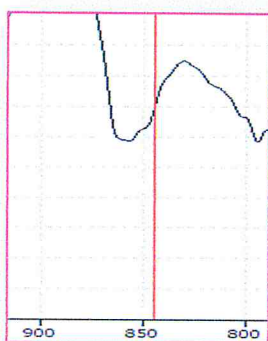
Tableau-18 : modes de vibration en IR du naphthol

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
O-H associé LH intermoléculaire	élongation	3400-3200	3291
=C-H Type benzénique	élongation	3080-3030	3044
Sp^2 (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	2000-1660	2000-1800
Sp^2 (=C-H)	déformation hors du plan 3 H adjacents	800-765	845
C=C	élongation	1600	1630
		1580	1599

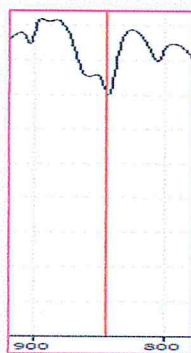
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

		1500	1511
		1450	1464
C-OH	élongation	1200	1217
O-H	déformation dans le plan	1410-1310	1407

Déformation hors du plan de la liaison =C(Sp²)—H à $\nu = 845\text{ cm}^{-1}$



I⁸⁴⁵ β-CD



II⁸⁴⁵ naphthol/β-CD



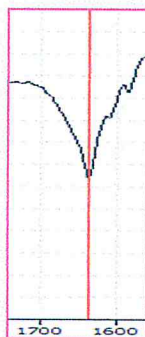
III⁸⁴⁵ naphthol

Nous pouvons constater que le mode de vibration de déformation des liaisons C—H et les vibrations de pulsation dans le cycle de glucopyranose subit des changements de forme après complexation avec le naphthol.

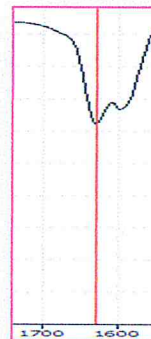
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1630\text{ cm}^{-1}$



I¹⁶³⁰ β-CD



II¹⁶³⁰ naphthol/β-CD



III¹⁶³⁰ naphthol

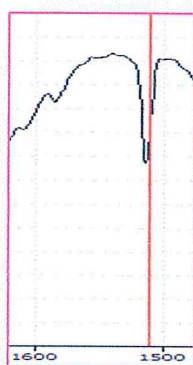
Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Dans ce cas la bande caractéristique des élongations H—O—H de la β -CD passe d'une forme large et intense à une forme fine et moyenne qui apparaît à $\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$. Cette dernière coïncide avec celle correspondant à l'élongation C=C benzénique du naphthol.

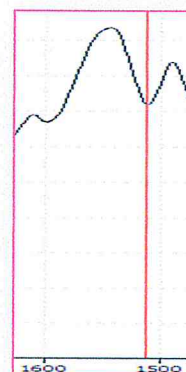
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1511 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵¹¹ β -CD



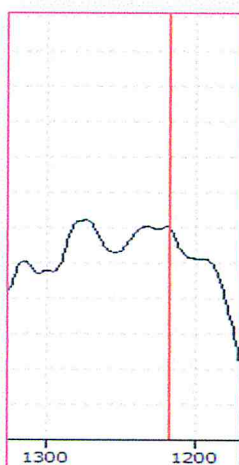
II¹⁵¹¹ naphthol/ β -CD



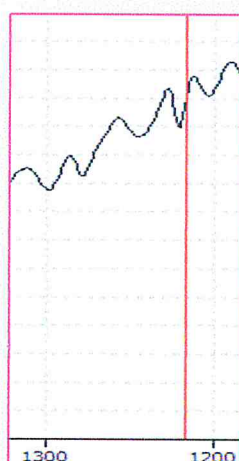
III¹⁵¹¹ naphthol

L'agrandissement II¹⁵¹¹ naphthol/ β -CD montre de façon plus claire la présence du mode de vibration d'élongation à $\nu = 1511 \text{ cm}^{-1}$.

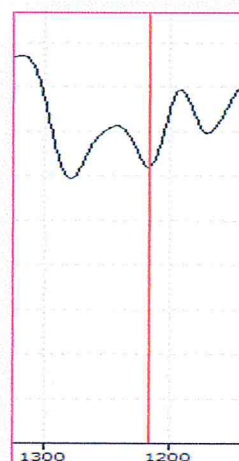
Élongation de la liaison C-OH à $\nu = 1217 \text{ cm}^{-1}$



I¹²¹⁷ β -CD



II¹²¹⁷ naphthol/ β -CD



III¹²¹⁷ naphthol

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Le changement de forme des bandes d'absorption de la β -CD dans la région 1200-1300 cm^{-1} comme le montre les agrandissements I¹²¹⁷ β -CD et II¹²¹⁷ naphthol/ β -CD prouve le passage de la β -CD d'un état pur à un état plus complexe.

V.1.14 Étude spectroscopique dans le cas du thymol

L'analyse infrarouge à la fois du thymol "monoterpène phénolique" de son complexe thymol / β -CD et celle de la β -CD est donnée par la figure-25 ci-dessous :

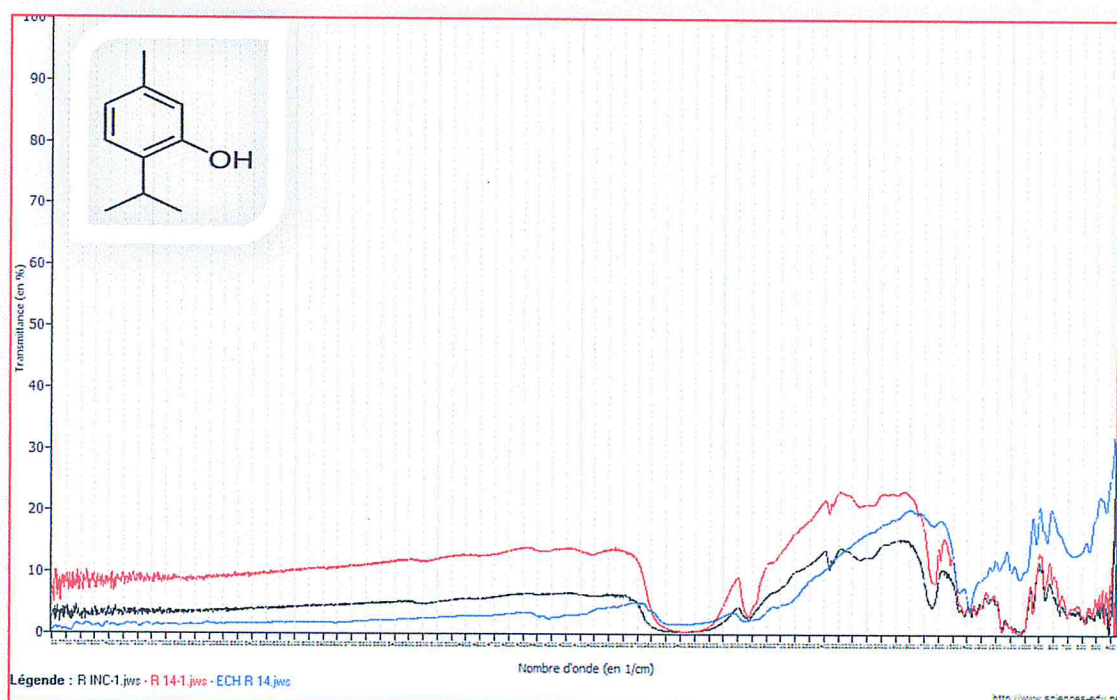


Figure-25: superposition des spectres IR correspondants, selon la couleur du spectre, à: thymol (bleu); thymol / β -CD (rouge); β -CD (noir).

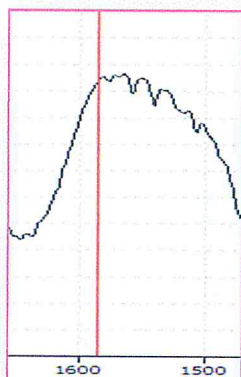
L'ensemble des modes de vibration caractéristiques du thymol sont résumés dans le tableau-19

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

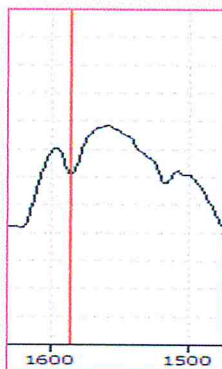
Tableau-19 : modes de vibration en IR du thymol

Liaison	Nature de la vibration	Nombres d'onde (cm^{-1})	Nombres d'onde (cm^{-1}) exacte
O-H associé LH intermoléculaire	élongation	3400-3200	3403
Sp ³ CH ₃ (C-H)	élongation asymétrique	2960	2961
	élongation symétrique	2870	2856
Sp ³ CH ₃ (C-H)	CH ₃ déformation dans le plan asymétrique	1470-1430	1452
Sp ³ CH ₃ (C-H)	(Diméthyle géminé) déformation dans le plan symétrique	1385-1380	1384
Sp ² (=C-H)	Harmoniques des déformations CH	2000-1660	2000-1636
Sp ² (=C-H)	déformation hors du plan 2 H adjacents	860-800	845
C=C	élongation	1600	1640
	élongation	1450	1454
C-OH	élongation	1200	1222
O-H	déformation dans le plan	1410-1310	1309

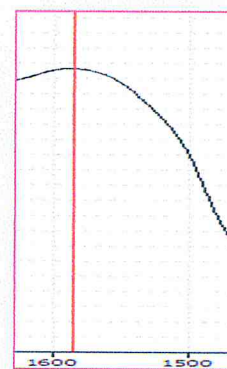
Élongation de la liaison benzénique C=C à $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$



I¹⁵⁸⁰ β-CD



II¹⁵⁸⁰ thymol/ β-CD



III¹⁵⁸⁰ thymol

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

Comme dans le cas du carvacrol la formation du complexe thymol/ β -CD permet de mettre en évidence le mode normal de vibration d'élongation de la liaison C=C du noyau benzénique à $\nu = 1586 \text{ cm}^{-1}$ soit avec un incrément $\Delta\nu = 6 \text{ cm}^{-1}$ de la valeur enregistrée dans le spectre IR du thymol pur.

Enfin, les spectres KBr des produits β -CD pur, substrat/ β -CD et substrat pur nous permettent d'émettre les stipulations suivantes.

- ✓ Pour les monoterpènes bicycliques insaturés " α -pinène, β -pinène et camphène" l'inclusion du substrat pur dans la cavité hydrophobique de la β -CD est totale. Le mode de vibration d'élongation de la liaison C=C est totalement masqué par les vibrations d'élongation H—O—H de la β -CD hydraté.
- ✓ Même constatation pour le limonène faisant partie des monoterpènes monocycliques insaturés
- ✓ Dans le cas du p-cymène appartenant aux monoterpènes benzéniques nous avons remarqué une nette présence des modes de vibration de déformation en dehors du plan à $\nu = 815 \text{ cm}^{-1}$ de la liaison $=\text{C}(\text{sp}^2)\text{—H}$ et des liaisons benzéniques $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{C}(\text{sp}^2)$ à $\nu = 1515 \text{ cm}^{-1}$, ceci est dû fort probablement à la structure plane du noyau benzénique qui subit moins de contrainte de vibration à l'intérieure de la cavité de la β -CD, contrairement au cycle carboné à six chaînons et au bicycle qui subissent un gêne stérique à l'intérieure du tort et qui réduit fortement leur degré de vibration.
- ✓ Le cas du myrcène et de l'ocimène qui sont des monoterpène insaturés appuis notre précédente interprétation. La conjugaison des insaturations a rendu possible la distinction du mode de vibration d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}\text{—C}=\text{C}$ dans les complexes d'inclusion myrcène/ β -CD ($\nu = 1545 \text{ cm}^{-1}$) et de l'ocimène/ β -CD ($\nu = 1606 \text{ cm}^{-1}$).
- ✓ En ce qui concerne le carvacrol qui est un phénol monoterpénique nous avons constaté un changement important dans la forme des bandes de vibration

Chapitre V : Caractérisation des complexes d'inclusion

caractéristique de la β -CD dans la région $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ mais au même temps une restriction des vibrations des liaisons C=C benzénique par rapport aux résultats trouvés pour les monoterpènes benzéniques non phénoliques, ceci est dû probablement à l'effet mésomère donneur du groupement hydroxyle qui augmente la stabilité du noyau benzénique, c'est de même pour le mode de vibration d'élongation de la liaison C—OH à $\nu = 1233\text{ cm}^{-1}$. Le cas du thymol (élongation de la liaison C=C benzénique à $\nu = 1586\text{ cm}^{-1}$) ne peut qu'appuyer notre hypothèse.

- ✓ Pour le linalool représentant des alcools monoterpéniques nous pouvons affirmer une encapsulation complète du linalool dans la cavité de la β -CD qui exerce un effet d'écran maximal sur les bandes de vibration caractéristique du linalool.
- ✓ Concernant les cétones monoterpéniques bicyclique "camphor" le mode de vibration d'élongation caractéristique de la liaison C=O "cétone" est très nette dans le spectre KBr du complexe camphor/ β -CD. Ceci suppose que l'encapsulation ne peut se faire qu'en partie, la partie carbonyle la plus polaire reste en dehors de la cavité hydrophobe de la molécule hôte.
- ✓ Le spectre KBr du complexe d'inclusion eugényl acétate/ β -CD indique clairement et de façon irréfutable que les parties structurales les plus polaires des substrats naturels sont exclus du tort de la β -CD. C'est le cas du groupement carbonyle de la fonction ester puisque, le mode de vibration d'élongation de C=O ne subit pas l'effet d'écran des bandes de la β -CD et reste très distinguable dans le spectre du complexe. Aussi, le mode de vibration des liaisons C=C benzénique de l'eugényl acétate ressorte dans le spectre KBr du complexe grâce toujours à la structure plane du noyau aromatique. De plus, le mode de vibration des liaisons éther augmente d'intensité ce qui laisse supposer que la liaison C—O éther benzénique de l'eugényl acétate possède une liberté de vibration plus importante que celle des C—O éther des squelettes glucopyrannoses de la β -CD.

Chapitre V: Caractérisation des complexes d' inclusion

V.2 Analyse par diffraction des rayons X :

Le changement des fréquences, entre le complexe substrat / β -CD et ces molécules constitutifs, est dû au changement du microenvironnement qui mène à la formation des liaisons hydrogènes et la présence des forces de Vander Waals durant leurs interactions pour former des complexes d'inclusion.

En plus, comme il est décrit dans la littérature les substrats étudiés subissent un effet d'écran "bouclier" par la molécule hôte " β -CD". Ceci est dû à la variation du moment dipolaire dans la structure du complexe qui peut être expliquée par le fait que les structures cristallines originales des composés purs ont été complètement réarrangées dans la structure du complexe.

L'analyse par diffraction des rayons X "DRX" qu'on a réalisé sur la β -CD et les différents complexes substrats/ β -CD montre qu'il y a une diminution de la cristallinité après la complexation par rapport à la β -CD voire les figures 20à34 de l'annexe n°1. Ce changement de cristallinité , passe de structure cristalline à structure moins cristalline est la preuve irréfutable de la formation des complexes. L'exploitation des diffractogrammes est toujours en cours.

On remarque que la taille de cristallinité change après le phénomène de l'inclusion soit par augmentation, ou par diminution voire le (tableau -1) l'annexe n°2 qui implique qu'il y a un changement au niveau de la structure.

V.3 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse :

Ces analyses sont en attente de réalisation.

Conclusion

Les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence la formation de complexes d'inclusion en solution entre la β -CD et les composés majoritaires des huiles essentielles, pour caractériser ces complexes nous avons utilisé deux techniques la spectroscopie IR et la diffraction des rayons X

La lecture des spectres infrarouges des produits : β -CD pur, complexe substrat/ β -CD et substrat pur nous a menés aux résultats suivants :

- Pour les monoterpènes bicyclique et monocyclique (α - pinéne, camphène, β -pinéne...) on peut dire que, ces derniers sont inclus totalement dans la cavité de la β -CD et que le mode de vibration de la liaison C=C est masquée par les vibrations d'élongation H-O-H
- Dans le cas du camphor la bande d'absorption de la vibration d'élongation du groupement C=O nous a permis de proposer que la fonction cétone de la molécule invitée se trouve à l'extérieur de la molécule hôte.
- De même, dans le cas de l'eugényle acétate les parties structurales polaires de ce dernier sont en dehors de la cavité de la β -CD.

L'analyse par diffraction des rayons X "DRX" qu'on a réalisé sur la β -CD et les différents complexes substrats/ β -CD montre que la β -CD est cristalline mais les complexes d'inclusion représentent une diminution au niveau de la cristallinité par rapport à la β -CD, donc il y a un changement au niveau de la cristallinité c'est une preuve de l'encapsulation.

Une étude plus avancée des diffractogrammes et la réalisation de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse feront partie de nos perspectives prochaines.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : Jacques G. Paltz. Le fascinant pouvoir des huiles essentielles. Fascicule de Laboratoire "Jacque Paltz".1997.
- [2] : Pharmacopée européenne. Recommandations relatives aux critères de qualité des Huiles essentielles. Agence Française de Sécurité Sanitaire des produits de santé (Afssaps) Mai 2008.
- [3] : Hurabielle M. Abrégé de matière médicale. Pharmacognosie, Tome I, Édition Masson, Paris M, 1981
- [4] : Bruneton.J. Pharmacognosie. Phytochimie plantes médicinales. 3ème édition, paris « Ed. TEC et DOC »,1999.
- [5] Bakkali F. Averbek S. AverbekD.Idaomar M. « Biologiceffects of essential Oils », A review Food Chem Toxicol. (2008), vol (46), p. 446-475.
- [6] : Couic-Marinier F.Lobstein A. « Composition chimique des huiles essentielles »,Actual Pharm. (525), 2013, vol (52), p. 22-25.
- [7] : BenayacheFerial, « Etude phytochimique et biologique de l'espèce thymus numidicus poiret »,mimoire de magister en chimie organique sous la direction du professeur Benayaches amir, constantine, université constantine1, avril 2013, p.155.
- [8] : Agence Française de Sécurité Sanitaire des produits de santé (AFSSAPS).
Recommandations relatives aux critères de qualité des huiles essentielles.
Contribution pour l'évaluation de la sécurité des produits cosmétiques contenant des Huiles essentielles. Mai 2008.
- [9] : Couic-Marinier.F,et al. Les huiles essentielles gagnent du terrain à l'officine.
Actualités pharmaceutiques. (525),2013, vol (52), p.18-2.
- [10] : Bego GV. Connaître l'essentiel sur les huiles essentielles. Edition MDB, 2003.
- [11] : Lamendin H. Huiles essentielles en diffusion atmosphérique. Chir Dent. 1185, 2004, p.78-80.
- [12] : Wegrzyn.R,et al. Huiles essentielles et aromathérapie bucco-dentaire. Chir. Dent.1225,2005, p.62-66.

Références bibliographiques

- [13] : Lévy.N, la cyclodextrine : la chimie supramoléculaire dans la vie de tous les jours.
2013, vol (3).
- [14] : Frenkel J. Acta Physicochimica. 1938, vol (9), p. 235-245.
- [15] : Khalil Hanna. Étude de faisabilité de l'utilisation de molécules cage dans la dépollution
Des sols. Solubilisation et extraction de polluants organiques par la
cyclodextrines,2004.
- [16] : Clarke.R.J,et al..Advchem biochem .(1988),vol(46) ,p.205-249.
- [17] : Jacob.J, et al. chem Int.Ed.1998, p.37-606.
- [18] : Dalla Bella.M et al. Cyclodextrines. Drug of the future.,1983, vol (8), p.391.
- [19] :24 Frijlink, H. W. Biopharmaceutical aspects of cyclodextrins. Thes is Groningen.
Rijksuniversitet Groningen.p.199.
- [20] : Clarke.R.J , et al, Adv, Carbohydr. Chem, Biochem, (1988), vol (46), p. 205-249.
- [21] : Szejtli.J, Pure Appl. Chem. 1825,2004, p.76.
- [22] : Bai.L, et al.Chem. Rev. 1276,2009, p.253.
- [23] : K. Rai.Awani,et al.Cyclodextrins in delivery Systems : Applications. (2010). Vol (2).
P.72-79.
- [24] : Nicolas lévy. La cyclodextrine : la chimie super moléculaire dans la vie de tous les
Jours.2013.
- [25] : dardeer, Hemat mohamed. Importance of cyclodextrines into inclusion
Complexes. (2014), vol (24), p414-428.
- [26] : crineetal.G. L'actualité chimique .2001, vol (247), p.18-25.
- [27] : Serge David chimie moléculaire et supramoléculaire des sucres. EDP, Sciences
Editions, (1995). p.185.
- [28] : Cramer.F, M. Henglein, Chern Ber. (1957), vol (98), p.2561-2575.
- [29] : Wenz., AngewChem Int. Ed. Engl.(1994), vol (33),p.803-82.
- [30] : Van Etten.R.L, et al. Chem. Soc. 3242,1967, p. 89.
- [31] : Couvert de la technologie appliquée au textile : avantages et inconvénients.

Références bibliographiques

- Rencontres Science-industrie Institut Textile de France/ Usine nouvelle, décembre (1997).
- [32] : orecchioni, nano et micro-encapsulation en cosmétologie. Rencontres Science-industrie Institut Textile de France/ Usine nouvelle, décembre (1997).
- [33] : Molnar M. « Effects of RAMEB on bioremediation on different soils contaminated with hydrocarbons of Inclsuion phenomena », 2002, vol (44), p. 447-452.
- [34] : MERLIN. M. « Energétique des interactions moléculaires eau/cyclodextrines ». Thèse LAEPSI. Lyon : INSA de Lyon, 1998, p.250.
- [35] : Matsui. Y ,Mochida.M, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1979, vol (52), p.2808-2814.
- [36] : Tabushi.L, et al. Chem. Soc.1986, vol (108), p.4514-4518.
- [37] : Ramamoor thy. Y. et al. « Inclusion of α - phényle- N- p-methyl phenyl Nitrons in β Cyclodextrines : formation of 1G :1h and 1G :2H complexes and the remarrkably fast 1,3-Diplar cycloadditionoflg :H complexe with Oléfines in the solid state ». Inclusion phenomena and Macro cyclic chemistry. Vol (33),1999.
- [38] : Pelleccuer.J,Jacob.M,Simeon de Bucchberg .M.allergimi J, « Therapeutic value of the Cultivated mountain savory (Satureia Montana L) ».1980, vol (96). p.35-39.
- [39] : Voilley.A et Etiévant. « Flavour in food, CECpress, ». 2006.vol (223). p.19-218.
- [40] : Karimer.N, et all, « carvacrolrich plants in turkey chem Nat compounds ». 195.vol (31). p.37-42.
- [41] : OECD hight production volume chemicals program, Screening information for linalol / CAS.2005.vol (76). p.25.
- [42] : Edris.A, « pharmaceutique and therapeuticpotentials of essential oils and their individual volatile constituents ». 2007.vol (20). p.308-323.
- [43] : Nicolescu, C « Preparation and characterization of inclusion complexes between repaglinide and β -cyclodextrin, 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin and randomly methylated β cyclodextrin ». Farmacia. 58(1),2010, p. 78–88.

Références bibliographiques

- [44] : Ayala-Zavala, J.F « Micro encapsulation of cinnamon leaf (*Cinnamomum zeylanicum*) And garlic (*Allium sativum*) oils in β -cyclodextrin ». *J. Incl. Phenom. Macro.* 60(3-4), 2008 ; p.359–368.
- [45] : Ceborska, M., et al « Interactions with β -cyclodextrin as a way for encapsulation and separation of camphene and fenchene ». *Carbohydr Polym.* 91(1), 2013, p.110– 114.
- [46] : Audigie C.L. et al. « Principes des méthodes d'analyse biochimique ». T1, 2ème ED. Doin, Paris, 1995, p. 44.

Annexe

Annexe 1

Figure 1 : Les diffractogrammes des différents composés

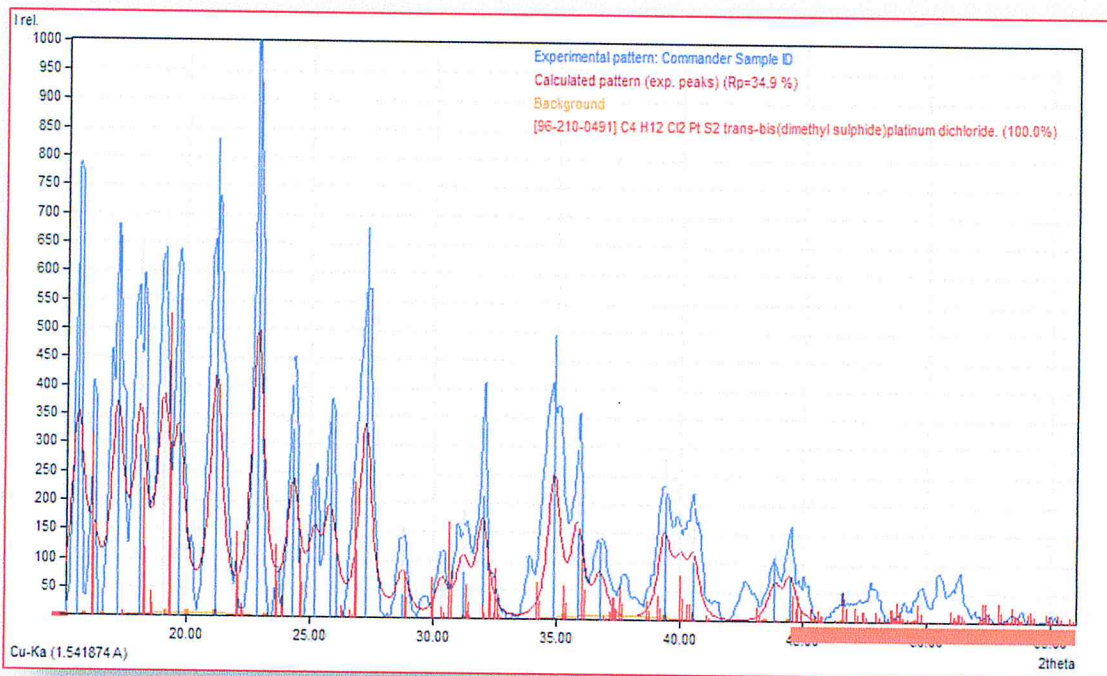


Figure-1 : diffractogramme de la β-CD.

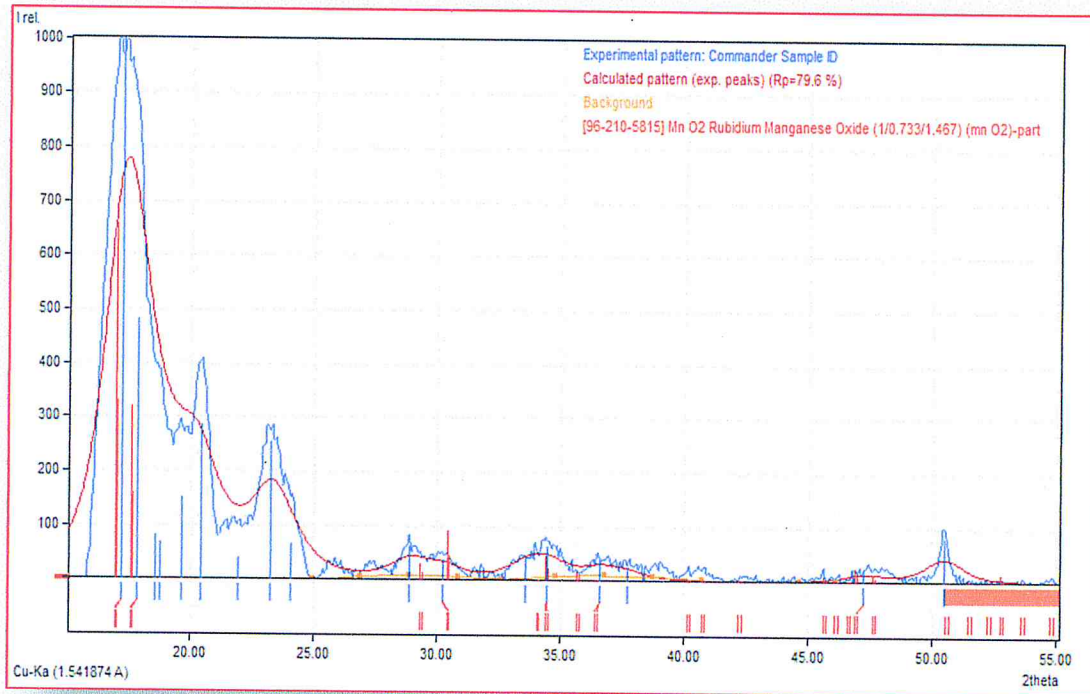


Figure-2 : diffractogramme de linalol.

Annexe 1

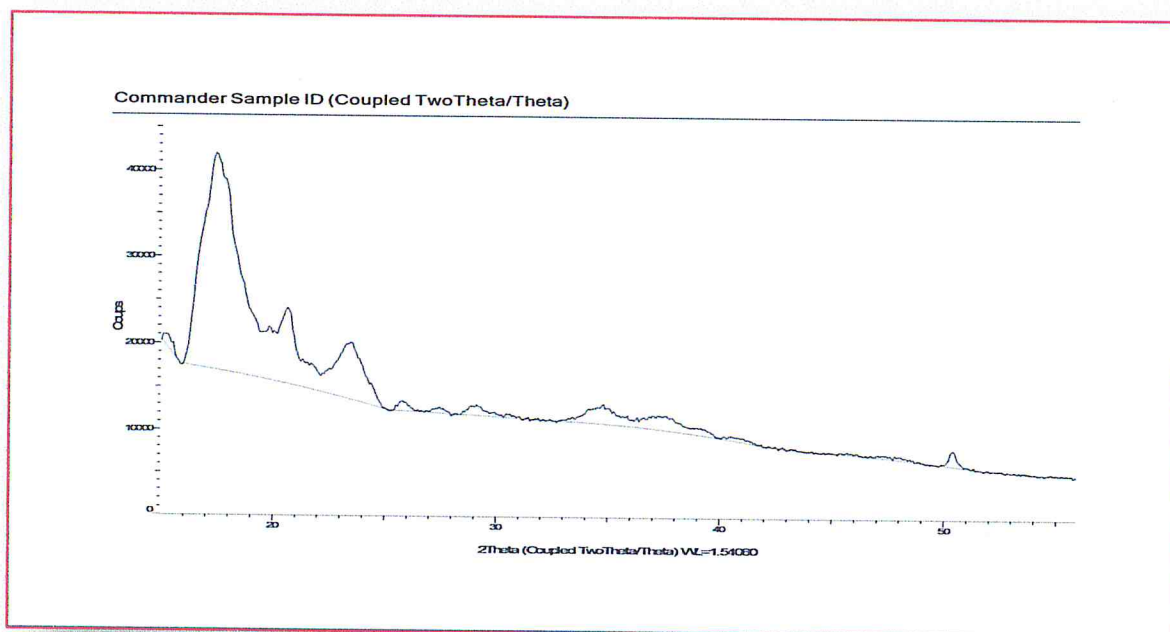


Figure-3 : diffractogramme du limonène.

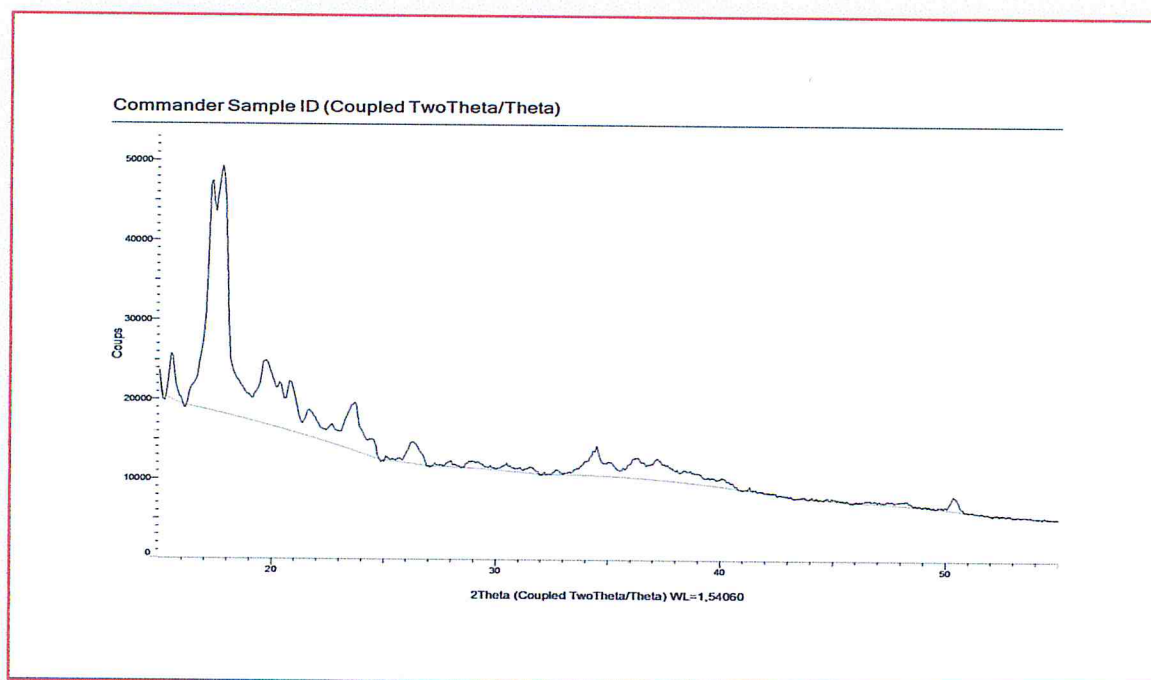


Figure-4 : diffractogramme du l'eugényl acétate.

Annexe 1

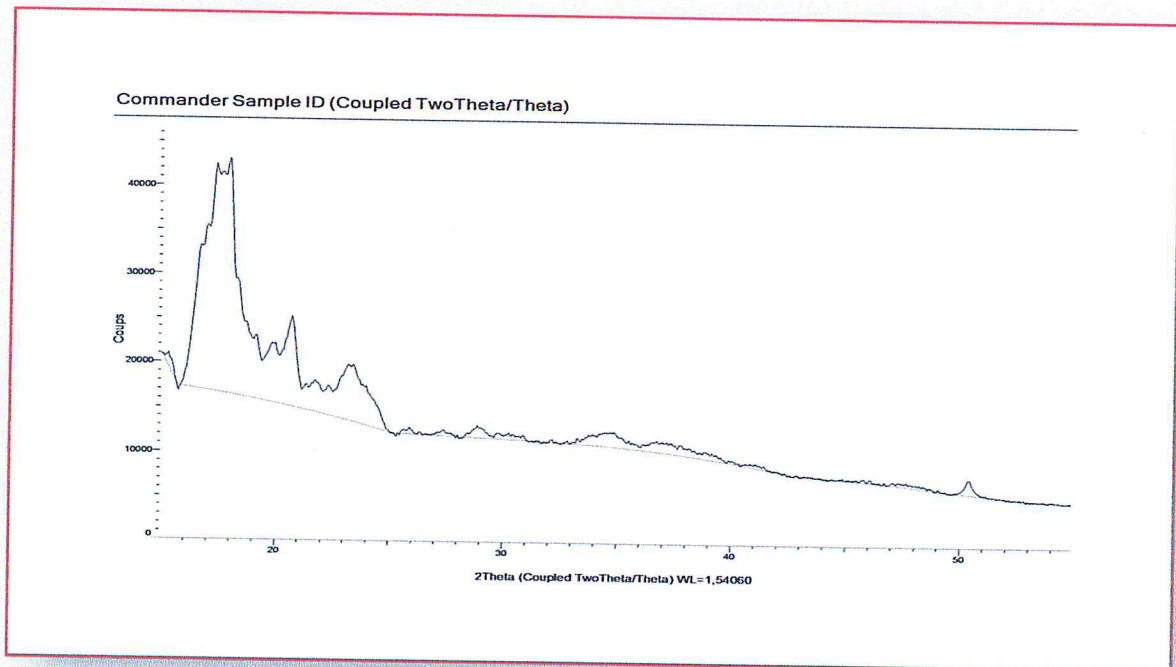


Figure-5 : diffractogramme de l'ocimène.

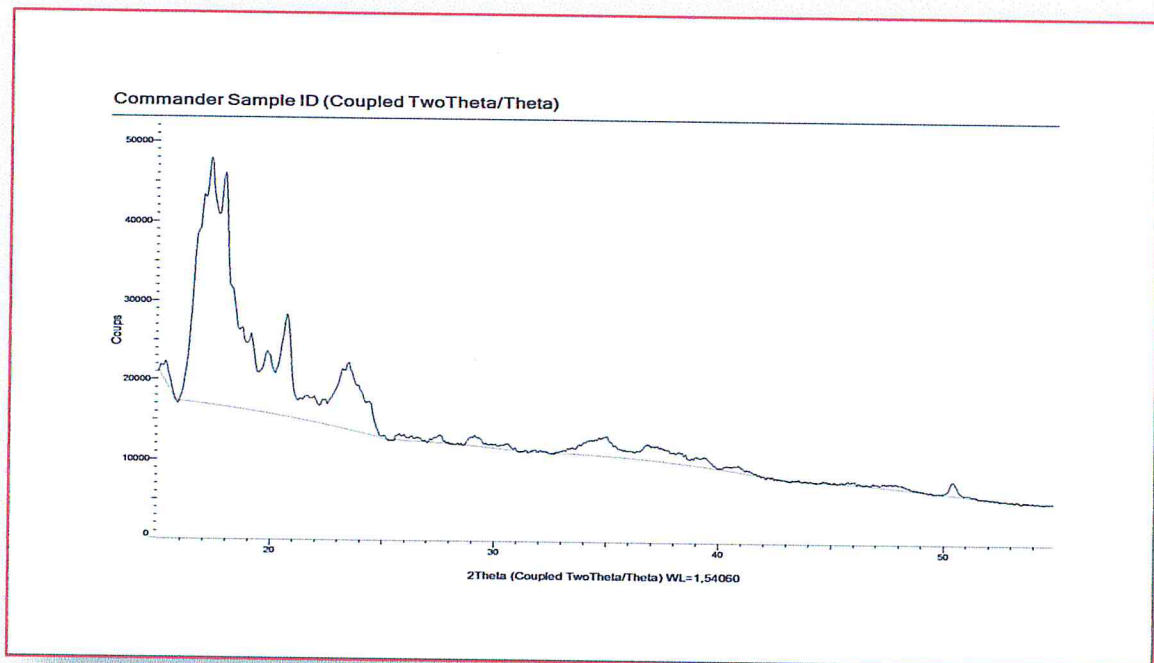


Figure-6 : diffractogramme du p-cymène.

Annexe 1

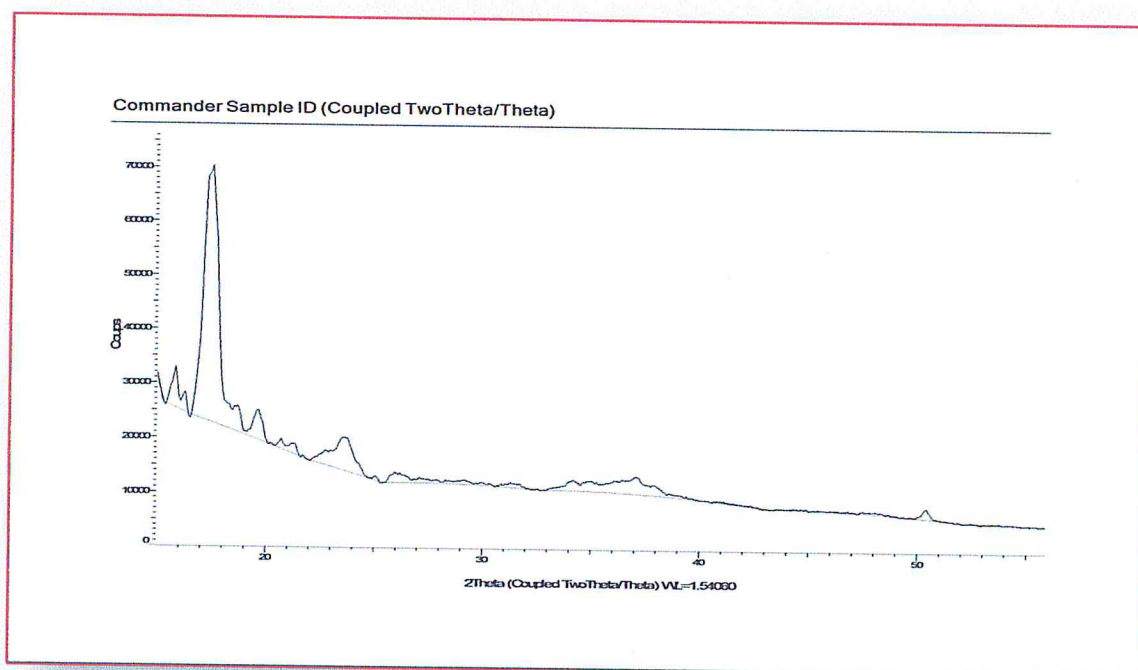


Figure-7 : diffractogramme du α -pinène.

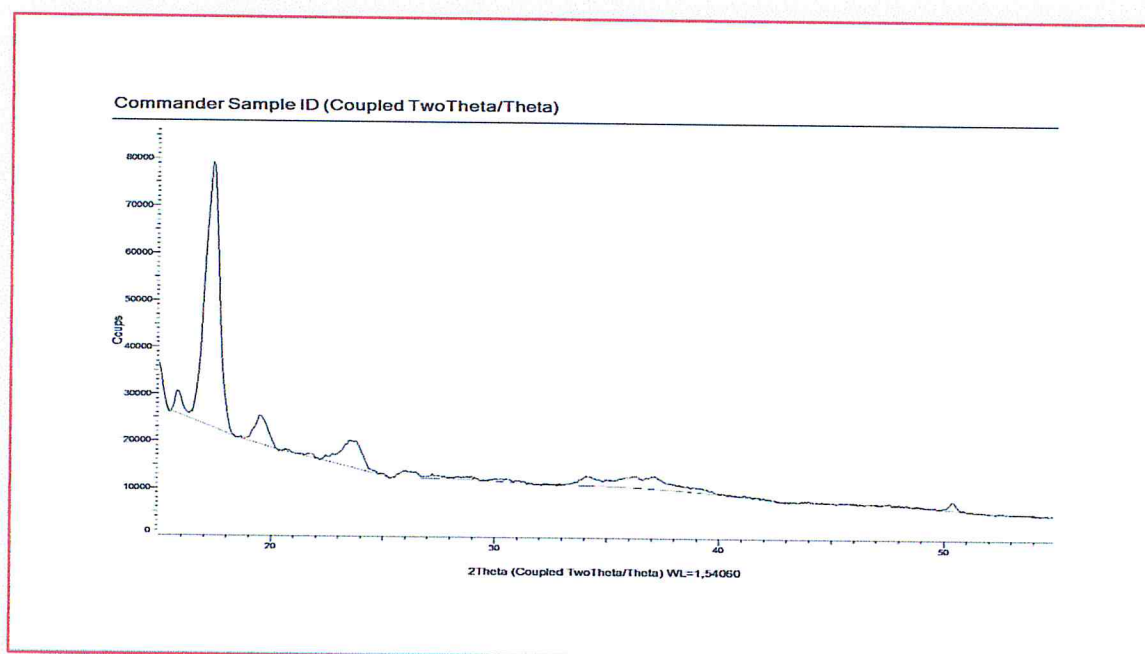


Figure -8 : diffractogramme du β -pinène.

Annexe 1

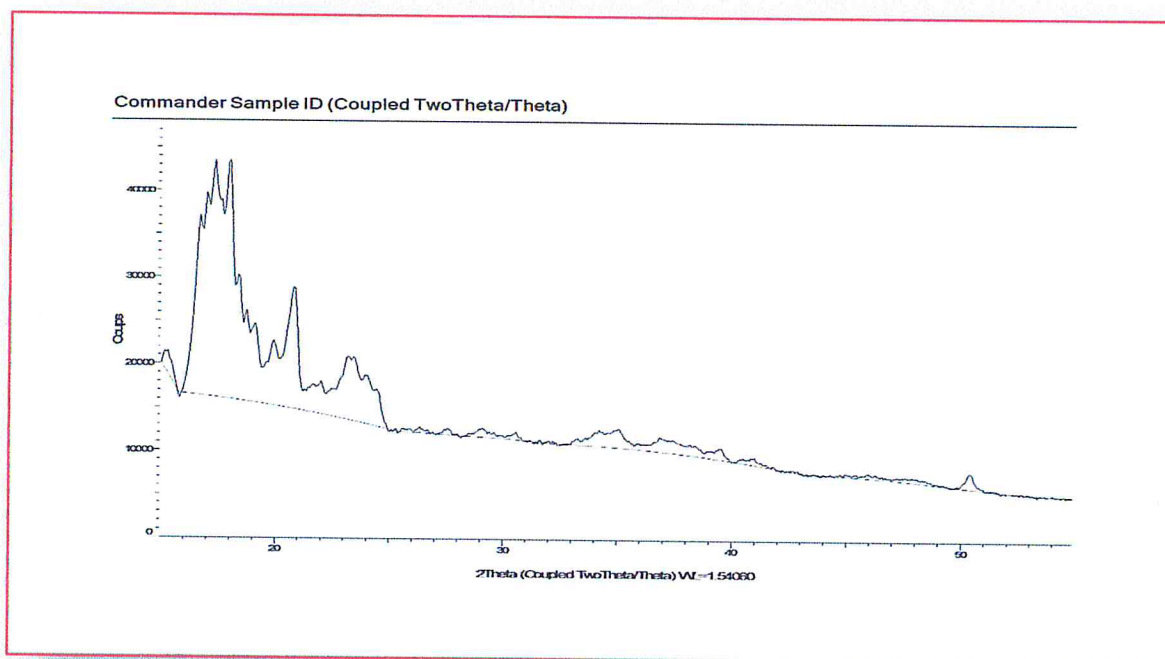


Figure-9 : diffractogramme du carvacrol.

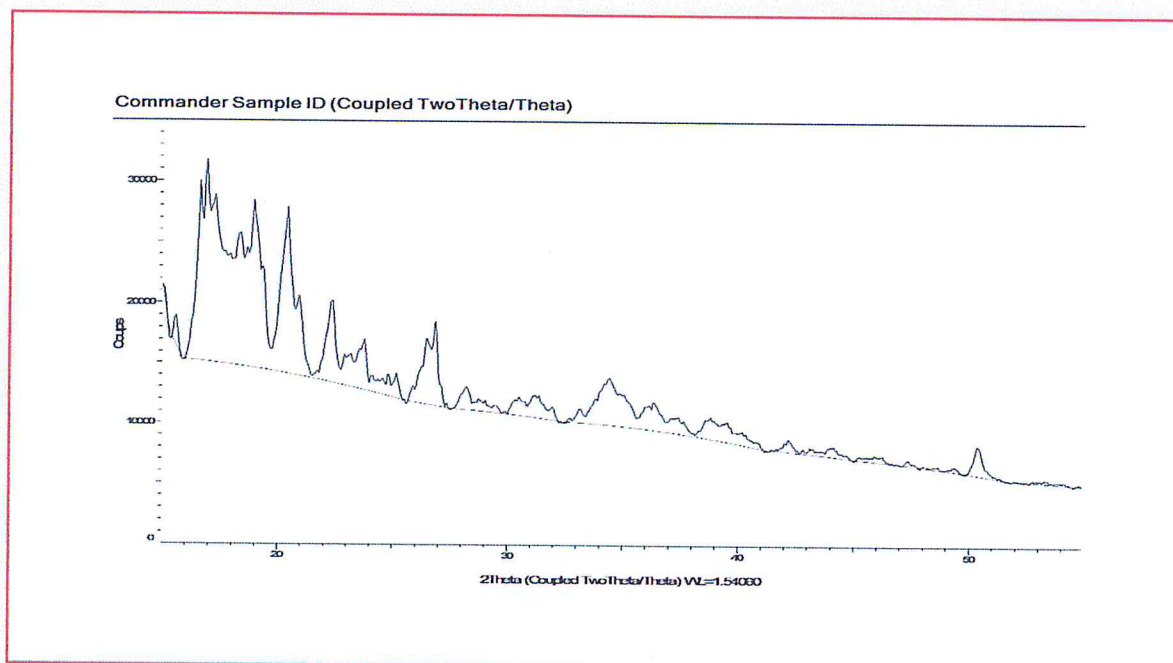


Figure-10: diffractogramme du Mycène.

Annexe 1

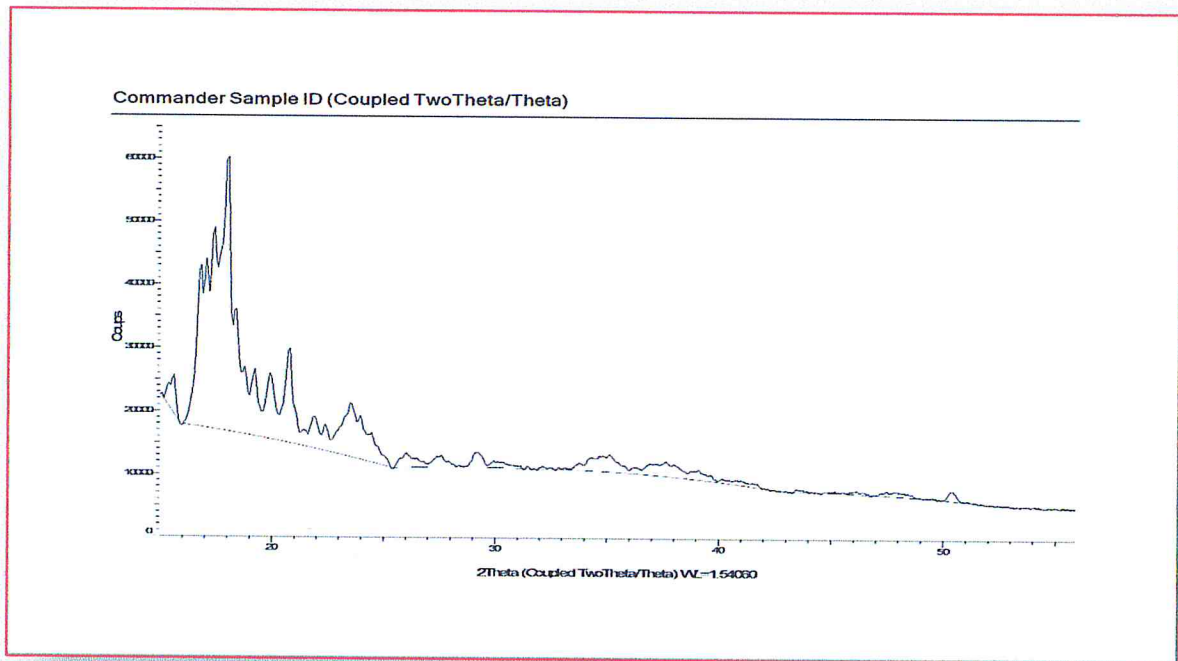


Figure -11 : diffractogramme du camphène

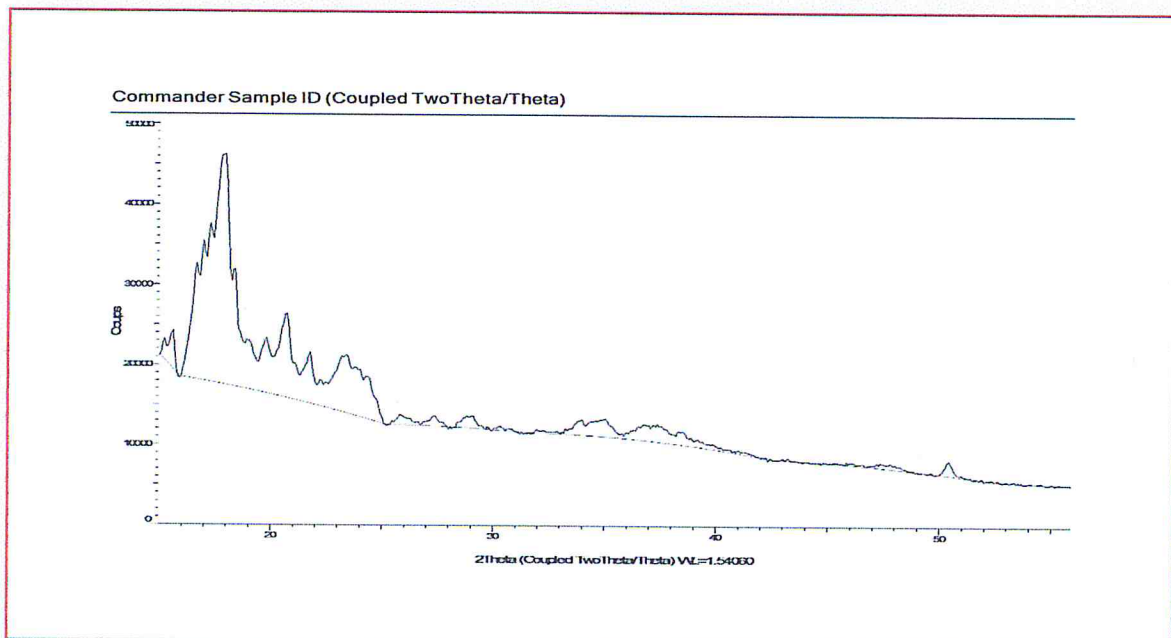


Figure -12: diffractogramme du naphthol.

Annexe 1

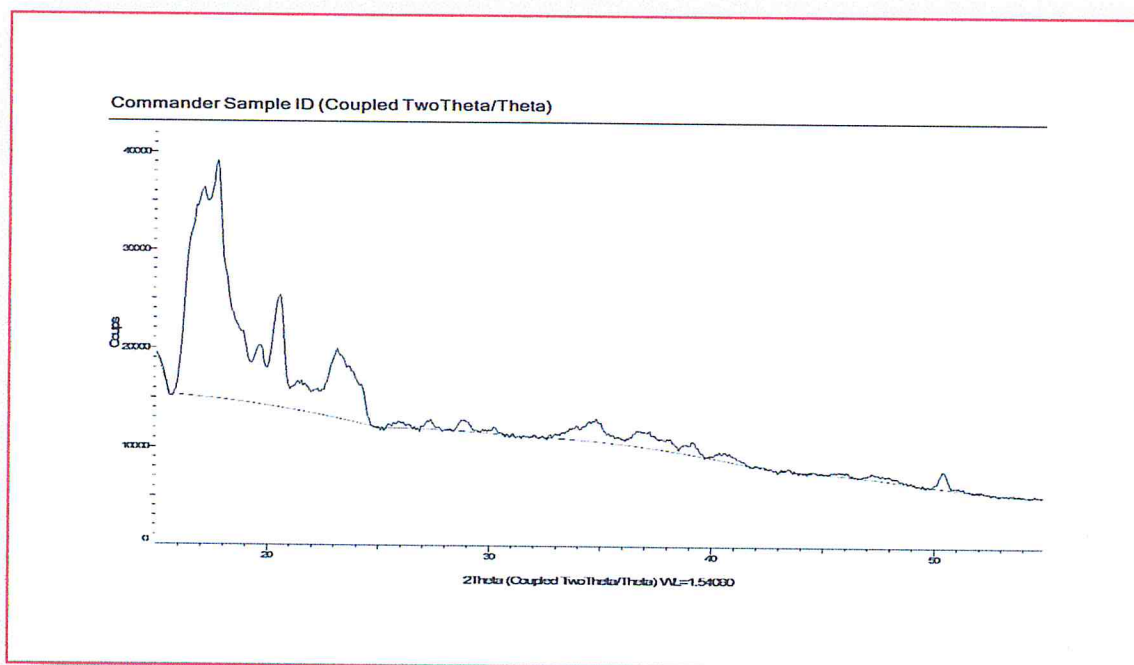


Figure-13: diffractogramme du thymol.

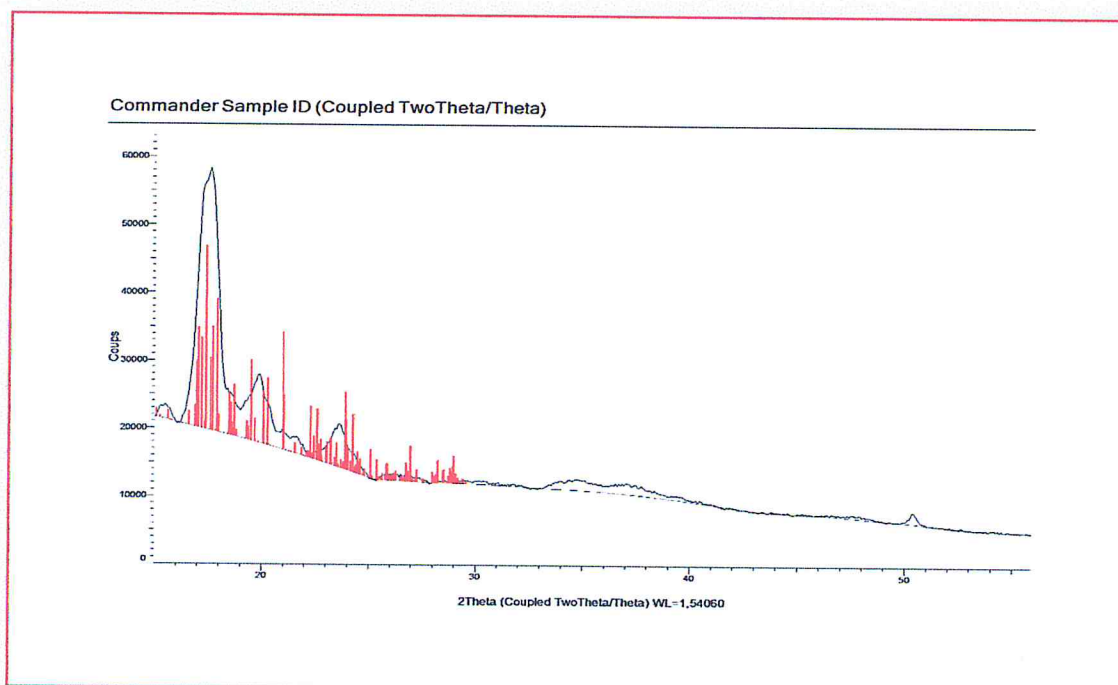


Figure -14 : diffractogramme du menthol

Annexe 1

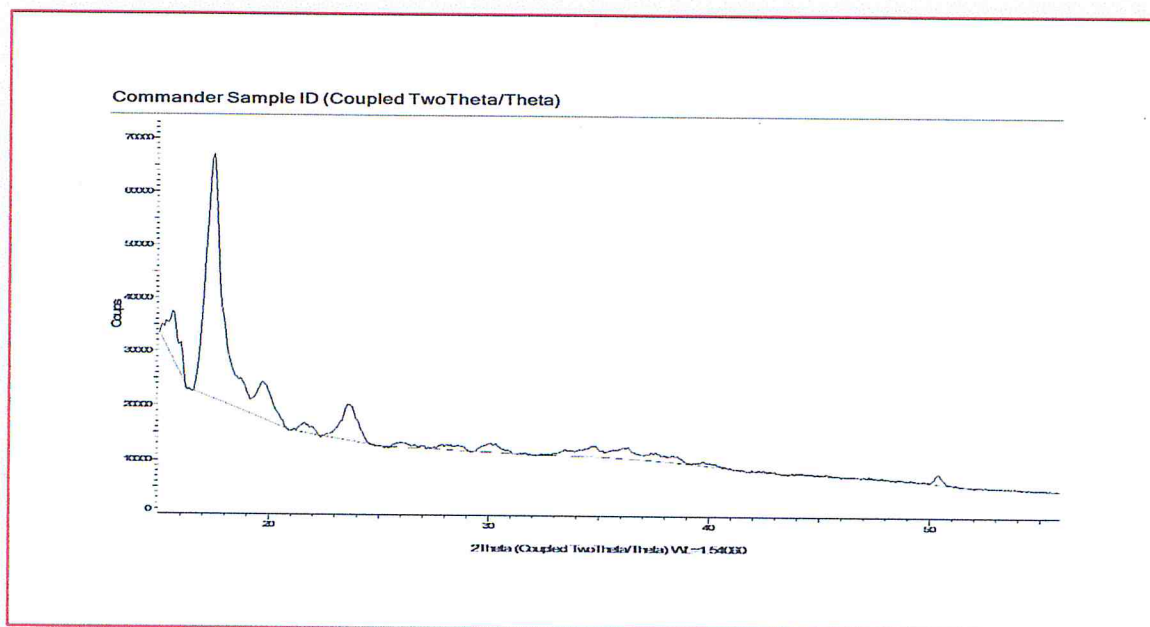


Figure – 15 : diffractogramme du camphor

Annexe 2

Tableau 1 : La taille de cristallinité de chaque substrat avec la β -CD et la β -CD

Composé	La taille de cristallinité(A°)
β -cyclodextrine	248.9
β -pinène	132.2
Limonène	69.4
carvacrol	343.0
p-cymène	272.0
α -pinène	124.3
Myrcène	624.2
Ocimène	265.1
Camphène	365.8
Eugényl acétate	268.1
Camphor	148.3
Menthol	130.3
Naphtol	207.3
Thymol	278.2

Annexe 3

Préparation des complexes d'inclusion



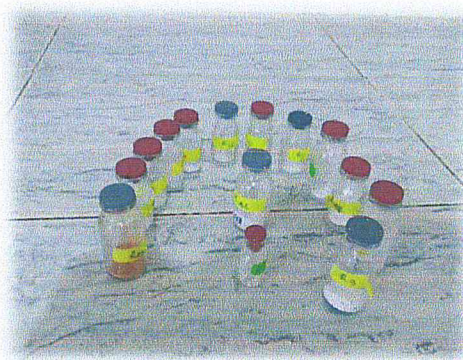
Les solution β -cyclodextrine / Substrat naturel



Heptane et $MgSO_4$



La β -CD



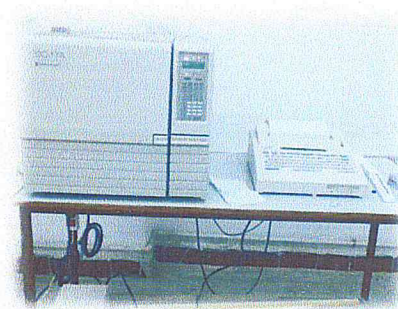
Les différents complexes d'inclusion

Annexe 4

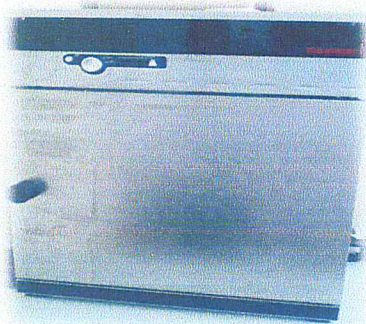
Les matériels utilisés



Diffraction des rayons X



Chromatographie en phase gazeuse



L'étuve



Balance analytique



Agitateur

Liste des tableaux		
Tableau	Titre	Page
Partie bibliographique		
Tableau 1 :	Propriétés physico-chimiques des trois principales cyclodextrines	15
Partie Expérimentale		
Méthode et matériels		
Tableau 2 :	Masse de la β -cyclodextrine et de chaque substrat liquide dans le milieu réactionnel.	27
Tableau 3 :	Masse de la β -cyclodextrine et de chaque substrat solide dans le milieu réactionnel.	28
Tableau 4 :	Constituants de l'huile composée, leurs familles, leurs noms selon I.U.P.A.C	29
Tableau 5 :	Masses et volumes des substrats utilisés pour formuler l'huile composée HC-1, et la Masse de la β -CD.	32
Résultats et discussion		
Tableau 6 :	modes de vibration en IR du β - pinène	38
Tableau 7 :	modes de vibration en IR de l' α -pinène	40
Tableau 8 :	modes de vibration en IR du camphène.	42
Tableau 9 :	modes de vibration en IR du limonène	45
Tableau 10 :	modes de vibration en IR du p-cymene	47
Tableau 11 :	modes de vibration en IR du mycène	51
Tableau 12 :	modes de vibration en IR du l'ocimène	55
Tableau 13 :	modes de vibration en IR de l'eugényl acétate	58
Tableau 14 :	modes de vibration en IR du camphor	62
Tableau 15 :	modes de vibration en IR du carvacrol	63

Tableau 16 :	modes de vibration en IR du linalol	67
Tableau 17 :	modes de vibration en IR du menthol	69
Tableau 18 :	modes de vibration en IR du naphthol	71
Tableau 19 :	modes de vibration en IR du thymol	75

Chapitre V: Caractérisation des complexes d' inclusion

V.2 Analyse par diffraction des rayons X :

Le changement des fréquences, entre le complexe substrat / β -CD et ces molécules constitutifs, est dû au changement du microenvironnement qui mène à la formation des liaisons hydrogènes et la présence des forces de Vander Waals durant leurs interactions pour former des complexes d'inclusion.

En plus, comme il est décrit dans la littérature les substrats étudiés subissent un effet d'écran "bouclier" par la molécule hôte " β -CD". Ceci est dû à la variation du moment dipolaire dans la structure du complexe qui peut être expliquée par le fait que les structures cristallines originales des composés purs ont été complètement réarrangées dans la structure du complexe.

L'analyse par diffraction des rayons X "DRX" qu'on a réalisé sur la β -CD et les différents complexes substrats/ β -CD montre qu'il y a une diminution de la cristallinité après la complexation par rapport à la β -CD voire les figures 20 à 34 de l'annexe n°1. Ce changement de cristallinité, passe de structure cristalline à structure moins cristalline est la preuve irréfutable de la formation des complexes. L'exploitation des diffractogrammes est toujours en cours.

On remarque que la taille de cristallinité change après le phénomène de l'inclusion soit par augmentation, ou par diminution voire le (tableau -1) l'annexe n°2 qui implique qu'il y a un changement au niveau de la structure.

V.3 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse :

Ces analyses sont en attente de réalisation.

