

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعد دحلب - البليلة 1  
Université SAAD DAHLAB - Blida 1



Faculté des Sciences  
Département de Chimie

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de **Master**

**En : Physico-chimie des milieux dispersés et de formulation**

**Thème**

***Synthèse et caractérisation des complexes  
d'inclusion à base de substrats naturels***

Préparé par

**Dahmani Nour El Houda**

**Boumbadji Samia**

Soutenu publiquement le 27/10 /2016 devant le jury composé de :

Mr. N. Salhi

Professeur

USDB

Presidente

Mm A. Bessi

MAA

USDB

Examinatrice

Ms Ait yahia

MAA

USDB

Directeur de mémoire

**BLIDA, Octobre 2016**

# Remerciement

En préambule à ce mémoire, je remercie ALLAH, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Mes premiers remerciements vont à Mr AIT YAHYA, Maître de conférences à l'université Blida 01, qui a dirigé ce travail. Son ouverture intellectuelle, sa disponibilité et sa passion qui m'ont permis de progresser et d'apprendre beaucoup en la côtoyant. J'espère que ce travail sera à la hauteur de ses espérances.

Je tiens tellement à remercier Mme HAMZA, pour tous les encouragements, les précieux conseils, la confiance, la patience que vous m'avez accordée ; et l'atmosphère favorable que vous avez créée autour de moi.

Mes sincères remerciements s'adressent à Mme. N.salhi professeur à l'université Blida 01, d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme. A. Bessi professeur à l'université Blida 01, qui a bien accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je tiens aussi à remercier Mr. A. BOULAHOUACHE, Maître de conférences à l'université Blida 01 et chef de 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 et chimie industrielle,

Et le «Mr. Bel Kassem » de la faculté des sciences USD Blida 01 pour leur accueil bienveillant et leur conseils avisés, et cela malgré leur emploi du temps chargé.

Je réserve une pensée spéciale à tous les enseignants du Chimie organique qui ont su nous donner une formation didactique appréciable durant mon cursus, et à la promotion PFE 2015/2016 pour la sagesse dont elle a fait preuve. Ce geste sera gravé à jamais dans notre

mémoire

## *Dédicace*

*J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes études à mes très chers parents, la lumière de ma vie, le symbole de tendresse et de sécurité, l'école de mon enfance pour vos mains qui tant travaillées, pour votre cœur qui m'atant donné, pour votre sourire qui m'atant réchauffé, pour vos yeux qui furent par fois mouillés, pour vous qui m'avez tant aimé. Que Dieu vous garde toujours en bonne santé.*

*À ma chère sœur : Fethia*

*À mon marie, qui M'a Encouragé et Que J'ai Rencontré Dans Ma Vie Et Être A  
Mes Côtés Dans Les Moments Les Plus Difficiles.*

*Et je n'oublie jamais mes chères amies, Soumia, Chamia et sa famille pour leur  
présence, son aide et son encouragement,  
J'ai pu surmonter tous les obstacles.*

*Ma chère sœur Houda et sa famille*

*À mes oncles, tantes, cousins et cousines :  
Vous avez, de près ou de loin, contribué à ma formation.  
Affectueuse reconnaissance.*

*À mes ami(e)s d'enfance, mes camarades d'auditoires et ceux de la faculté des  
sciences de l'Université de Saad DAHLAB.*

*En reconnaissance de tous les sacrifices consentis par chacun de vous pour me  
permettre d'atteindre cette étape de ma vie. Avec tout mon respect*

*Samia Boumbadji*

# *Dédicace*

Je dédie cette thèse

Aux être les plus chers : mes parents.

A mon père,

Mon plus haut exemple et mon modèle de persévérance pour aller toujours de l'avant et ne jamais baisser les bras. Pour son enseignement continu à m'inculquer les vraies valeurs de la vie et pour ses précieux conseils.

J'espère que cette thèse sera à la hauteur de tes attentes et qu'elle soit l'accomplissement de tous tes efforts.

A ma mère,

Pour son affection, sa patience, sa compréhension, sa disponibilité, son écoute permanente et son soutien sans égal dans les moments les plus difficiles de ma vie.

Là ou je suis arrivée aujourd'hui c'est à vous MES CHERS PARENTS que je le dois, que dieu vous garde.

A mes chers frères : baddredine , kamel et nabil pour vous exprimer toute mon affection et a tendresse.

A ma chère sœur : sihem.

A mes amis et collègue, surtout mes chères samia, chamia , khadidja et tous ceux et toutes celles que j'ai involontairement omis de citer et qui n'en demeurent pas moins chers.

*Dahmani Nour El Houda*

# Sommaire

Introduction générale

## Etude bibliographique

### Chapitre I : Les huiles essentielles

I	Les huiles essentielles.....	5
I.1	Introduction.....	5
I.2	Définition.....	5
I.3	Composition chimique des huiles essentielles.....	5
	I.3.1 Les terpènes.....	6
	I.3.1-a Monoterpènes.....	6
	I.3.1-b Sesquiterpènes.....	7
	I.3.2 Les composés aromatiques.....	7
	I.3.3 Composés d'origine diverses.....	8
I.4	Caractères physico-chimiques des huiles essentielles.....	8
I.5	Notion de chémotype.....	9
I.6	Facteurs de variabilité des huiles essentielles.....	9
	I.6.1 Origine botanique.....	9
	I.6.2 L'organe producteur.....	9
	I.6.3 Origine géographique.....	9
I.7	Conservation d'huile essentielle.....	10
<b>Chapitre II : Cyclodextrine</b>		
II	Cyclodextrine.....	12
II.1	Introduction.....	12
II.2	Définition.....	12
II.3	Structure et propriété.....	13
II.4	Domaine d'application.....	15
	II.4.1 Domaine alimentaire.....	15
	II.4.2 Domaine cosmétique.....	16
	II.4.3 Domaine pharmaceutique.....	16
	II.4.4 Domaine environnemental.....	15

II.4.5	Domaine de l'Industrie chimique et de la biotechnologie.....	16
--------	--	----

### **Chapitre III : Complexe d'inclusion**

III	les complexes d'inclusion.....	18
III.1	Introduction.....	18
III.2	Formation de complexe d'inclusion.....	18
III.3	Forces conductrices de la complexation.....	20
III.4	Différents type de complexes.....	21
III.5	Caractérisation et effet des complexes d'inclusion.....	22
III.6	Détermination de la stœchiométrie des complexes « méthode de Benesi- Hidebrand ».....	23
III.6.1	stœchiométrie 1:1.....	23
III.6.2	stœchiométrie 1 :2.....	24

### **Partie expérimentale**

#### **Chapitre IV : Matériels et méthodes**

IV.1	Introduction.....	28
IV.2	Huile composée.....	28
IV.2.1	Définition et composition de l'huile composée.....	28
IV.2.2	Préparation de la solution de l'huile composée.....	31
IV.3	Caractéristiques des complexes substrat (i) / $\beta$ -CD.....	32
IV.3.1	La technique de Benesis-Hildebrand.....	32
IV.4	synthèse des complexes "substrat (i)/ $\beta$ -CD".....	34
IV.5	Analyse par chromatographie en phase gazeuse "GC.....	36

### **Résultats et discussion**

#### **Chapitre V : Détermination de la constante d'association**

V	Détermination de la constante d'association.....	40
V.1	Détermination de $\lambda_{\max}$ .....	40
V.2	Détermination de $K_a$ .....	41

## Liste des figures

Figure	Titre	page
<b>Partie bibliographique</b>		
<b>Chapitre I : Les huiles essentielles</b>		
I.1	Structure de l'isoprène.	6
I.2	Exemple de composé monoterpénique.	6
I.3	Exemple de composé sesquiterpène.	7
I.4	Exemple de composé aromatique.	7
I.5	Exemple de composé d'origine diverses.	8
<b>Chapitre II : Cyclodextrine</b>		
II.6	Structure de $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ -Cyclodextrines.	13
II.7	Représentation tridimensionnelle de $\beta$ -CD.	14
<b>Chapitre III : Les complexes d'inclusion</b>		
III.8	Schéma de l'inclusion d'une molécule dans la cavité hydrophobe de CD.	18
III.9	Formation de complexe d'inclusion.	19
III.10	Représentation de la formation de complexe d'inclusion.	20
III.11	Différents types d'inclusions et d'associations définies par Wenz : a) inclusion compétitive, b) inclusion axiale, c) inclusion partielle, d) complexe 2 : 1, e) complexe 1 : 2, f) complexe 2 : 2, g) complexe « non spécifique ».	21
III.12	Structure préférée du 1 : 1	23
III.13	Structure préférée du 1 : 2.	25
<b>Partie expérimentale</b>		
<b>Chapitre IV : Matériels et méthodes</b>		
VI.14	Huile composée.	32
<b>Chapitre V : Détermination de la constante d'association</b>		
V.15	Superposition des spectres d'absorbance d'un seul substrat de l'HC et de la $\beta$ -CD à différents rapports	42
V.16	Spectre d'absorbance de camphène avec différents rapports de $\beta$ -CD.	43
V.17	Les Courbes $([\beta\text{-CD}][\text{substrat (i)}]) / \Delta A = f([\beta\text{-CD}])$ pour chaque substrat (i).	46

## Chapitre VI : synthèse et caractérisation des complexes d'inclusion

VI.	Introduction.....	50
	VI.1 préparation du complexe substrat/ $\beta$ -CD.....	50
	VI.2 Caractérisation du complexe substrat / $\beta$ -CD.....	53
	VI.2.1 Spectroscopie vibrationnelle FT-IR.....	53
	VI.2.1.1 Spectres IR correspondants aux substrats purs.....	54
	a- Cas du linalol.....	54
	b- Cas du myrcène .....	55
	c- Cas de l'ocimène.....	56
	d- Cas de du $\beta$ -pinène.....	57
	e- Cas de l' $\alpha$ -pinène.....	58
	f- Cas du Camphène.....	59
	g- Cas du Limonène.....	59
	h- Cas du Menthol.....	60
	i- Cas du p-cymène.....	61
	j- Cas du Carvacrol.....	62
	k- Cas du Thymol.....	63
	l- Cas de l'Eugényl acétate.....	64
	m- Cas du Naphtol.....	65
	n- Cas du Camphor.....	66
	VI.2.1.2 Spectre IR de la $\beta$ -CD pur.....	67

## Chapitre VII : Analyse chromatographique en phase gazeuse

VII.1	Analyse GC des substrats purs.....	75
-------	------------------------------------	----



## Chapitre VI : Caractérisation des complexes d'inclusion

VI.18	Histogramme des rendements de chaque complexe substrat / $\beta$ CD.	52
VI.19	Spectre Infra-rouge du linalol pur.	54
VI.20	Spectre Infra-rouge du myrcène pur.	55
VI.21	Spectre Infra-rouge du l'ocimène pur.	56
VI.22	Spectre Infra-rouge du $\beta$ -pinène pur.	57
VI.23	Spectre Infra-rouge du $\alpha$ -pinène pur.	58
VI.24	Spectre Inra-rouge du Camphène pur.	59
VI.25	Spectre Infra-rouge du Limonène pur.	60
VI.26	Spectre Infra-rouge du Monthol pur.	60
VI.27	Spectre Infra-rouge du p-cymène pur.	61
VI.28	Spectre Infra-rouge du carvacrol pur.	62
VI.29	Spectre Infra-rouge du Thymol pur.	63
VI.30	Spectre Infra-rouge du l'Eugényl acétate pur.	64
VI.31	Spectre Infra-rouge du Naphtol pur.	65
VI.32	Spectre Infra-rouge du Camphor pur.	56
VI.33	Spectre Infra-rouge de la $\beta$ -CD pur.	67
VI.34	La superposition pour chaque substrat des spectres IR correspondant à substrat pur, complexe substrat/ $\beta$ CD 1 :1 de $\beta$ -CD, $\beta$ -CD/composé, composé pur.	72
VI.35	Structure camphor/ $\beta$ -CD.	73

## Chapitre VII : Analyse chromatographique en phase gazeuse

VII	Chromatogrames GC des solutions de substrats dans l'heptane a-Linalol, b carvacrol, c- ocimène, d- thymol, e- eugényl acétate, f- menthol, g- myrcène, h- camphène, i- $\alpha$ -pinène, j- $\beta$ -pinène, k- p-cymène, l- limonène, m- camphor.	78
-----	--	----

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
<b>Partie bibliographie</b>		
II.1	Propriétés physico-chimiques des trois principales cyclodextrines.	12
<b>Partie expérimentale</b>		
IV.2	Constituants de l'huile composé, leurs familles, leurs noms selon U.P.A.C., leurs formules brutes développées, températures de fusion et d'ébullition.	29
IV.3	Masse de chaque substrat pour la préparation de la solution de l'huile composée.	31
IV.4	Masse de chaque substrat pour la préparation des solutions mères.	33
IV.5	Volumes, concentration de B-CD utilisés et les rapports molaire [BCD]/[substrat].	34
VI.6	La masse de chaque réactif dans le milieu réactionnel correspondant et celle du mélange.	35
<b>Résultats et discussions</b>		
IV.7	Longueur d'onde d'absorption maximale de chaque composé dans DMSO.	40
IV.8	Constante d'association des complexes substrat(i)/ $\beta$ -CD.	47
IV.9	Rendements de la réaction de complexation entre les différents substrats/ $\beta$ CD 1 :1	50
IV.10	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le linalol	54
IV.11	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le myrcène.	55
IV.12	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le $\beta$ -pinène.	57
IV.13	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Monthol.	61

<b>IV.14</b>	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le p-cymène.	62
<b>IV.15</b>	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Carvacrol.	63
<b>IV.16</b>	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le l'Eugényl acétate.	64
<b>IV.17</b>	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Naphtol.	65
<b>IV.18</b>	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Camphor.	66
<b>IV.19</b>	Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans la $\beta$ -CD.	67
<b>VII.20</b>	Classement et temps de rétention des substrats de notre huile selon les Conditions de l'analyse GC et des conditions d'Adams.	79

## Liste des abréviations

<b>Abs</b>	<b>Absorbance</b>
<b>C°</b>	degré celçus.
<b>CD</b>	Cyclodextrine
<b>equ</b>	Equation
<b>HE</b>	Huile Essentielle.
<b>HC</b>	Huile Composé.
<b>IR</b>	Infra- rouge.
<b>GC</b>	Chromatographie en phase gazeuse.
<b>g</b>	Gramme.
<b>l</b>	Litre.
<b>m</b>	Masse.
<b>M</b>	Masse molaire.
<b>min</b>	Minute.
<b>mg</b>	Milligramme.
<b>ml</b>	Millilitre.
<b>Q<sub>s</sub></b>	Quantité suffisante.
<b>S</b>	Substrat
<b>T</b>	Température.
<b>T<sub>R</sub></b>	Temps de rétention.
<b>UV</b>	Ultra- violé.
<b>Sec</b>	Seconde.
<b>V</b>	Volume
<b>α</b>	alpha.
<b>β</b>	beta.
<b>δ</b>	Gamma.
<b>μl</b>	Microlitre.
<b>%</b>	pourcentage.

## Résumé

Nous nous sommes intéressés dans ce travail de synthétiser une huile composée, constituée de quatorze composés étalons. Ce sont des mélanges naturels des composés volatiles très complexes. Elles sont constituées des composés terpéniques et aromatiques, qui ne sont pas stables et difficiles à conserver au cours du temps. Il serait alors intéressant d'encapsuler ces huiles à partir des interactions entre les CD et une série de 14 composés. Pour augmenter leur efficacité avec les molécules cage. les cyclodextrine ont trouvé de nombreuses applications en synthèse organique, vu leur capacité à former des complexes d'inclusion avec des molécules insolubles à savoir les huiles essentielles pour favoriser la solubilité, augmenter leur biodisponibilité et améliorer la stabilité des complexes d'inclusion.

Les chromatogrammes obtenus par GC identifier les composés de notre huile et classés selon le temps de rétention de chacun.

Les analyses des complexes d'inclusion obtenus par la technique chromatographie en phase gazeuse GC, spectroscopie FT-IR, nous a permis de vérifier la stoechiométrie et identifier l'existence des fonctions de 14 composé et  $\beta$ -CD dans les complexes d'inclusion.

**Mots clés :** cyclodextrine, complexes d'inclusion

### ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير زيت يتألف من 14 مركب وهي مخاليط طبيعية معقدة وتتكون من نوعان عطرية وتربينات. وهي ليست مستقرة وصعب الحفاظ عليها على مر الزمن

ولهذا السبب قمنا بتغليفها للحفاظ عليها لمدة طويلة لزيادة كفاءتها باستعمال جزيئات القفص. ولقد وجدت العديد من جزيئات القفص التي تقوم بالحفاظ على الزيوت الطبيعية والمصنعة نظرا لقدرتها على تشكيل معقدات الضم مع جزيئات غير قابلة لذوبان وهذا لتعزيز ذوبانها وتحسين استقرارها.

سمح تحليل معقدات الضم المتحصل عليها عن طريق تقنية تحليل الطيف بالأشعة تحت الحمراء التحقق من القياس المتكافئ التعرف على وجود روابط بين cyclodextrine والزيت المركب في معقدات الضم.

كلمات البحث: معقدات الضم، cyclodextrine.

## Abstract

We are Interested in this work comprised a synthesized oil, consisting of fourteen standard compounds. These are natural complex mixtures of volatile compounds. They consist of terpenic and aromatic compounds, which are not stable and difficult to maintain over time. It would be interesting to encapsulate the oils from the interaction between a quark and CD of 14 compounds. To increase their effectiveness with molecules cage. cyclodextrin have found numerous application organic synthesis, due to their ability to form inclusion complexes with insoluble molecules namely essential oils to promote the solubility, increase bioavailability, and improve the stability of inclusion complexes.

The chromatograms obtained by GC to identify the compounds of our oil and classified according to each retention time.

Charts inclusion complexes obtained by the technique GC gas chromatography, FT-IR spectroscopy, allowed us to check the stoichiometric and identified the existence of functions 14 compound and  $\beta$ -CD in the inclusion complex.

# **Introduction générale**

## Introduction général

---

Les huiles essentielles sont des mélanges de substances volatiles très variable et complexe, elles trouvent des emplois dans de nombreux secteurs ; en aromathérapie, en pharmacie, en parfumerie, en cosmétique et dans la conservation des aliments. Elles sont composées principalement de deux grandes familles chimiques ; les terpènes et les composés aromatiques dérivés du phénylpropane. Elles ne sont pas stables et difficiles à conserver au cours du temps. Il serait alors intéressant de trouver un moyen de protéger les différents substrats naturels qui composent les huiles essentielles.

C'est dans ce contexte que, la chimie supramoléculaire a été considérée comme l'une des plus importantes. La formation et la stabilisation des structures supramoléculaires sont basées principalement sur des interactions intermoléculaires telles que les forces électrostatiques ; les liaisons hydrogènes et les interactions de Van Der Waals.

De nombreuses classes de macromolécules peuvent ainsi interagir pour former des complexes d'inclusion comme par exemple les xéolites, les clathrates, les éthers couronnes, les calixarènes et les cyclodextrines.....etc. Ces molécules-cages, qui sont capables d'encapsuler d'autres molécules, sont notamment utilisées pour favoriser la solubilité de substances actives insolubles en milieu aqueux. Leurs applications s'étendent à plusieurs domaines, aussi bien en pharmacie en agroalimentaire qu'en agriculture.

Ainsi, les cyclodextrines (CD) sont très utilisées pour leur capacité de complexation d'une très large gamme de composés organiques. On trouve dans la littérature une multitude d'applications industrielles utilisant les propriétés des complexes d'inclusion telles que : solubilisation, protection physique et chimique, réduction de la volatilité... etc.

Le travail de notre mémoire de thèse, qui rentre dans le cadre d'un projet de recherche visant à préparer et à étudier des huiles composées, repose sur la synthèse et la caractérisation de ce type de complexe, à savoir les complexes d'inclusion à base de substrats naturels avec la  $\beta$ -cyclodextrine.



## Introduction général

---

Ce travail sera réparti en deux parties. La première partie sera consacrée à la recherche bibliographique. Elle sera subdivisée en trois chapitres, nous apporterons dans le premier des généralités sur les huiles essentielles qui représentent un mélange parfait de substrats naturels.

Dans le deuxième, nous donnerons un aperçu sur les cyclodextrines et le troisième chapitre traitera les complexes d'inclusion.

Dans la deuxième partie "expérimentale" nous exposerons l'ensemble des résultats obtenus, ainsi que les discussions et les interprétations proposées. Cette partie comporte quatre chapitres. Dans le premier chapitre nous donnerons une description des méthodes suivies, et des appareils utilisés.

Le deuxième chapitre présentera les résultats de la détermination des constantes d'association des différents complexes d'inclusions étudiés, au même temps que la préparation de notre huile composée "HC".

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse et au calcul des rendements des réactions de complexation entre les substrats étudiés et la  $\beta$ -CD. Ainsi, qu'à la préparation du mélange de complexes à partir de l'action de la  $\beta$ -CD sur l'HC.

Le quatrième chapitre regroupera les résultats de l'ensemble des analyses effectuées pour caractériser les complexes formés.

À la fin, on terminera par une conclusion générale.

# **Partie bibliographique**

# **Chapitre I**

## **Les huiles essentielles**

**I. Les huiles essentielles****I.1 Introduction**

La cellule végétale est le siège de la biosynthèse des composés fondamentaux de la matière vivante. Elle est capable de coordonner les multiples réactions enzymatiques conduisant à la production des huiles essentielles. Certaines cellules prennent en charge ces biosynthèses et également le stockage des métabolites formés. Il s'agit là de tout un ensemble de réactions biochimiques participant à la vie des plantes : respiration, photosynthèse, etc.

Les huiles essentielles possèdent des caractéristiques physico-chimiques bien définies, et répondant à des critères de qualité qu'il faut connaître pour éviter tout risque de toxicité pour l'homme. Elles possèdent des activités, anti-inflammatoires, anti-cancérigènes, antivirales, antifongiques, antimicrobiennes et anti- oxydantes dans la nature.

**I.2 Définition**

Il s'agit d'un extrait pur et naturel provenant de plantes aromatiques [1]. Elle concentre l'essence de la plante. Autrement dit son parfum. Il s'agit de substances odorantes, volatiles, de consistance huileuse et offrant une forte concentration en principes actifs. Les huiles essentielles sont synthétisées et stockées dans certains tissus végétaux spécialisés, variant en fonction de la zone productrice du végétal : les sommités fleuries (ex : lavande, menthe...), dans les racines ou rhizome (ex : vétiver, gingembre), dans les écorces (ex : cannelles), le bois (ex : camphrier), les fruits (ex : citron), les graines (ex : Muscade) et sont contenues dans des structures spécialisées à savoir : les canaux sécréteurs et les poches [2].

**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[3].

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

### I.3.1 Les terpènes

Il s'agit d'une famille de composés largement répandus dans le règne végétal. Ils sont formés par la combinaison de 5 atomes de carbone (C5) nommée : isoprène 2-méthyle butadiène 1,3 ou isoprène [4] (Figure n° 1).

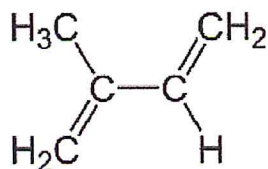


Figure -1: Structure de l'isoprène (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>).

Ils sont classés selon [5] :

- leur fonction : alcools (géraniol, linalol), esters (acétate de linalyle), aldéhydes (citral, Citronellal), cétones (menthone, camphre, thuyone), éthers-oxydes (cinéol) ;
- leur structure : linéaire (farnésène, farnésol) ou cyclique : monocyclique (humulène, zingiberène), bicyclique (cadinène, caryophyllène, chamazulène) ou tricyclique (cubébol, patchoulol, viridiflorol) (figure 2).

#### I.3.1-a Monoterpènes (n=2)

Ils sont constitués par le couplage de deux unités isopréniques (C<sub>10</sub>) et forment 90% des huiles essentielles avec une grande diversité de structures [4].

Citronellol	Limonène	Cinéole
Monoterpénoid Acyclique	Monoterpène monocyclique	Monoterpénoid bicyclique

Figure -2 : Exemple de composé monoterpénique.

I.3.1-b Sesquiterpènes (n=3)

Ils sont formés par l'assemblage de trois unités isopréniques (C15). Cependant leur structure ainsi que leur fonction restent similaires à celles des monoterpènes [4] (Figure n° 3).


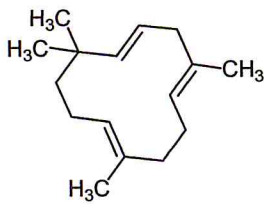
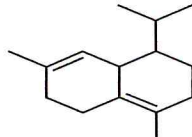
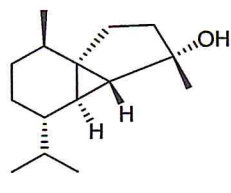
			
$\alpha$ - farnesène	Humulène	$\delta$ - cadinène	Cubebol
Sesquiterpène linéaire	Sesquiterpène monocyclique	Sesquiterpène bicyclique	Sesquiterpenoid tricy- clique

Figure -3 : Exemple de composé Sesquiterpène.

I.3.2 Les composés aromatiques

Une autre classe de composés volatils fréquemment rencontrés est celle des composés aromatiques dérivés du phénylpropane [6] (Figure 4).

Cette classe comporte des composés odorants bien connus (la vanilline, l'eugénol, l'anéthol, l'estragole et bien d'autres). Ils sont davantage fréquents dans les huiles essentielles d'Apiaceae (persil, anis, fenouil, etc.) et sont caractéristiques de celles du clou de girofle, de la vanille, de la cannelle, du basilic, de l'estragon, etc. [7].

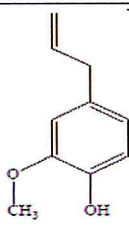
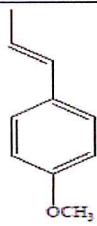
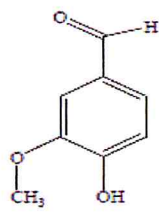
		
eugénol	Trans-anéthole	vanilline

Figure -4 : Exemples de composés aromatiques.

### I.3.3 Composés d'origine diverses

Ce sont les produits qui résultent de la transformation de molécules non volatiles. Ces composés contribuent souvent aux arômes de fruits. Au cours de l'extraction des huiles essentielles, certains composés aliphatiques, de faible masse moléculaire, sont entraînés lors de l'hydrodistillation (carbures, acides, alcools, aldéhydes, esters...) [8]. La figure 5 donne quelques exemples de composés qu'on trouve dans les huiles essentielles.

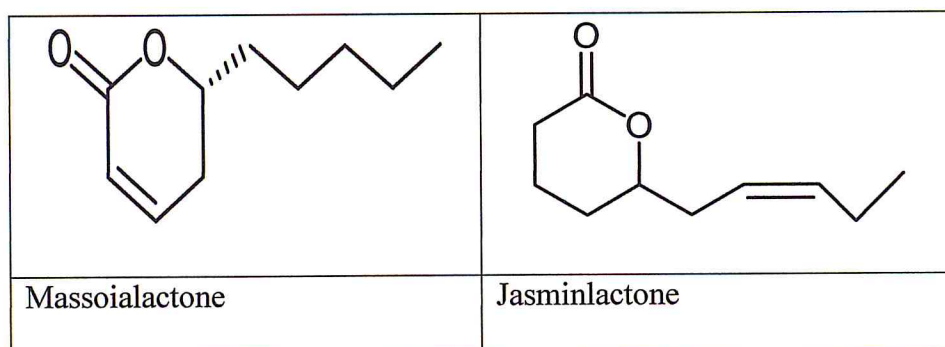


Figure -5 : Exemples de composés d'origine diverses.

### I.4 Caractères physico-chimiques des huiles essentielles

- les HE sont généralement incolores ou jaune pâle. Ils sont, à température ordinaire, à l'état liquide.
- Toutes les HE sont volatiles, odorantes et inflammables. Leur densité est le plus souvent inférieure à 1.
- Seul trois HE officinales ont une densité supérieure à celle de l'eau, ce sont les HE de Cannelle, de girofle et de saffras.
- Elles sont constituées de molécules à squelette carboné, le nombre d'atomes de carbone étant compris entre 5 et 22 [9].
- Elles sont peu solubles dans l'eau, solubles dans les alcools et dans la plupart des solvants organiques. Elles sont altérables et très sensibles à l'oxydation [10].

### **I.5 Notion de chémotype**

Un chémotype ou encore race chimique d'une huile essentielle est une référence précise qui indique le composant biochimique majoritaire ou distinctif, présent dans l'huile essentielle. C'est l'élément qui permet de distinguer une huile essentielle extraite d'une même variété botanique mais d'une composition biochimique différente. , il est important de noter que des huiles essentielles à chémotype différents, présenteront non seulement des activités différentes mais aussi des toxicités très variables [11].

### **I.6 Facteurs de variabilité des huiles essentielles**

Cette variation peut être due à denombreux facteurs, nous citons ci-après les plus importants

#### **I.6.1 Origine botanique**

La composition d'une H.E varie en fonction de l'espèce productrice. En effet, l'extraction de l'HE d'un même organe de deux plantes différentes ne donne pas la même composition chimique [12], par exemple deux espèces de sauge : la sauge officinale (*Salvia officinalis*) et la sauge sclérée (*Salviasclarea*), qui peuvent être vendues toutes les deux sous l'appellation d'essence de sauge. La première, riche en cétones neurotoxiques, peut provoquer des crises d'épilepsie, alors que la seconde possède des esters aromatiques anti-épileptisants[13].

#### **I.6.2 L'organe producteur**

La composition et le rendement d'une HE varient selon la partie de la plante à partir de laquelle elle a été extraite [14].

#### **I.6.3 origine géographique**

Cela permet de connaître l'environnement dans lequel grandit la plante et de caractériser ainsi l'huile essentielle obtenue. Il y a des différences de composition chimique selon le pays d'origine. Une même plante grandissant dans des lieux différents avec changement de situation géographique (altitude et latitude) et variation de la nature du sol, peut produire des huiles essentielles différentes [15]. Par exemple, le thym vulgaire à géraniol ne



produit cette molécule de géraniol qu'en hiver alors que l'acétate de géranyle la remplacera en été [16].

### **I.7 Conservation des huiles essentielles**

L'instabilité des molécules constitutives des huiles essentielles rend leurs conservations difficiles, cette dégradation, peut être décelée par :

- mesure organoleptique : couleur, odeur,... [17].
- les indices (peroxyde, réfraction,...).
- la détermination des caractères physiques (viscosité, miscibilité à l'alcool, pouvoir rotatoire,...) ; et/ou par l'analyse chromatographique.

Les huiles essentielles se conservent :

- à l'abri de l'humidité, en utilisant des flacons propres et secs ;
- à l'abri de la lumière dans des flacons en aluminium vernissé, en acier inoxydables ou en verre teinté anti-actinique ;
- à l'abri de l'air, en remplissant entièrement le flacon et en le fermant de façon étanche (l'espace libre étant rempli d'azote ou d'un autre gaz inerte) ;
- à l'abri de la chaleur, à froid, de préférence à + 4°C [17] [18].

# **Chapitre II**

## **Cyclodextrine**

## II. Cyclodextrine

### II.1 Introduction

Les molécules-cages sont des édifices moléculaires souvent appelés supramolécules par analogie avec le domaine de la chimie ou elles interviennent la chimie supramoléculaire. Elles sont dites cages car elles présentent une cavité permettant des associations avec une autre molécule, l'une est l'hôte (le récepteur), l'autre est l'invitée (le substrat).

Il existe plusieurs types de molécules permettant la réalisation de ce genre d'association moléculaire. À titre d'exemple, nous pouvons citer parmi les plus connues; les éthers couronnes, les zéolithes, les porphyrines, les cryptères, les cyclophanes, les calixarènes et les cyclodextrines qui représenteront une pièce clé de notre partie expérimentale [19].

La cyclodextrine a été synthétisée 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 *debacillus macerans*.

Au début du XX<sup>ème</sup> s., Schardinger 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 [20].

### II.2 Définition

Une cyclodextrine ou cycloamylose est une molécule-cage ou cage moléculaire d'origine naturelle qui permet d'encapsuler diverses molécules (des composés odorants alimentaires et des vitamines pour augmenter leurs stabilités) [20]. Elles sont connues pour leur aptitude à accroître la solubilité de nombreuses molécules organiques par formation de complexes d'insertion.

### II.3 Structure et propriété

Les cyclodextrines sont obtenues à grande échelle par la dégradation enzymatique de l'amylase (forme linéaire de l'amidon). Cette dégradation est opérée par une enzyme spécifique : la cyclodextrineglucosyltransférase ou CGTase. Lors de ce processus, la structure en hélice de l'amidon est brisée. Il s'ensuit une cyclisation intramoléculaire conduisant à la formation de la structure cyclique des cyclodextrines. Par ce traitement, on obtient majoritairement trois composés cycliques nommés  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -cyclodextrines comprenant respectivement six, sept ou huit unités de D-glucose (Figure 6). Cette conversion enzymatique produit également des produits minoritaires souvent appelés cyclodextrines géantes pouvant contenir jusqu'à 14 unités de D-glucose [21].

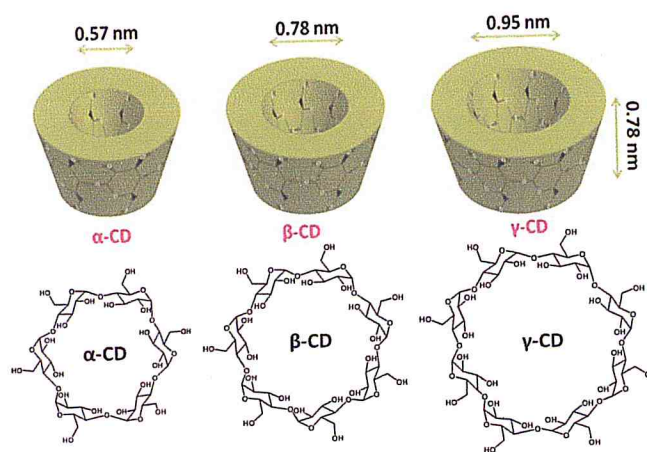
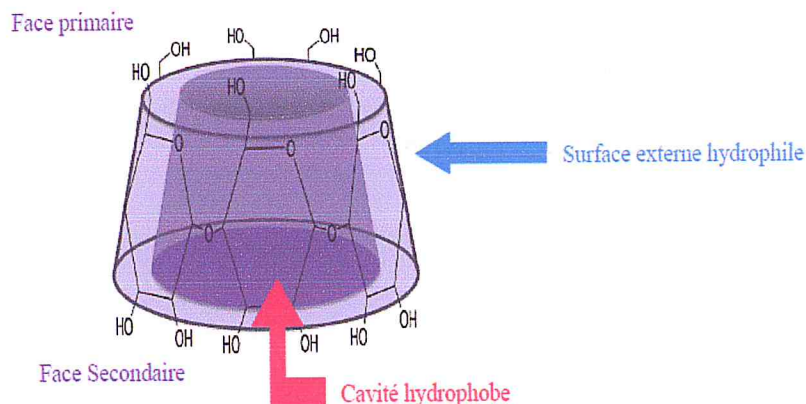


Figure -6: Structure de  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ -Cyclodextrines.

Les cyclodextrines ont une forme de cône tronqué, délimitant une cavité en leur centre (Figure 8). Cette cavité possède un caractère hydrophobe grâce aux protons des chaînes carbonées et aux oxygènes des fonctions éther. En revanche, les faces supérieures (primaire) et inférieures (secondaire) des cyclodextrines, de par la présence de fonctions hydroxyles, possèdent un caractère hydrophile conduisant à une bonne solubilité en milieux aqueux [20].



**Figure -7:** Représentation tridimensionnelle de  $\beta$ -CD

Les principales caractéristiques structurales et physico-chimiques de l' $\alpha$ -, la  $\beta$ - et la  $\gamma$ -CD [22] sont regroupées dans le tableau 1 ci-dessous :

**Tableau -1 :** Propriétés physico-chimiques des trois principales cyclodextrines.

propriété	$\alpha$ - CD	$\beta$ - CD	$\gamma$ - CD
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/mol)	972	1135	1297
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100 ml)	14.5	1.85	23.2
Diamètre de la cavité (Å)	4.3 – 5.3	6.0 – 6.5	7.5 – 8.3
Hauteur du tore (Å)	$7.9 \pm 0.1$	$7.9 \pm 0.1$	$7.9 \pm 0.1$
Volume approximatif de la cavité (Å <sup>3</sup> )	174	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	232

- Les cyclodextrine sont solubles dans l'eau et leur solubilité augmente avec la température. La  $\beta$ -CD est la moins soluble des cyclodextrines natives, à cause de

l'orientation et l'intensité des liaisons hydrogènes établies entre les groupes hydroxyles ( $C_2-OH$ ) et ( $C_3-OH$ ) des entités glucose adjacentes car ces groupes interagissent moins avec l'eau [23].

- Pour l' $\alpha$ -CD, les liaisons d'hydrogène sont incomplètes. Car l'une des unités glucopyranose est dans une position distordue, par conséquent il ya 4 liaisons hydrogènes formées au lieu de 6.
- La  $\gamma$ -CD, non-planaire et plus flexible, possède la plus grande solubilité dans l'eau[24].
- L' $\alpha$  et la  $\beta$ -CD sont insolubles dans le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone le chloroforme et le tétrahydrofurane.

### II.4 Domaine d'application

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

#### II.4.1 Domaine alimentaire

Les CD entrent dans la composition de nombreux produits industriels. Elles peuvent être utilisées dans le domaine alimentaire en qualité de support d'arômes :

- préservation lors du stockage
- pour éliminer les odeurs, goûts indésirables
- stabilisation du goût des plats déshydratés
- pour enlever le cholestérol de produits d'origine animale comme les œufs et les produits laitiers [19].

### II.4.2 Domaine 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 [20].

### II.4.3 Domaine pharmaceutique

La chimie pharmaceutique est très avide de cyclodextrine pour la formulation de ses médicaments [25] :

- renforcement de leur biodisponibilité
- retarder leur libération dans l'organisme
- amélioration de leur stabilité à la lumière la chaleur l'acidité gastrique l'oxydation
- augmentation de la biodisponibilité de principes actifs
- réduction de certains de leurs effets secondaires

### II.4.4 Domaine environnemental

L'utilisation de CD dans le traitement de la pollution de l'eau des sols et de l'aire repose sur sa capacité à former des complexes d'inclusion avec la plupart des substances organiques polluantes [25].

### II.4.5 Domaine de l'Industrie chimique et de la biotechnologie

En chimie analytique les CD<sub>s</sub> ont un potentiel considérable pour la séparation d'énantiomères et de molécules de masses molaires différentes (CCM, HPLC ...) [26].

Les CD<sub>s</sub> sont aussi des catalyseurs chimiques efficaces ; elles sont utilisées dans la conception d'enzymes artificielles [27]. Leur utilisation améliore le rendement dans les réactions catalytiques vus leur faculté à mimer les enzymes.

# **Chapitre III**

## **Les complexes d'inclusion**



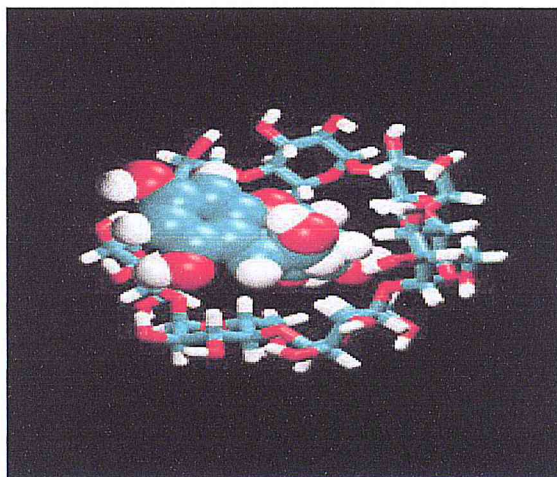
# **Référence bibliographique**

### III. Les complexes d'inclusion

#### III.1 Introduction

Un complexe d'inclusion est une espèce chimique constituée par l'association de deux ou plusieurs molécules. La molécule hôte est capable d'inclure la molécule invitée dans sa cavité, ce qui résulte en une encapsulation stable sans formation de liaison covalente [28]

(figure 8).

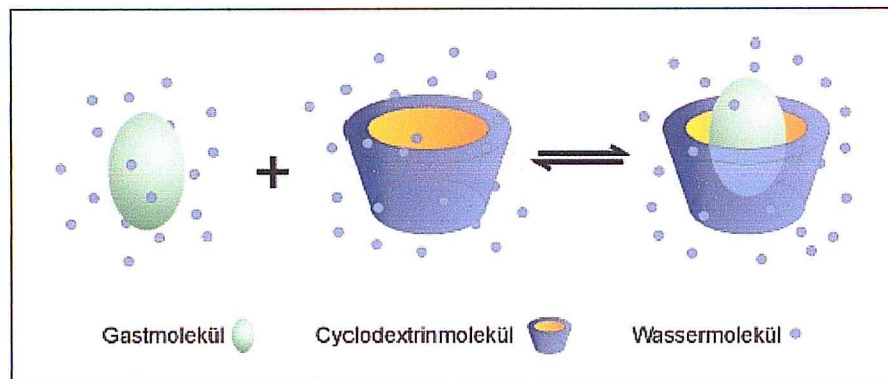


**Figure - 8 :** Schéma de l'inclusion d'une molécule dans la cavité hydrophobe de cyclodextrine.

#### III.2 Formation de complexe d'inclusion

Les cyclodextrines sont des molécules-cages qui peuvent former des complexes d'inclusion du type hôte-invité avec des molécules peu solubles en solution aqueuse. Ce complexe s'effectue de manière non covalente à l'intérieur de la cavité grasse, soit à des liaisons hydrogènes, soit des interactions électroniques de Van der Waals (figure 9).

En l'absence d'autres molécules, la cavité apolaire de la cyclodextrine est occupée par des molécules d'eau dont la présence est énergétiquement défavorable, dû à des interactions polaires apolaires. Lors de l'addition de molécules « invitées » moins polaires, les molécules d'eau peuvent être remplacées facilement. D'autres solvants, comme le DMF, le DMSO ou la pyridine, présentent une très bonne affinité avec la cavité [29].



**Figure - 9 :** Formation de complexe d'inclusion.

Le mécanisme de formation du complexe d'inclusion peut être divisé en plusieurs étapes [30] (figure 10) :

- a. rapprochement entre l'hôte et l'invité.
- b. déstructuration du solvant au sein de la cavité impliquant l'expulsion de plusieurs molécules d'eau.
- c. déstructuration de l'eau autour de l'invité et transfert de plusieurs molécules d'eau vers le reste de la solution
- d. interaction entre les substituants de l'invité et les groupements fonctionnels de la CD en bordure ou à l'intérieur de la cavité (interactions de van der Waals),
- e. formation possible de liaisons hydrogène entre l'invité et la CD.
- f. restructuration de l'eau autour des parties de l'invité exposées au solvant après son inclusion

Ce processus est très rapide, mais la vitesse de formation de complexes (de même que sa stabilité) dépend néanmoins de la géométrie des molécules impliquées [31]. Les étapes (a), (b) et (e) peuvent en effet être retardées par des gênes stériques.

Cependant, il est important de préciser qu'aucune liaison covalente n'est établie entre l'hôte et l'invité.

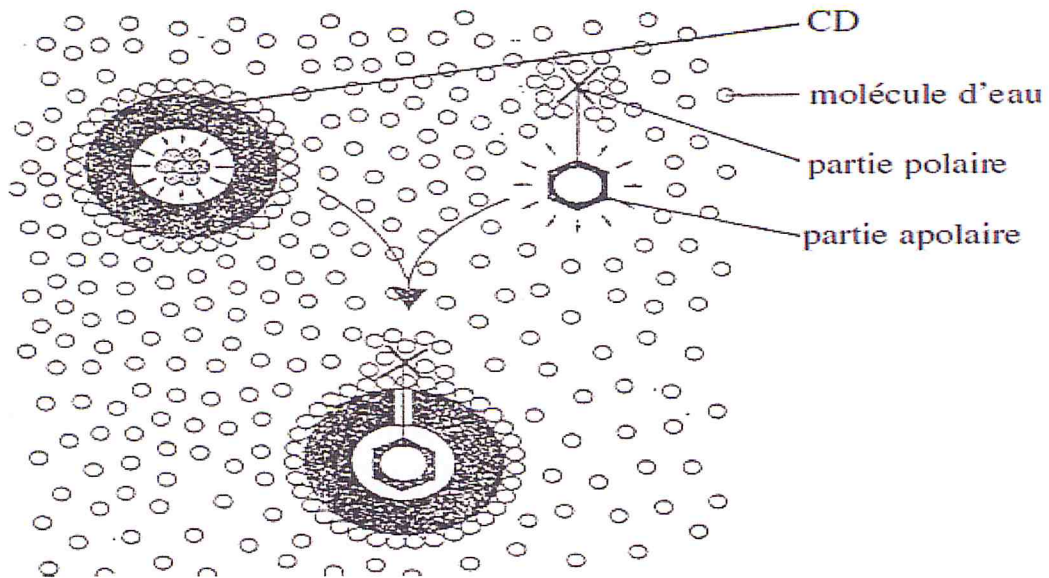


Figure- 10 : Représentation de la formation de complexe d'inclusion [31].

### III.3 Forces conductrices de la complexation

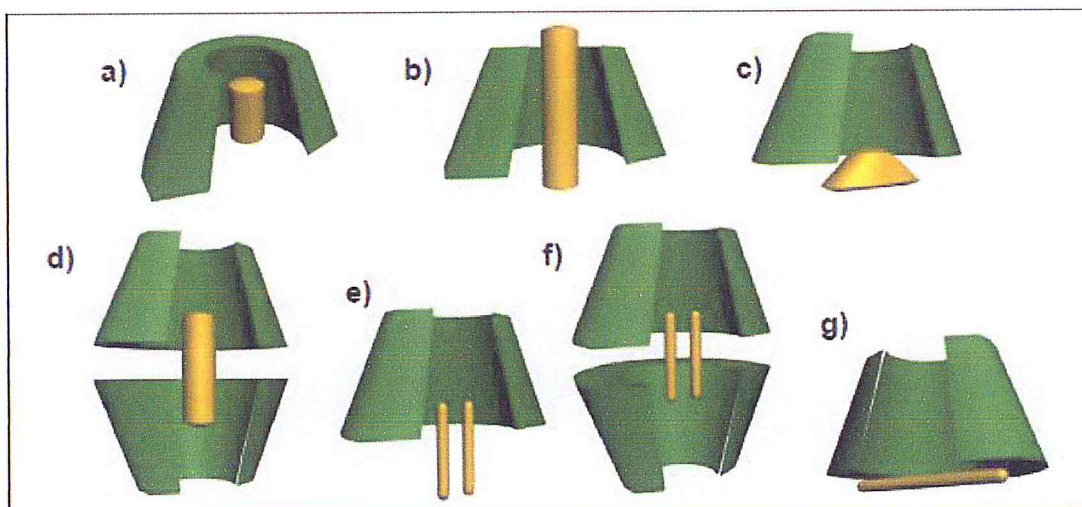
Le phénomène de complexation est la résultante de nombreuses interactions mettant en jeu la molécule hôte, la molécule invitée et le solvant, il conduit à l'état thermodynamique le plus stable. La nature et l'importance relative des différents phénomènes responsables de la formation d'un complexe CD-soluté sont encore mal connues et font toujours l'objet d'une controverse. Les forces directrices (traduction de l'expression couramment et improprement employée «driving forces») les plus discutées sont les suivantes [32] :

- interactions électrostatiques (Ion-Ion, ion-dipôle, dipôle-dipôle)
- forces de Van Der Waals (dipôle-dipôle induit, dipôle induit- dipôle induit).
- interactions hydrophobes
- liaisons d'hydrogène (qui sont fait de nature électrostatique).
- interactions de transfert de charge (type d'interaction de Van Der Waals).

### III.4 Différents type de complexes

Selon la taille des molécules invitées et des cyclodextrines, des complexes de stœchiométries diverses peuvent être formés. La stœchiométrie la plus fréquemment rencontrée est du type 1 :1, mais d'autres associations peuvent exister avec des stœchiométries plus élevées. La stœchiométrie 1 :2, 1 :3, ... sera obtenue si la molécule à inclure est de grande taille et que plusieurs cyclodextrines peuvent interagir avec la molécule invitée. Au contraire, une stœchiométrie 2 :1 sera observée si la cyclodextrine est suffisamment large pour inclure plusieurs molécules de principe actif [33].

Il existe une très grande variété de complexes hôte(s)-invité(s), dont les principaux types ont été définis par Wenz [34] (figure n° 11). Il faut particulièrement veiller à différencier les complexes d'inclusion (figure n° 11a-f) et les complexes d'association (figure n° 11g).



**Figure- 11** : Différents types d'inclusions et d'associations définies par Wenz : a) inclusion

Complète, b) inclusion axiale, c) inclusion partielle, d) complexe 2 : 1, e)

Complexe 1 : 2, f) complexe 2 : 2, g) complexe non spécifique.

### III.5 Caractérisation et effet des complexes d'inclusion

La formation d'un complexe d'inclusion entre une  $\beta$ -CD et une molécule invitée peut être vérifiée à l'aide de différentes méthodes d'analyse. On trouve dans la littérature des caractérisations par fluorimétrie, diffraction de rayons X, spectroscopie UV-visible, spectroscopie Infra-rouge, Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Analyse calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC), thermo Gravimétrie(TG).

Ces techniques ont des approches qualitatives (il s'agit de mettre en évidence le phénomène d'inclusion) et/ou quantitatives si elles permettent de déterminer la constante d'association [35]. 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.
- L'amélioration de la dissolution et de la solubilité du soluté et l'augmentation de sa biodisponibilité.
- une modification de la réactivité chimique, qui est due en partie à la CD et 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. [29].

Ces changements résultent de la modification de l'environnement de la molécule incluse. En effet, la molécule invitée passe d'un environnement polaire (eau, DMSO, DMF...) à un environnement hydrophobe (intérieur de la cavité) [36].

### III.6 Détermination de la stœchiométrie des complexes « méthode de Benesi-Hidebrand »

La méthode de Benesi-Hidebrand permet de déterminer la constante d'association d'un complexe en solution.

Pour étudier des complexes par spectrométrie UV, la constante d'association est déterminée en observant la différence d'absorption entre la molécule complexée et la molécule libre [37].

#### III.6.1 stœchiométriel:1

La figure 12 montre la complexation entre une molécule de  $\beta$ -CD et une molécule invitée.

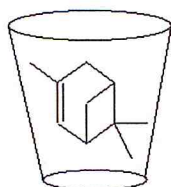


Figure- 12 : structure préférée du complexe 1 :1

L'équation ci-dessous résume cette complexation.



La variation de l'absorbance du soluté en fonction de la concentration du complexe est donnée selon la relation 1 :

$$\Delta A = A_0 - A_n = \epsilon l [\text{C/CD}] \dots \dots \dots (1)$$

$\Delta A$  : variation de l'absorbance, avant et après complexation du soluté.

$A_0$  : Absorbance du soluté en absence de la  $\beta$ -CD

$A_n$  : Absorbance du soluté n restant (non complexé).

$\epsilon$  : Coefficient d'absorbance.

$l$  : La longueur de la cellule (prise égale à 1 cm).

[C/CD] : Concentration du complexe formé.

La relation de la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_a = \frac{[C/CD]}{[\beta-CD][C]} = \frac{[C/CD]}{([\beta-CD]_0 - [C/CD])([C]_0 - [C/CD])} \dots\dots\dots(2)$$

[C/CD] : concentration du complexe.

[C] : concentration de la molécule invitée non complexé.

[\beta-CD] : concentration de la \beta-CD libre.

Si on considère que la concentration des composés est faible devant la concentration de cyclodextrine, il est possible de négliger le terme [C/CD] dans l'équation précédente ce qui conduit à :

$$K_a = \frac{[C/CD]}{[\beta-CD]_0 [C]_0 - [\beta-CD]_0 [C/CD]} \dots\dots\dots(3)$$

De l'équation (1) on tire la valeur de [C/CD] que l'on reporte dans l'expression (3) :

$$K_a = \frac{[C/CD]}{[\beta-CD]_0 [C]_0 - \Delta A / \varepsilon [\beta-CD]_0} \dots\dots\dots(4)$$

À partir de cette équation on obtient finalement la fonction linéaire suivante :

$$\frac{[\beta-CD]_0 [C]_0}{\Delta A} = \frac{1}{ka\varepsilon} + \frac{[\beta-CD]_0}{\varepsilon} \dots\dots\dots(5)$$

Connu sous la formule de "Bénis-Hildebrand "[38].

**III.6.2 stœchiométrie 1 :2**

Dans ce cas, la figure 13 montre la complexation entre deux molécules de \beta-CD et une molécule invitée, voir l'équation 2.





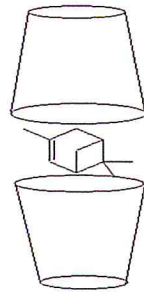


Figure - 13 : structure préférée du 1:2

La relation de la constante d'équilibre s'écrit selon la relation 6 comme ci-dessous:

$$K_a = \frac{[C / CD]}{[\beta - CD]^2 [C]} = \frac{[C / CD]}{([\beta - CD]_0 - [C / CD])^2 ([C]_0 - [C / CD])} \dots\dots\dots(6)$$

Si on considère que la concentration des composées est faible devant la concentration en cyclodextrine, on obtient la relation 7 :

$$k_a = \frac{\Delta A / \varepsilon}{([\beta - CD]_0^2 [C]_0 - \Delta A / \varepsilon [\beta - CD]_0^2)} \dots\dots\dots(7)$$

Enfin on peut écrire la relation 8 comme suit :

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\varepsilon K_a [C]_0} \frac{1}{[\beta - CD]_0^2} + \frac{1}{\varepsilon [C]_0} \dots\dots\dots(8)$$

Nous avons pu constater que les HE sont des mélanges complexes, doués de propriétés microbiologiques potentiellement intéressantes, bien que, ces derniers soient très influencés par le milieu extérieur. Parmi les techniques utilisées pour préserver ses propriétés, nous avons choisi celle employant les molécules cage comme les cyclodextrines. De ce fait, la partie expérimentale qui va suivre représentera une étude des complexes d'insertion entre les différents constituants d'une huile composée et la  $\beta$ -CD.

# **Chapitre IV**

## **Matériels et méthodes**

# Partie expérimentale

## IV.1 Introduction

Nous allons, en premier dans cette partie expérimentale, préparer une huile composée "HC" définie qualitativement et quantitativement. Le choix des substrats de cette dernière est fondé sur plusieurs paramètres tels que :

- leurs disponibilités.
- leurs appartenances aux différents chémotypes, rencontrés dans la composition chimique des huiles essentielles, de différentes plantes médicinales.
- leurs propriétés biologiques potentiellement intéressantes.

Par la suite, nous allons suivre, par spectrophotométrie UV-visible, la complexation de chaque substrat de l'HC avec la  $\beta$ -CD, dans le but de déterminer pour chacun d'eux la constante de complexation.

Cette étape sera suivie par la synthèse du complexe d'insertion de chaque substrat et que nous allons caractériser par spectrophotométrie IR.

En parallèle à ceci, nous allons établir les chromatogrammes de l'analyse chromatographique en phase gazeuse "GC" de l'HC avant et après complexation. En essayant de déterminer les meilleures conditions chromatographiques pour une meilleure séparation et identification de nos constituants dans le mélange.

## IV.2 Huile composée

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

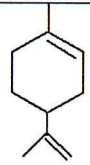

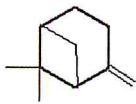
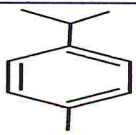
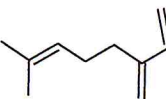
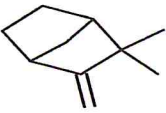
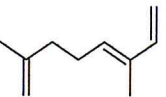
C'est un mélange de 14 composés purs " étalons". Ces derniers sont, pour la plupart, des monoterpènes très abondants dans les huiles essentielles, comme le montre le tableau n°1 de l'annexe 1. Ils sont connus pour leurs volatilités et leur sensibilité à l'oxydation, le tableau n°2 donne quelques-uns de leurs propriétés. Et d'un hydrocarbure aromatique polycyclique phénolique représenté par le naphthol.

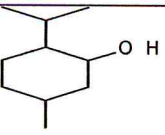

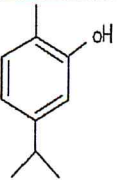
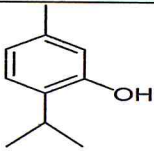
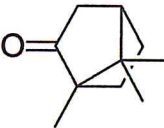
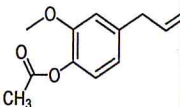
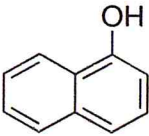
Ainsi, nous avons dans notre mélange, sept des carbures monoterpéniques (Limonène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ - pinène, p-cymène, camphène, ocimène et Myrcène), quatre des alcools monoterpéniques (Menthol, Linalol, carvacrol et thymol), une cétone

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

monoterpénique (camphor), un phényle propène (Eugényl acétate) et un aromatique polycyclique hydroxylé (naphtol).

**Tableau - 2:** Constituants de l'huile composé, leurs familles, leurs noms selon U.P.A.C., leurs formules brutes développées, températures de fusion et d'ébullition.

Les Composés		Propriété physico-chimique			
		Nom UICPA	T°C de fusion	T°C d'ébullition	Formule chimique
carbures monoterpéniques	Limonène C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> [39]	1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène	276,6 °C	229 °C	
	α-pinène C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> [40]	triméthyl-2, 6,6-bicyclo[3.1.1]hept-2-ène	49 à 51°C	233 °C	
	β-pinène C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> [41]	6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo[3.1.1]heptane	-75° C	176 °C	
	P-cymène C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> [42]	1-méthyl-4-(1-méthyléthyl) benzène	- 62,5 °C	156° C	
	Myrcène C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> [43]	7-méthyl-3-méthylidèneocta-1,6-diène	- 61,5 °C	166°C	
	Camphène C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> [44]	2,2-diméthyl-3-méthylène-bicyclo[2,2,1]heptane	- 67,9 °C	177 °C	
	Ocimène C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> [45]	3,7-diméthyl-1, 3,7-octariene	50 °C	176°C–178°C	

alcool monoterpéniques	Menthol C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O [46]	(1R,2S,5R)-5-méthyl-2-(propan-2-yl)cyclohexanol	< -80 °C	167 °C	
	Linalol C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O [47]	3,7-diméthyl-1,6-diène-3-ol	51 °C	159 °C	
	Carvacrol C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O [48]	2-méthyl-5-(propan-2-yl) phénol. (2-méthyl-5-(1-méthylethyl)-phénol)	36 à 38 °C	212 °C	
	Thymol C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O [49]	5-méthyl-2-(propan-2-yl)-phénol	<20°C	198 à 200°C	
cétones monoterpéniques	Camphor C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O [50]	1, 7,7-triméthylbicyclo [2, 2,1] heptan-2- one	180 °C	204 °C	
phényle propènes	Eugenyl Acétate C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> [51]	4-allyl-2-méthoxyphénol	-9 °C	253 °C	
Aromatique polycyclique hydroxylé	Naphtol C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O [52]	Naphtalèn-2-ol	120.85 °C	285.55°C	

## IV.2.2 Préparation de la solution de l'huile composée

Nous allons préparer 100 ml d'une solution, de l'huile composée de concentration  $10^{-3}$  mol/l en chaque substrat de cette dernière, le solvant employé est l'heptane. Les masses requises, des différents constituants, pour cette préparation, sont données dans le tableau n° 3.

**Tableau - 3** : masse de chaque composé pour la préparation de la solution de l'huile composée.

substrat	M (g /mol)	m théorique (g)	m expérimentale(g)
Camphor	152,23	0,015223	0,0152
Carvacrol	150,22	0,015022	0,0151
Thymol	150,23	0,015023	0,0150
limonène	136,24	0,013624	0,0137
Menthol	156,27	0,015627	0,0156
$\beta$ -pinène	136,23	0,013623	0,0137
$\alpha$ -pinène	136,23	0,013623	0,0137
Myrcène	136,23	0,013623	0,0135
Ocimène	136,23	0,013623	0,0135
Linalol	154,25	0,015425	0,0155
p-cymène	134,22	0,013422	0,0135
camphène	136,23	0,013623	0,0136
Eugényl acétate	206,24	0,020624	0,0206
naphtol	144,16	0,014416	0,0144
Heptane	100,21	QS	QS



Figure -14 : huile composée.

### IV.3 Caractéristiques des complexes substrats (i) / $\beta$ -CD

Un complexe est caractérisé par une stoechiométrie et une constante d'association qui peuvent être déterminées par la technique de Benesis-Hildebrand. Cette dernière est basée sur l'analyse UV-visible car, beaucoup de molécules invitées présentent une modification de leur spectre d'absorption UV-visible lorsqu'elles sont incluses dans une cyclodextrine. Généralement, ces modifications spectrales sont similaires à celles observées lors d'un changement de solvant. On peut alors observer un déplacement du maximum d'absorption ou une diminution du coefficient d'extinction molaire [53]. Nous allons utiliser pour cela un spectrophotomètre UV-visible de marque *SHIMADZU* du type UV-1201.

#### IV.3.1 La technique de Benesis-Hildebrand

Comme il est dit précédemment, la méthode de Benesis-Hildebrand permet de déterminer la constante d'association d'un complexe en solution. Elle est déterminée en observant la différence d'absorption entre la molécule complexée et la molécule libre, cette suivie se fait à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque constituant. Cette dernière sera déterminée en premier, pour cela, nous allons, pour chaque constituant, préparer et analyser par UV-visible, une solution de concentration de l'ordre  $10^{-4}$ M dans le DMSO.

Une fois que la longueur d'onde d'adsorption maximale sera connue. Nous allons déterminer les constantes d'association en adoptant le protocole suivant :



en premier, nous allons préparer pour chaque substrat une solution de concentration  $10^{-2}M$ , dans le DMSO, le tableau n°5 indique la quantité à peser de chaque substrat.

Par la suite, à partir de 20  $\mu$ l de chaque solution précédente nous allons préparer, par dilution, dix autres solutions filles. Additionnée chacune d'un volume différent de la solution de  $\beta$ -CD dans le DMSO et de concentration  $5.10^{-2}M$ , leur volume total sera ajusté à 2ml avec le DMSO[54]. Les volumes à ajouter sont portés dans le tableau n°4.

Les solutions ainsi préparées seront soumises à une agitation puis laissées au repos, à température ambiante, pendant 24 heures avant d'être analysées par UV-visible.

Le tableau n°5 donne les volumes, la concentration de  $\beta$ -CD utilisés ainsi que les rapports molaires  $[\beta\text{-CD}] / [\text{substrat}]$ .

**Tableau - 4:** Masse de chaque constituant pour la préparation des solutions mères.

substrat	m théorique	m expérimentale
$\alpha$ -pinène	0,005492	0,00560
$\beta$ -pinène	0,005492	0,00540
Camphène	0,005492	0,00540
Camphor	0,0060892	0,00605
Carvacrol	0,0060892	0,00605
Eugényl d'acétate	0,0082496	0,00460
Limonène	0,0054496	0,0055
Linalol	0,00617	0,00620
Menthol	0,0060088	0,00620
Myrcène	0,005492	0,00560
Naphtol	0,0057667	0,00540
Ocimène	0,005492	0,00550
P-cymène	0,0053688	0,00540
Thymol	0,0060088	0,00605

Tableau n°5: volumes, concentration de B-CD utilisés et les rapports molaire [BCD]/[substrat].

N° solution	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10
$V_{\beta\text{-CD}}$ ( $\mu\text{l}$ )	0	50	100	150	200	300	400	600	800	1600
$[\beta\text{-CD}] 10^{-3}$	0	1,25	2,50	3,75	5,00	7,50	10,00	15,00	20,00	40,00
$[\beta\text{-CD}] / [\text{substrat}]$	/	12,5	25	37,5	50	75	100	150	200	400

#### IV.4 synthèse des complexes "substrat (i)/ $\beta$ -CD"

La formation d'un complexe consiste essentiellement à substituer les molécules d'eau présentes dans la cavité de la cyclodextrine par une autre molécule. La libération de ces molécules d'eau et la formation d'interactions de Van der Waals entre la cyclodextrine et la molécule invitée amènent le complexe à un niveau d'énergie plus favorable. Il existe différents procédés pour réaliser des complexes d'inclusion [55].

Tels que, la complexation en phase solide, la complexation par malaxage, la complexation par  $\text{CO}_2$  à l'état supercritique [56] et enfin celle que nous allons employer, la complexation en solution. Elle consiste à dissoudre la cyclodextrine et la molécule à inclure dans un milieu souvent aqueux et à laisser l'équilibre s'établir. Le complexe formé est récupéré sous forme solide après sa précipitation.

Pour réaliser cette synthèse nous allons suivre le protocole suivant pour chaque substrat:

- dans un erlenmeyer de 100 ml, on fait réagir, en milieu aqueux, un mélange équimolaire, de l'étalonchoisi ( $25 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ) et de  $\beta$ -CD ( $25 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ).
- Le milieu réactionnel est soumis à l'agitation pendant 6 heures.

À la fin de la réaction, On filtre le mélange, puis on lave le filtrat avec de l'eau distillée. Par la suite, on lave avec le diéthyle éther. Le solide récupéré est séché à  $45^\circ\text{C}$  puis conservé à  $4^\circ\text{C}$  [54].

De même, la complexation des 14 substrats au même temps se fera selon le même protocole et le précipité obtenu représente un mélange des différents complexes substrat(i)/ $\beta$ -CD.

Le tableau ci-dessous représente les masses des substrats utilisées et du mélange, pour la préparation des complexes d'inclusion.

**Tableau - 6 :** Lamasse de chaque réactif dans le milieu réactionnel correspondant et celle du mélange.

substrat	m théorique	m expérimentale
$\alpha$ -pinène	0,10217	0,1026
$\beta$ -pinène	0,10217	0,1020
Camphène	0,10217	0,1036
Camphor	0,11415	0,1435
Carvacrol	0,11415	0,1140
Eugénylacétate	0,15468	0,1550
Limonène	0,10512	0,1059
Linalol	0,11568	0,1155
Menthol	0,11718	0,1175
Myrcène	0,10217	0,1023
Naphtol	0,10812	0,1022
Ocimène	0,10217	0,1022
P-cymène	0,10065	0,1033
Thymol	0,11265	0,1158
$\beta$ -CD	0,8512	0,8503
Mélange	1,55323	1,5563

Une fois la substance incluse dans la cavité de la cyclodextrine, ses propriétés physicochimiques sont modifiées. Toutes les techniques utilisées pour caractériser l'existence d'un complexe d'inclusion mettent en évidence une modification de la molécule invitée. Ainsi, lors de la formation du complexe d'inclusion, les interactions entre substrat et la cyclodextrine vont modifier les modes de vibration. On peut alors observer un déplacement ou une modification de l'intensité des bandes caractéristiques des cyclodextrines et des groupements fonctionnels de la molécule invitée qui s'incluse dans la cyclodextrine par spectrométrie FT-IR[57].

De ce fait, la technique FT-IR a été choisie pour détecter, à l'état solide, la formation du complexe, et mettre en évidence les groupements fonctionnels responsables de la stabilité du complexe solide substrat / $\beta$ -CD.

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.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse "GC"**

Nous allons essayer, dans cette partie de notre travail, d'apporter une nouvelle preuve de la complexation des constituants de l'huile composée avec la  $\beta$ -CD, et d'établir, en plus du classement donné par les constantes d'associations précédemment obtenues, un classement des pouvoirs complexant de nos composés avec la  $\beta$ -CD, en comparant les chromatogrammes correspondant à l'huile composée avant complexation et au précipité obtenu lors de la complexation de l'huile composée. Bien sûr, ceci après avoir déterminé, dans la mesure du possible, les conditions chromatographiques adéquates à l'identification et à la séparation des pics correspondant aux constituants de l'HC, et cela en exploitant au même temps les chromatogrammes de chaque constituant seul en solution d'heptane.

La préparation des échantillons pour l'analyse GC suit le protocole ci-dessous :

- **Pour les composés solides**

Dans des tubes propres et secs on solubilise, selon le cas, 2 mg de chaque étalon pur à l'état solide ou 2 mg du précipité obtenu par traitement de l'HC avec la  $\beta$ -CD, dans 1 ml d'heptane. Ces échantillons seront directement analysés par GC.

- **Pour les composés liquides**

À l'aide d'une micropipette on prélève 10  $\mu$ l de chaque substrat auquel on additionne 990  $\mu$ l 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 apolaire SE30 de longueur : 25m et de diamètre intérieur : 0.25 mm.

# Résultats et discussion

# **Chapitre V**

## **Détermination de la constante d'association**

## V. Détermination de la constante d'association

V.1 Détermination de  $\lambda_{\max}$ 

Dans la première étape, de notre travail, nous avons déterminé la longueur d'onde d'absorption maximale correspondant à chaque substrat dans DMSO. Les résultats de l'analyse UV-visible pour l'ensemble des substrats de l'HC sont indiqués dans le tableau n°7.

Tableau - 7 : Longueur d'onde d'absorption maximale de chaque substrat dans DMSO.

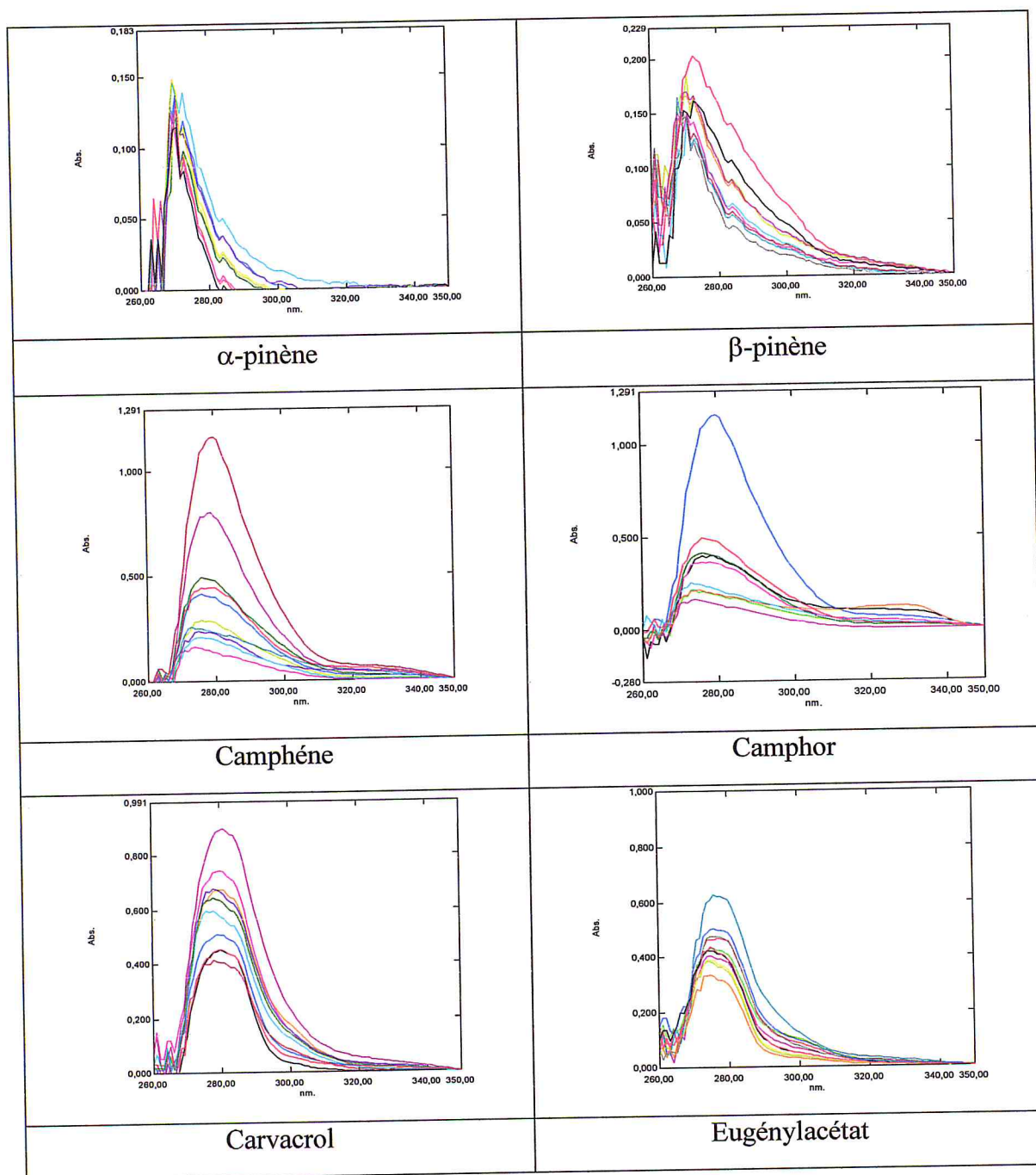
substrat	$\lambda_{\max}$ (nm)
$\alpha$ -pinène	288
$\beta$ -pinène	268
camphène	280
camphor	280
carvacrol	282
Eugényl acétate	280
Limonène	280
linalol	264
menthol	278
Myrcène	275
Naphtol	286
Ocimène	280
p-cyméne	280
Thymol	284

Les spectres d'absorbance des différents substrats de l'HC dans DMSO sont ordonnés dans la figure n°1 de l'annexe n°2.



V.2 Détermination de  $K_a$

Les résultats de l'analyse par spectroscopie UV-visible, des solutions d'un seul substrat de l'HC et de la  $\beta$ -CD à différents rapports, sont montrés sur la figure n° 15.



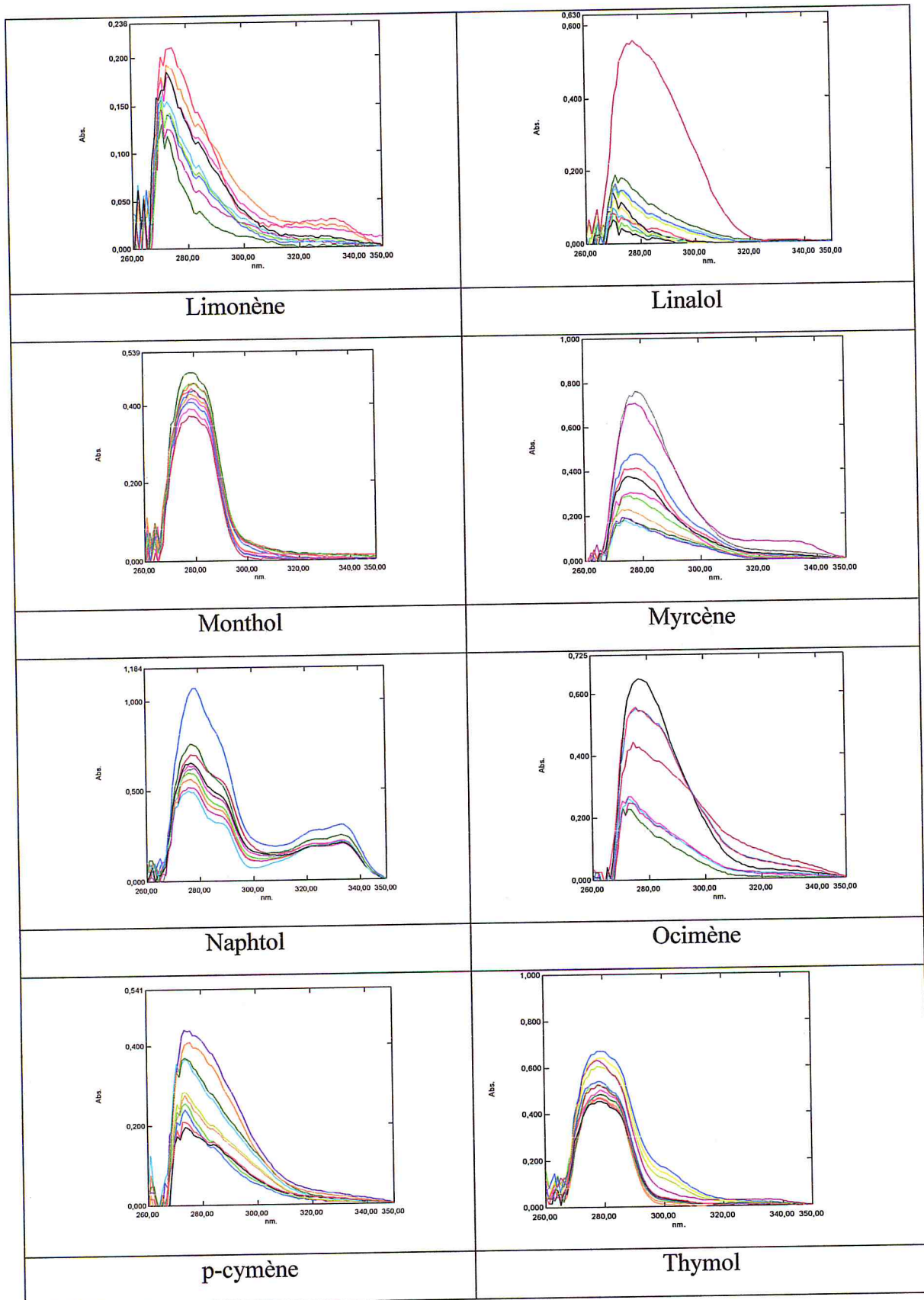


Figure - 15 : Superposition des spectres d'absorbance d'un seul substrat de l'HC et de la  $\beta$ -CD à différents rapports

La lecture de l'absorbance maximale de chaque substrat pour des concentrations croissantes de la  $\beta$ -CD de 50 M à 1600 M montre clairement un effet hypochrome au même temps qu'un léger effet hypsochrome. Ce déplacement peut être attribué au changement d'environnement dû à l'encapsulation du substrat par la  $\beta$ -CD.

Prenons par exemple le cas du camphène, voir la figure n°16 ci-dessous.

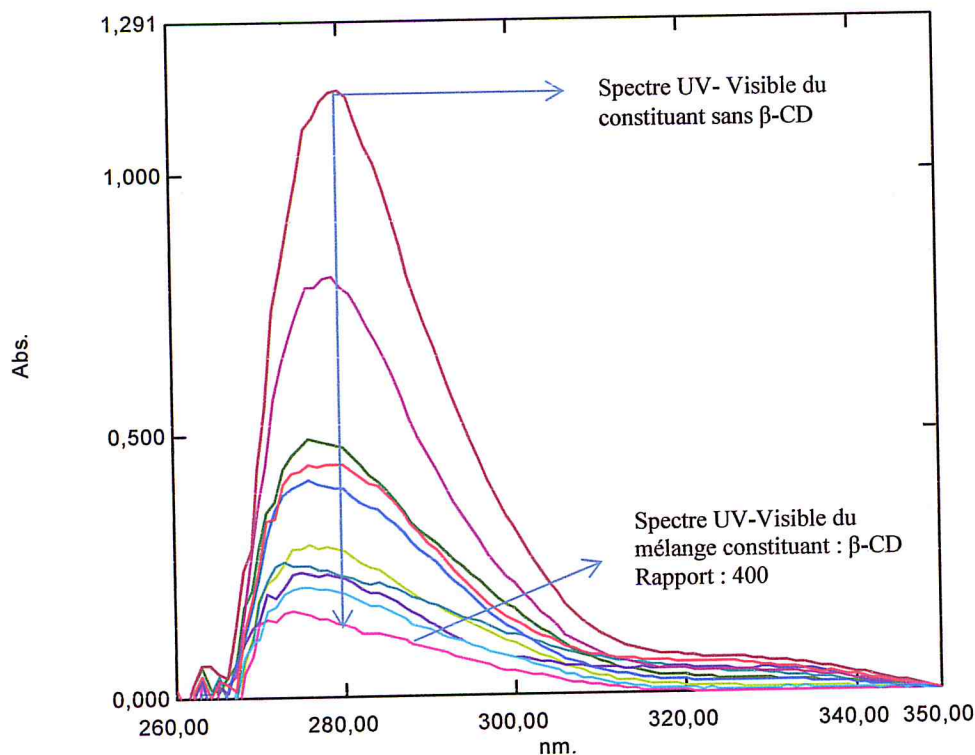


Figure - 16 : Spectre d'absorbance de camphène avec différents rapports de  $\beta$ -CD.

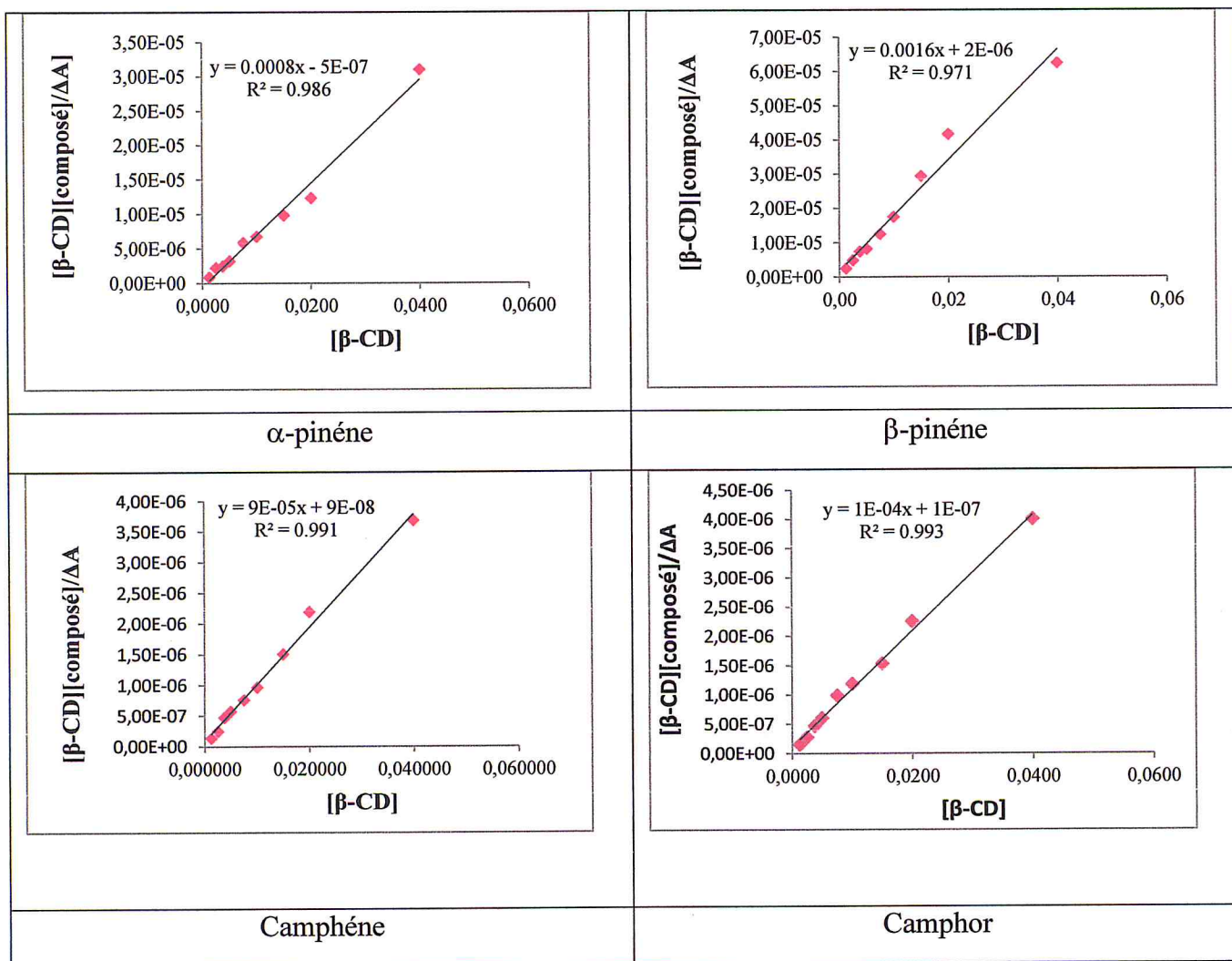
On observe une diminution de l'absorbance du camphène avec l'augmentation de la concentration de cyclodextrine. Cette diminution d'absorbance est due à la pénétration du camphène dans la cavité de la cyclodextrine. Ce qui a nécessité comme il va suivre, le calcul de la constante d'association.

La lecture des spectres ci-dessus, nous a permis de déterminer les absorbances à  $\lambda_{\max}$  des composés à différentes concentrations en  $\beta$ -CD. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 2 de l'annexe 3. À partir des valeurs obtenues, l'application de la méthode de

Benesis-Hildebrand nous a permis de vérifier que, pour chaque substrat de l'HC, le tracer de la fonction  $([\beta\text{-CD}][S]/\Delta A = f([\beta\text{-CD}])$  correspondant à l'équation 5 ci-dessous et décrite précédemment, est une droite de pente  $A = 1/\varepsilon$  et d'ordonnée à l'origine  $B = 1/\varepsilon K_a$ .

$$\frac{[\beta\text{-CD}]_0 [C]_0}{\Delta A} = \frac{1}{k_a \varepsilon} + \frac{[\beta\text{-CD}]_0}{\varepsilon} \dots\dots\dots (5)$$

Voilà ensemble des courbes dans la figure 17 ci-dessous :



<p><math>y = 0.0002x + 5E-07</math> <math>R^2 = 0.991</math></p>	<p><math>y = 0.0005x - 8E-08</math> <math>R^2 = 0.976</math></p>
<p>Carvacrol</p>	<p>Eugényl acétate</p>
<p><math>y = 0.0005x + 2E-06</math> <math>R^2 = 0.986</math></p>	<p><math>y = 0.0002x + 1E-07</math> <math>R^2 = 0.974</math></p>
<p>Limonéne</p>	<p>Linalool</p>
<p><math>y = 0.0006x + 2E-06</math> <math>R^2 = 0.962</math></p>	<p><math>y = 0.0002x + 5E-07</math> <math>R^2 = 0.967</math></p>
<p>Menthol</p>	<p>Myrcène</p>

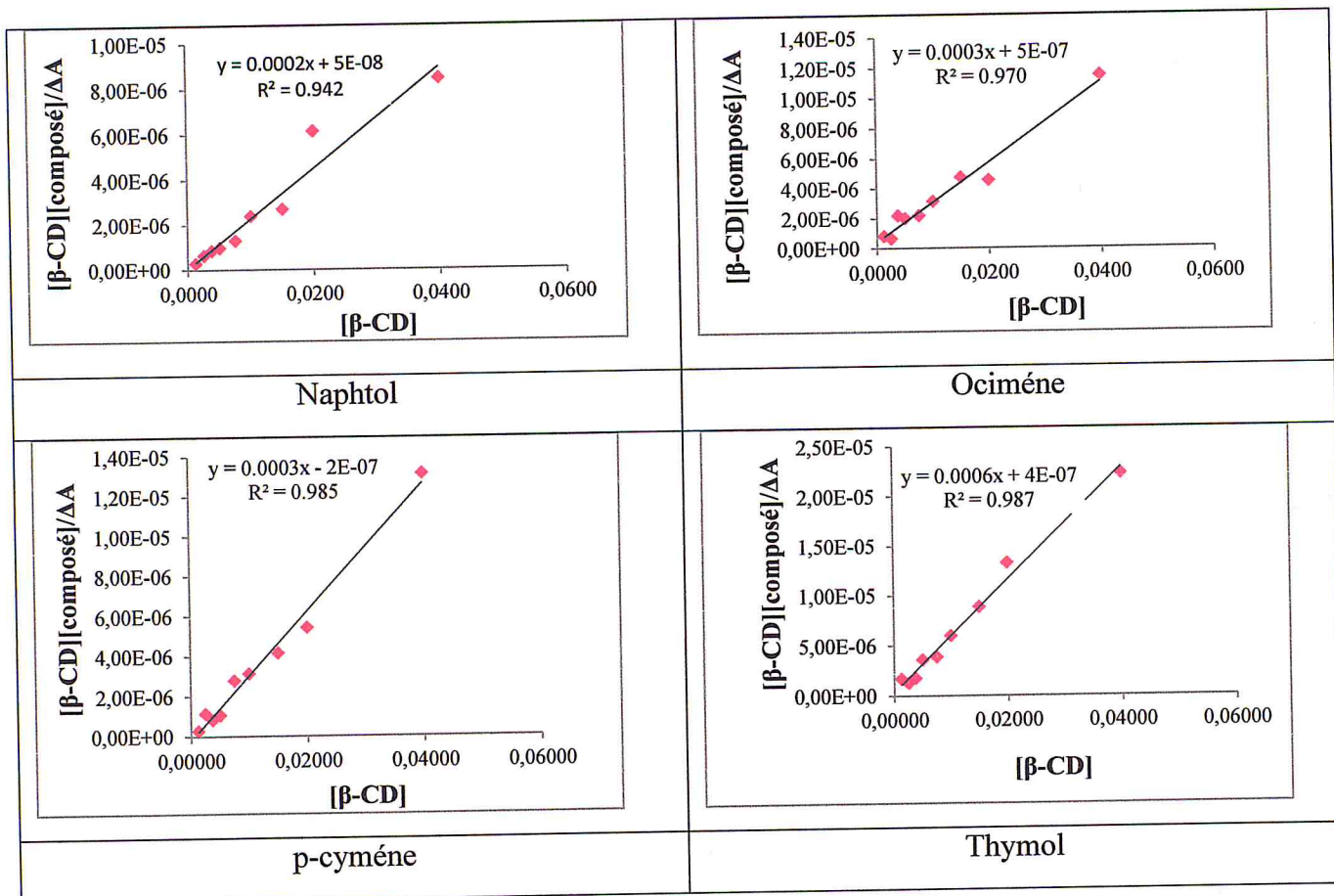


Figure - 17 : Les Courbes ( $[\beta\text{-CD}][\text{substrat (i)}] / \Delta A = f([\beta\text{-CD}]$ ) pour chaque substrat (i).

Différentes concentrations de  $\beta\text{-CD}$ . (i allant du substrat N°1 au substrat N°14)

Ceci, nous a permis de conclure que les complexes d'insertion entre les 14 substrats de l'HC et la  $\beta\text{-CD}$  sont de stœchiométrie 1:1, et de déterminer les constantes d'associations des différents complexes, voir le tableau 8 ci-après :

Tableau - 8 : Constante d'association des complexes substrat(i)/ $\beta$ -CD.

complexes	Constante d'association ( $M^{-1}$ )
$\beta$ -CD/Eugényl acétate	6250,00
$\beta$ -CD/Naphtol	4000.00
$\beta$ -CD/Linalol	2677.78
$\beta$ -CD/ $\alpha$ -pinène	1600.00
$\beta$ -CD/Thymol	1500.00
$\beta$ -CD/p-cymène	1500.00
$\beta$ -CD/Camphor	1000.00
$\beta$ -CD/camphène	1000.00
$\beta$ -CD/ $\beta$ -pinène	800.00
$\beta$ -CD/Ocimène	600.00
$\beta$ -CD/Myrcène	400.00
$\beta$ -CD/Carvacrol	400.00
$\beta$ -CD/Menthol	300.00
$\beta$ -CD/Limonène	250.00

La lecture des constantes d'associations, du tableau précédent, indique une variation dans ces dernières. Ainsi, la plus faible valeur correspond au limonène (250) suivie par le menthol (300), le carvacrol et le myrcène (400) et respectivement par l'ocimène (600) et le  $\beta$ -pinène (800). Les autres substrats présentent une constante d'association supérieure ou égale à 1000, et peuvent être classés comme suit : le camphène et le camphor avec une valeur égale à 1000 suivie par le p-cymène et le thymol, 1500 chacun, l' $\alpha$ -pinène (1600), le linalol (2678), le naphtol (4000) et enfin l'eugénylacétate avec la plus grande valeur de la constante d'association (6250).

Sur la base de ces résultats, le traitement d'une huile essentielle par les molécules-cages, tel que la  $\beta$ -cyclodextrine, pour une éventuelle encapsulation, pourrait présenter une

certaine sélectivité entre les différents substrats de l'huile. Comme par exemple entre le limonène et le linalol, le carvacrol et le thymol qui sont des isomères de position, le  $\beta$ -pinène et l' $\alpha$ -pinène aussi, et surtout entre l'eugénylacétate et les autres substrats.



**Chapitre VI**  
**Caractérisation des**  
**complexes d'inclusion**

## VI. Introduction

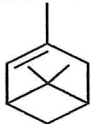
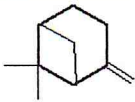
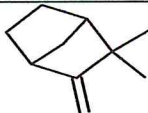
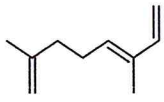
Après avoir calculé la constante de complexation des différents substrats de notre huile, et prouvé la possibilité de leur formation. On essaiera dans ce chapitre de synthétiser les complexes  $\beta$ -CD/substrat et de les caractériser.

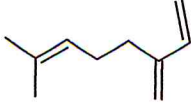
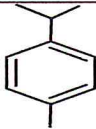
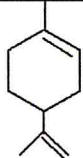
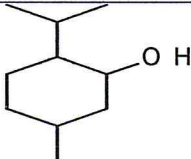

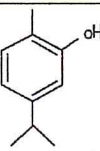
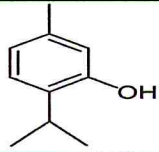
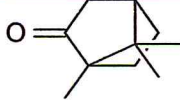
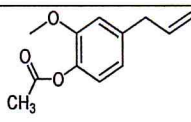

### VI.1 préparation du complexe substrat/ $\beta$ -CD

Dans la littérature, plusieurs méthodes de la préparation des complexes molécules invité/  $\beta$ -CD ont été proposées [58-61]. Selon la méthode qu'on a choisie, et décrite précédemment, les substrats, insolubles au début de la réaction, vont précipiter, sous forme de complexes d'inclusion, à la fin de la réaction (voir la figure n°3 de l'annexe n°4), pour être récupéré, séché et peser. Les rendements obtenus de chaque complexe constituant/ $\beta$ -CD sont donnés dans le tableau n°9 et représentés sur l'histogramme de la figure n°18.

Ce changement d'état physique, donnant un produit sous forme solide, indique clairement que la réaction de complexation a eu lieu. Il reste à déterminer la nature du complexe. Comme nous l'avons décrit antérieurement, le complexe formé sera analysé par spectrométrie IR.

**Tableau -9** : Rendements de la réaction de complexation entre les différents substrats/ $\beta$ CD 1 : 1

Les carbures momoterpinique	étalon	Formule brute	Structure	R%
	$\alpha$ -pinène	$C_{10}H_{16}$		74.16
	$\beta$ -pinène	$C_{10}H_{16}$		47.28
	Camphène	$C_{10}H_{16}$		49.65
	Ocimène	$C_{10}H_{16}$		77.59

	Myrcène	$C_{10}H_{16}$		61.81
	p-cymène	$C_{10}H_{14}$		78.83
	Limonène	$C_{10}H_{16}$		78.94
Les alcools monoterpinique	Menthol	$C_{10}H_{20}O$		20.60
	Linalol	$C_{10}H_{18}O$		82.87
	Carvacrol	$C_{10}H_{14}O$		30.76
	Thymol	$C_{10}H_{14}O$		22.21
Cétone momo-terpénique	Comphor	$C_{10}H_{16}O$		50.27
Phnylpro-pène	Eugénylacétate	$C_{12}H_{14}O_3$		Le complexe est soluble dans l'eau
Aromatique polycyclique hydroxylé	Naphtol	$C_{10}H_9O$		24.26

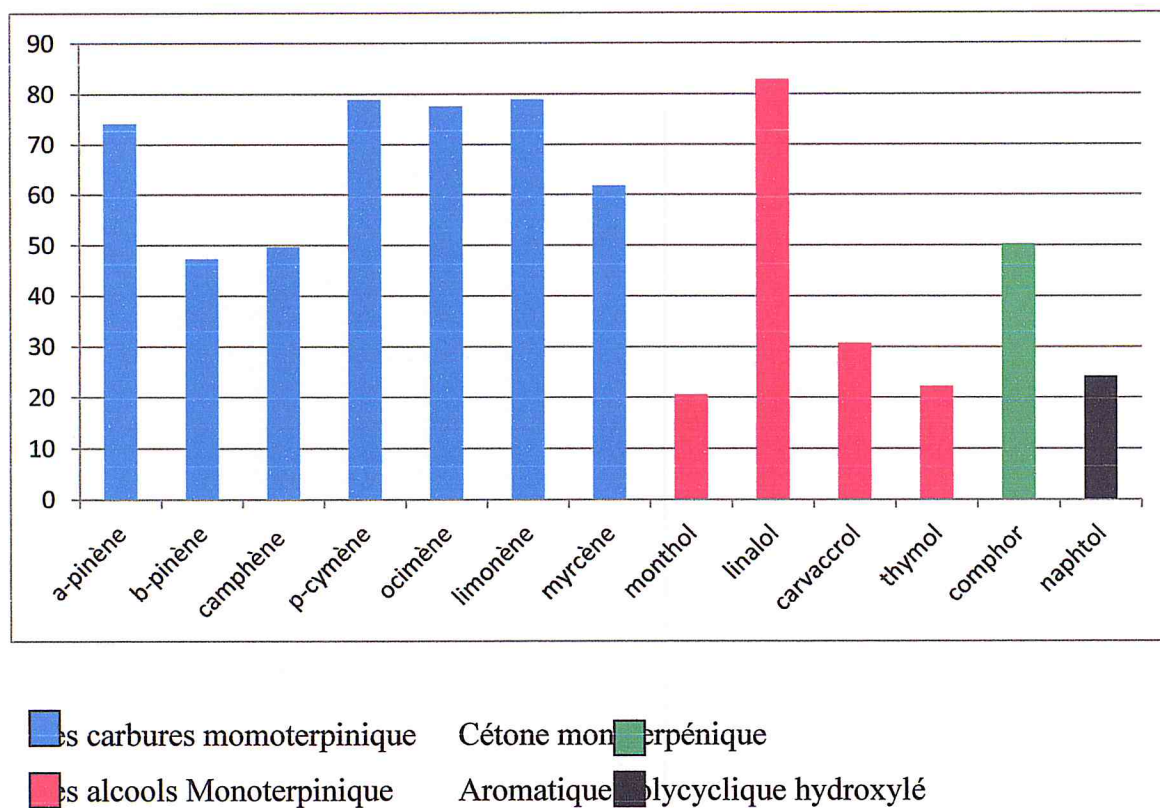


Figure - 18 : Histogramme des rendements de chaque complexe substrat /βCD.

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. Ainsi ces molécules d'eau peuvent être substituées par une molécule invitée moins polaire que les molécules d'eau pour former des complexes d'inclusion du type « hôte-invité ».

Les résultats donnés dans le tableau n°9 et représentés sur l'histogramme de la figure n°18 précédents montrent que les rendements obtenus sont très variés. Cette variation dépend de la structure du composé. Dans la famille des monoterpènes, on remarque que l'α-pinène, isomère de position avec le β-pinène et de squelette avec le camphène, présente un rendement

plus élevé (74.16%) ( $\beta$ -pinène : 47.28% ; camphène : 49.65%). De même pour l'ocimène (77.59%) et Myrcène (61.81%) qui sont des isomères de position. Dans la famille des alcools monoterpénique, qui présentent des rendements allant de 20.60% pour le menthol à 82.87% pour linalol, on remarque que les deux isomères de position thymol et le carvacrol présentent des rendements distincts (30.76% et 22.21%). Ce résultat est en corroboration avec ce qui est déjà décrit par la littérature [62].

D'autre part, on remarque que le complexe obtenu entre la  $\beta$ -CD et l'eugényl d'acétate restesoluble dans l'eau.

### VI.2 Caractérisation du complexe substrat / $\beta$ -CD

La complexation d'une molécule peut influencer sur ses propriétés. Tout d'abord au niveau de sa solubilité, la formation d'un complexe permet de solubiliser certaines molécules invitées [58].

Les changements des propriétés de la molécule complexée vont avoir pour conséquence la modification du comportement de celle-ci lors des différentes études analytique fluorimétrique, diffraction de rayons X, spectroscopie UV-visible, spectroscopie Infrarouge (IR), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD ou DSC), thermo Gravimétrie (TG) [63].

Dans notre travail, nous avons utilisé la spectroscopie vibrationnelle FT-IR pour caractériser nos produits

#### VI.2.1 Spectroscopie vibrationnelle FT-IR

L'emploi de cette technique va nous permettre de prouver la coexistence des deux molécules hôte et invitée dans un seul édifice structural dit complexe d'inclusion [64], et de déterminer les sites qui interviennent dans la formation et la stabilisation des complexes, en comparant les spectres IR des complexes à ceux des composés purs.

## VI.2.1 .1 Spectres IR correspondants aux substrats purs

a- Cas du linalol [ $C_{10}H_{18}O$ ]

La lecture du spectre IR n°19 a permis de remplir le tableau n°10.

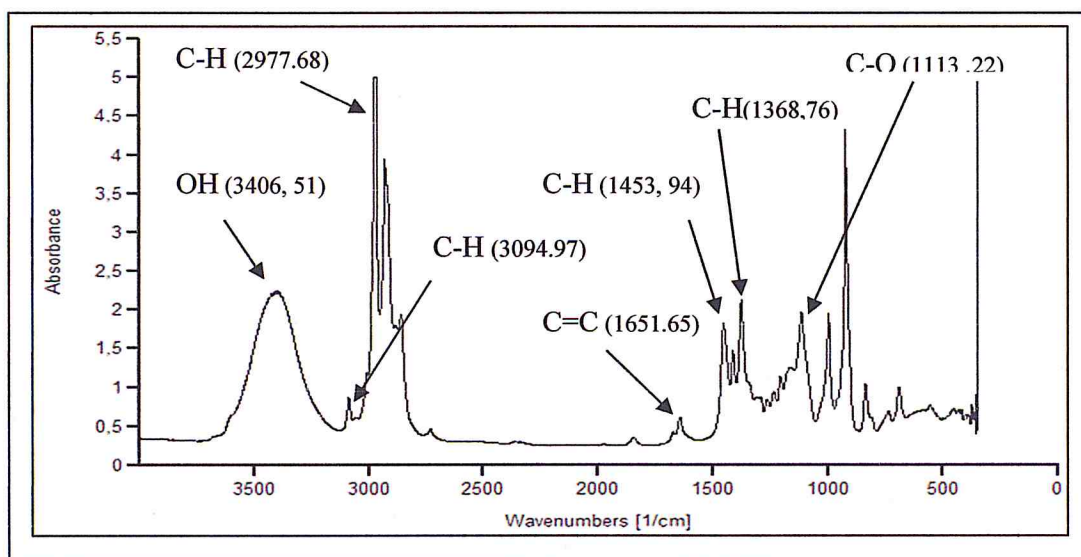


Figure - 19 : spectre Infra-rouge du Linalol pur.

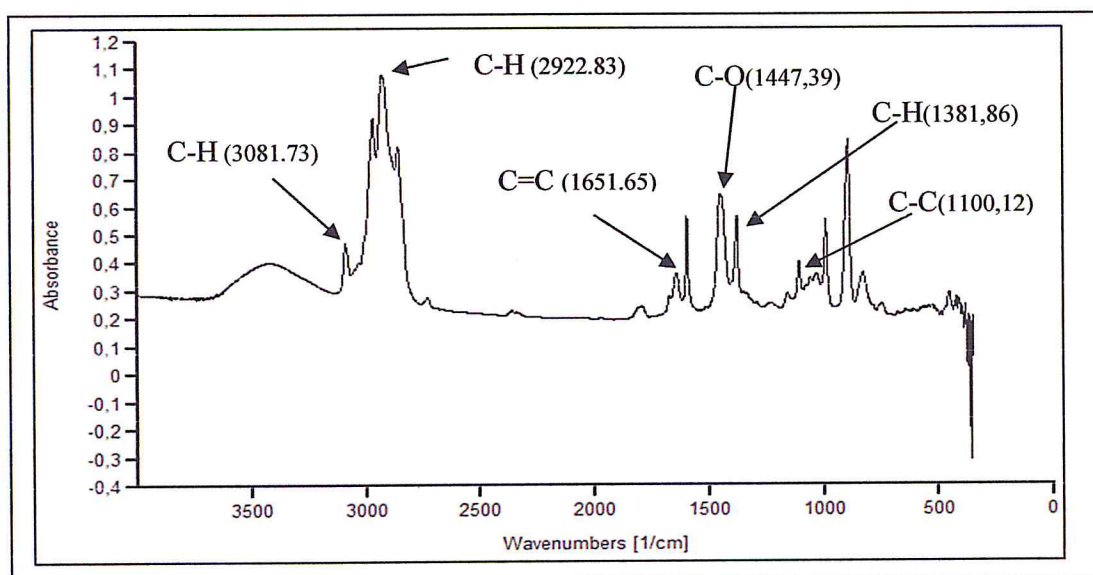
Tableau - 10: Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le linalol.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Intensité réel
O—H lié	élongation	3150—3600	Large
C (trigonale) —H des groupements d'atomes : C=CH <sub>2</sub> et C=CH	élongation	3000—3100	Petite, 1 pic
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> et —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
C=C non conjuguée (alcène)	élongation	1645—1675	Petite
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub>	déformation	1425—1480	Forte

C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Forte, moyen 2 bandes
C—O (alcool secondaire)	élongation	1085—1125	Forte

**b- Cas du myrcène [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>]**

La lecture du spectre IR n°20 a permis de remplir le tableau n° 11.



**Figure - 20 :** Spectre Infra-rouge du Myrcène pur.

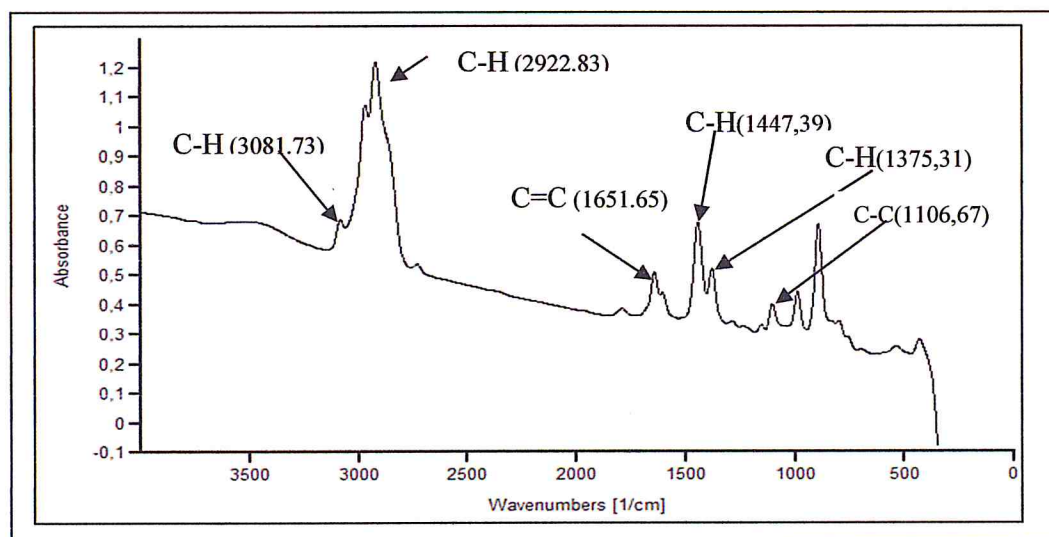
**Tableau - 11 :** Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le myrcène.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
C (trigonale) —H des groupements d'atomes : C=CHet CH=CH <sub>2</sub>	élongation	3000—3100	Petite
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> et —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
C=C non conjuguée	élongation	1645—1675	moyenne
C=C conjuguée	élongation	1600—1650	Petite

C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes -CH <sub>2</sub>	déformation	1425—1480	Forte
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes -CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	moyenne
C—C	élongation	1000—1250	Forte

### *c- Cas de l'ocimène [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>]*

L'ocimène présente une isomérisation de position, de la double liaison 3(C=C), et d'orientation spatiale de la double liaison 1(C=C) avec le myrcène, son spectre IR (voir figure n°21) est presque identique au spectre de ce dernier. Ils présentent les mêmes modes de vibrations pour les mêmes groupements d'atomes sauf que l'environnement direct de quelques liaisons diffère de l'un à l'autre ce qui induit certaines différences dans les nombres d'ondes.



**Figure - 21 :** Spectre Infra-rouge du l'ocimène pur.



*d- Cas de du  $\beta$ -pinène [ $C_{10}H_{16}$ ]*

La lecture du spectre IR n°22 a permis de remplir le tableau N°12.

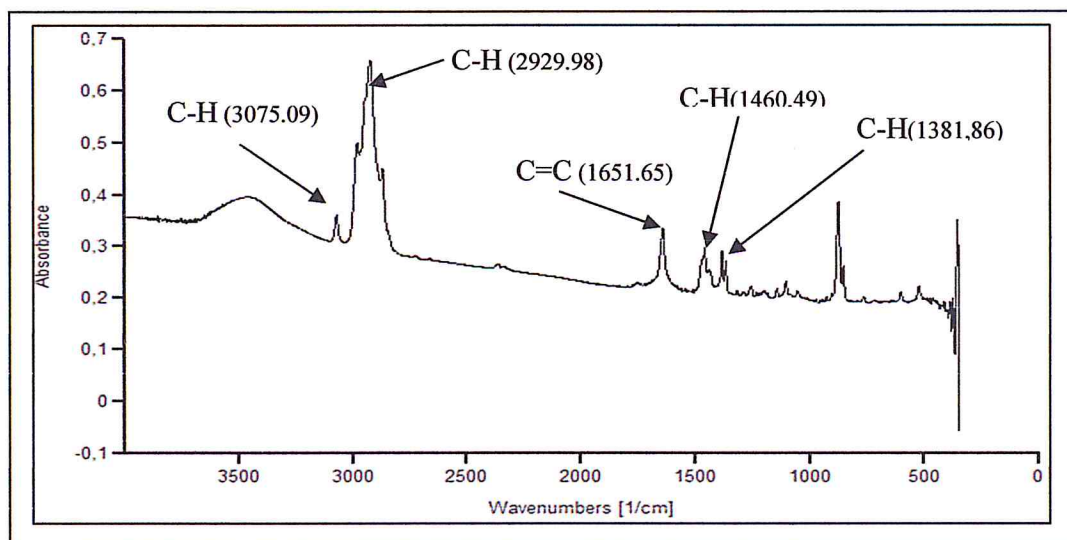


Figure - 22 : Spectre Infra-rouge du  $\beta$ -pinène pur.

Tableau - 12 : Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le  $\beta$ -pinène.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité réel
C (trigonale) —H du groupement d'atome : C=CH <sub>2</sub>	élongation	3000—3100	Petite
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> et —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
C=C non conjuguée	élongation	1645—1675	Moyenne
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub>	déformation	1425—1480	petite
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Petites, 2 pics

e- Cas de l' $\alpha$ -pinène [ $C_{10}H_{16}$ ]

L' $\alpha$ -pinène est un isomère de position du  $\beta$ -pinène, ils présentent les mêmes groupements d'atomes. Leurs spectres IR sont presque identiques, sauf que le  $\beta$ -pinène porte une double liaison exocyclique qui donne lieu aux vibrations C (trigonale) —H d'élongation du groupement d'atome C=CH<sub>2</sub> alors que l' $\alpha$ -pinène présente une double liaison endothermique (voir la figure n°23) mettant en jeu la vibration C (trigonale) —H d'élongation du groupement d'atome C=CH.

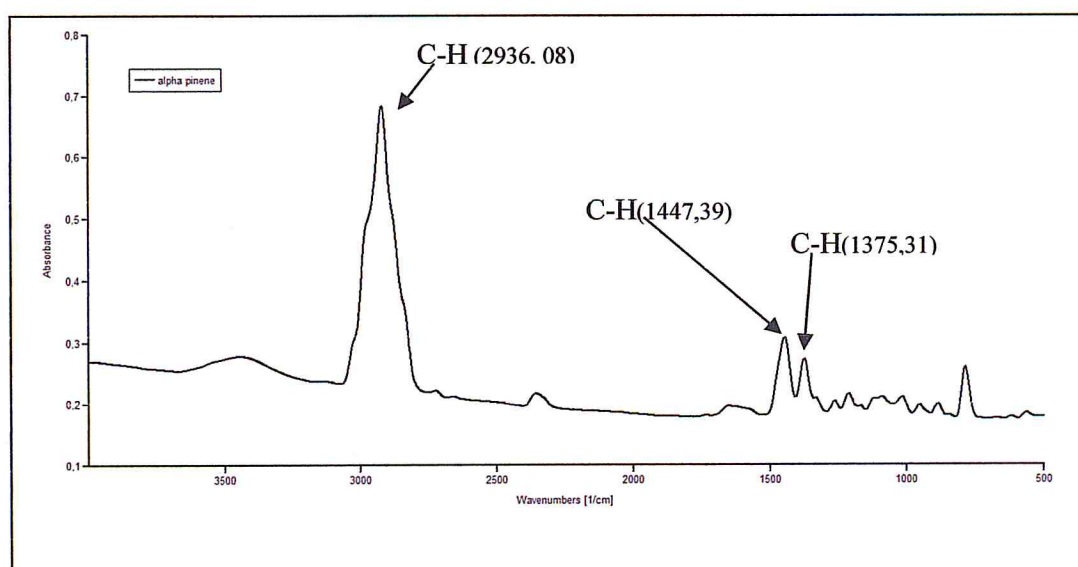


Figure - 23 : Spectre Infra-rouge du  $\alpha$ -pinène pur.

*f- Cas du Camphène [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>]*

De même, le spectre IR du Camphène (voir la figure n°24) présente une plus grande similitude avec celui du  $\beta$ -pinène (il porte une double liaison exocyclique), mais les deux substituants alkyles à savoir les deux (-CH<sub>3</sub>) sont portés dans ce cas sur le carbone 3C du bicyclic et non pas sur le carbone 6C du  $\beta$ -pinène.

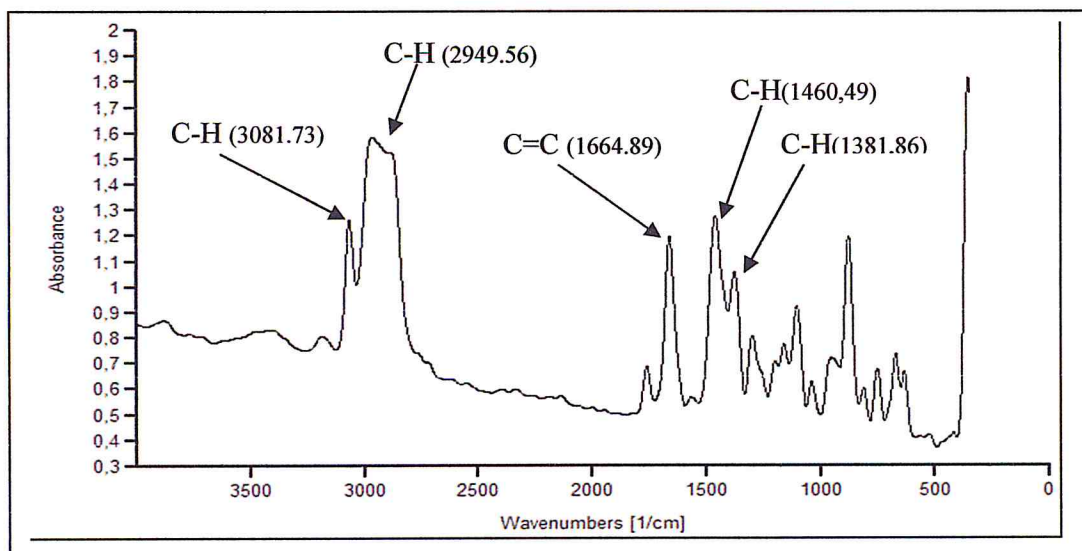


Figure - 24 : Spectre Infrarouge du Camphène pur.

*g- Cas du Limonène [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>]*

Comme le montre la figure n°25 le spectre IR du Limonène, monocyclique, présente une certaine analogie avec le spectre IR de l' $\alpha$ -pinène, bicyclique. Ceci, est dû, probablement, à ce que les doubles liaisons du limonène ne soient pas conjuguées.

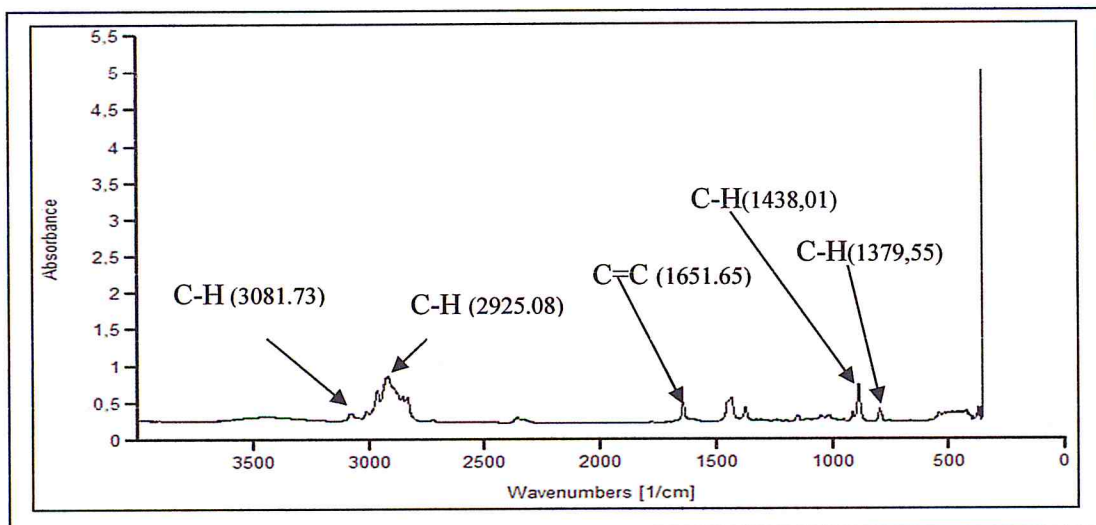


Figure - 25 : Spectre Infra-rouge du Limonène pur.

*h- Cas du Menthol [C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O]*

La lecture du spectre IR n°26 a permis de remplir le tableau n°13.

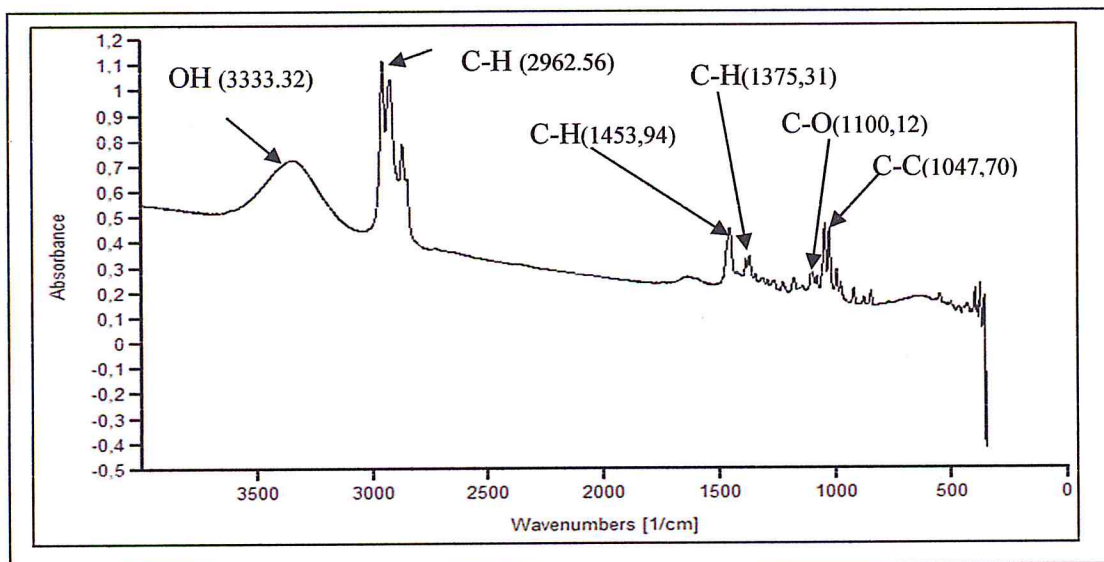


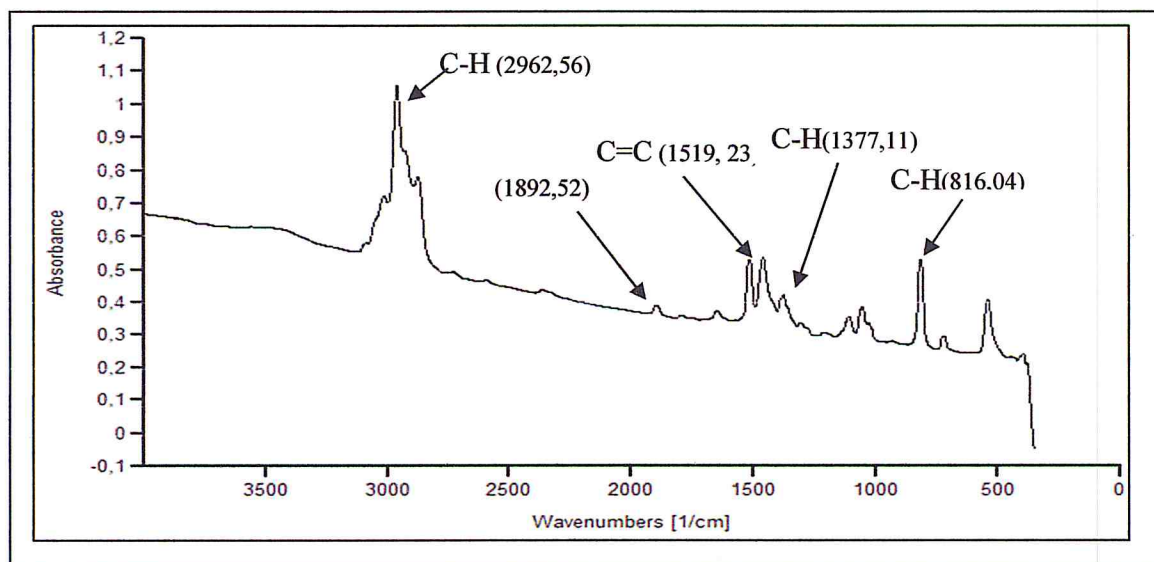
Figure - 26 : spectre Infra-rouge du Menthol pur.

**Tableau- 13:**Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Menthol.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
O—H lié	élongation	3150—3600	Large
C (tétraédrique)—H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> et —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
C (tétraédrique)—H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub>	déformation	1425—1480	Moyenne
C (tétraédrique)—H des groupements d'atomes —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Moyennes, 2 pics
C—O (alcool secondaire cyclique)	élongation	1085—1125	Moyenne
C—C	élongation	1000-1250	Moyenne

*i- Cas du p-cymène [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>]*

La lecture du spectre IR n°27a permis de remplir le tableau n°14.



**Figure - 27 :** Spectre Infra-rouge du p-cymène pur.

Tableau - 14 : Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le p-cymène.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
C (trigonale) —H Aromatique	élongation	3000—3100	Petite, 2 pics
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH, —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
Les harmoniques		1700—2000	Petites, multiple
C=C aromatique	élongation	1450—1600	Variable, multiple
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Moyennes, 2 bandes
C (trigonale) —H aromatique p-disubstitué.	déformation	800—860	Forte

### j- Cas du Carvacrol [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O]

La lecture du spectre IR n°28a permis de remplir le tableau n°15.

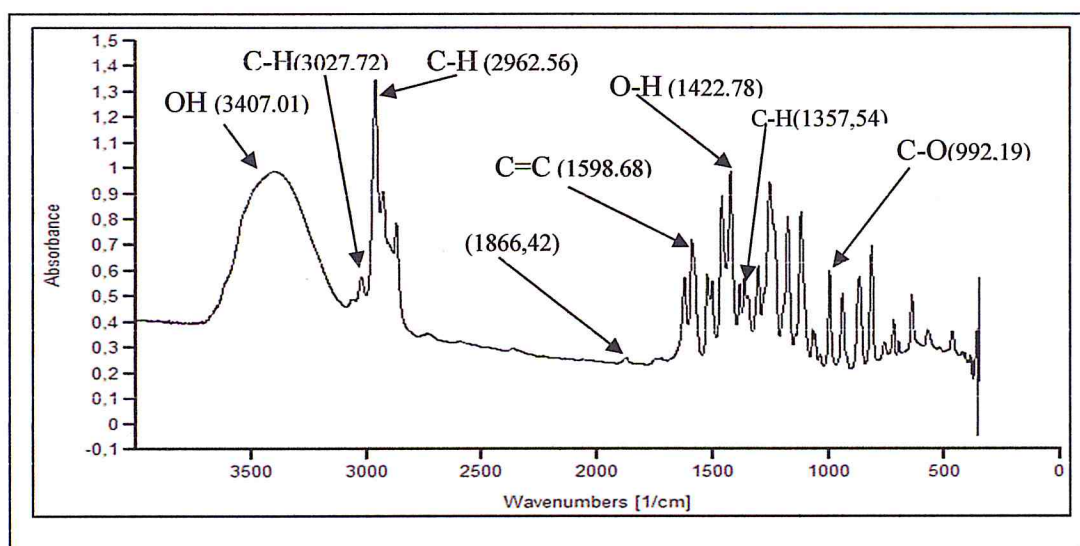


Figure - 28 : Spectre Infra-rouge du Carvacrol pur.

Tableau - 15 : Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Carvacrol.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
O—H lié	élongation	3150—3600	Large
C (trigonale) —H Aromatique	élongation	3000—3100	Petite, 2 pics
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH, —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
Les harmoniques		1700—2000	Petites, multiple
C=C aromatique	élongation	1450—1600	Variable, multiple
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Moyennes, 2 bandes
O—H phénol	déformation dans le plan	1330—1430	Moyenne
C—O phénol	élongation	970—1250	forte

### k- Cas du Thymol [C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O]

Le thymol est un isomère de position du carvacrol. Ces derniers présentent des spectres IR semblables à quelques différences près, voir la figure n°29.

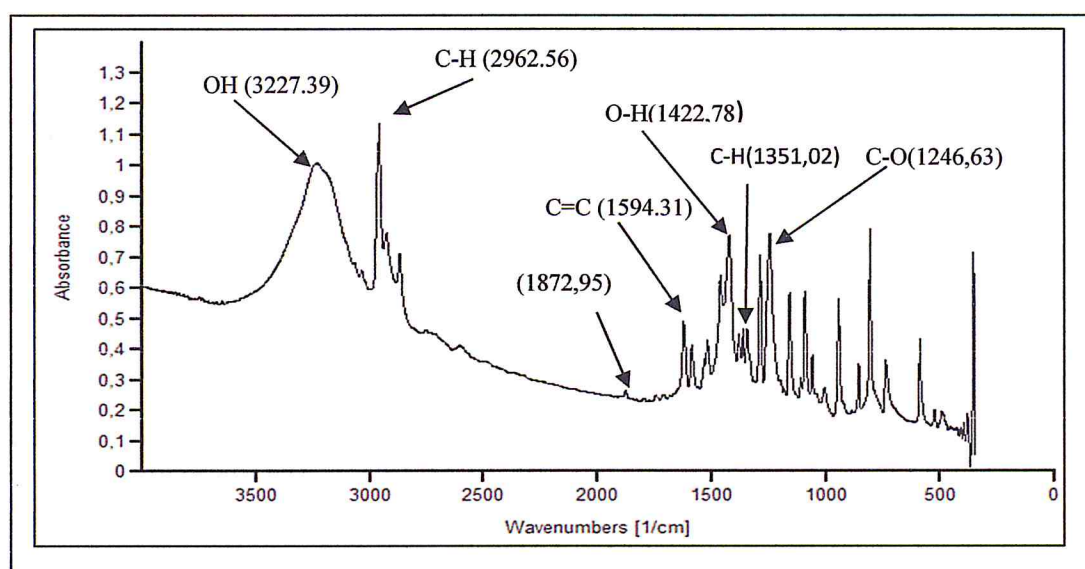
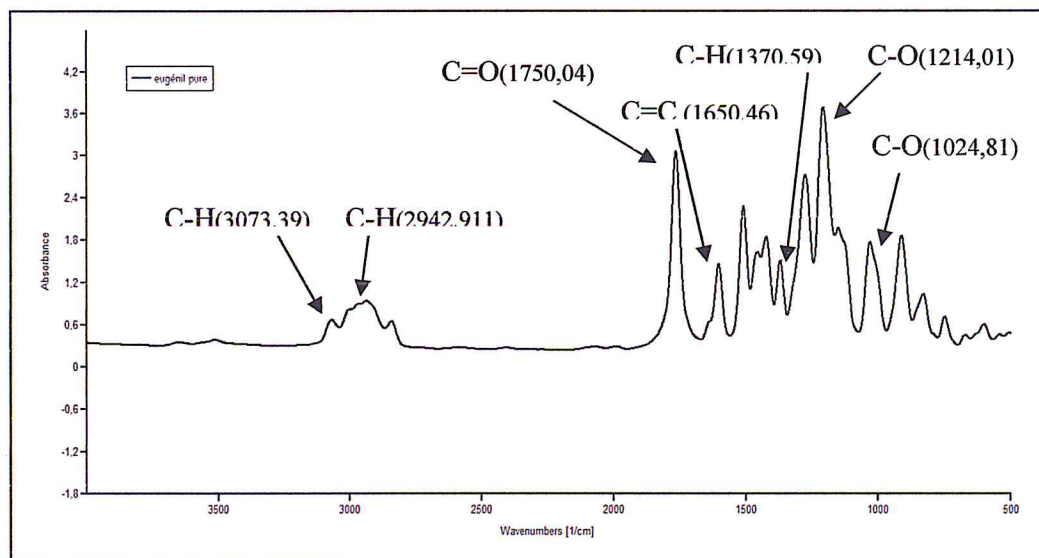


Figure - 29 : Spectre Infra-rouge du Thymol pur.

*l- Cas de l'Eugénylacétate [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>]*

La lecture du spectre IR n°30a permis de remplir le tableau n° 16.



**Figure - 30 :** Spectre Infra-rouge du l'Eugényl acétate pur.

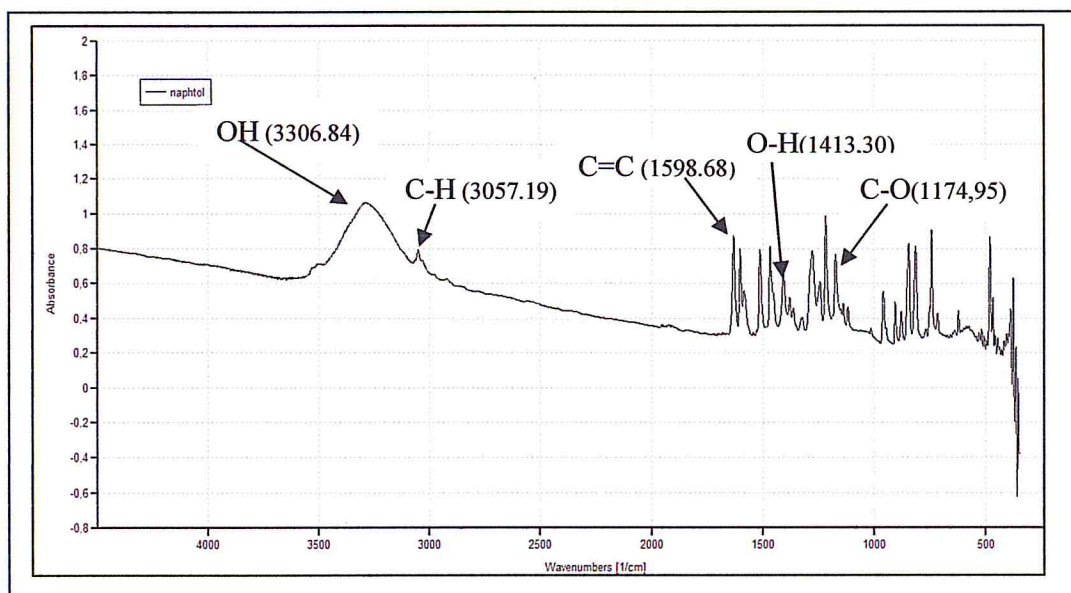
**Tableau - 16 :**Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le l'Eugényl acétate.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
C (trigonale) —H Aromatique	élongation	3000—3100	Petite, 2 pics
C (trigonale) —H du groupement HC=CH <sub>2</sub>	élongation	3000—3100	Petite
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> , —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
C=O ester	élongation	1730—1750	Forte
C=C (alcène)	élongation	1645-1675	forte
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> , —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Moyennes, 2 bandes
C—O ester	élongation	1050—1300	Intense
C—O éther	élongation	1020—1150	Forte



*m-Cas du Naphtol* [ $C_{10}H_9O$ ]

La lecture du spectre IR n°31 a permis de remplir le tableau n°17.



**Figure - 31** : Spectre Infra-rouge du Naphtol pur.

**Tableau - 17** :Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le du Naphtol.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
O—H lié	élongation	3200—3400	Large
C (trigonale) —H Aromatique	élongation	3000—3100	Petite, 1pics
Les harmoniques		1700—2000	Petites, multiple
C=C aromatique	élongation	1450—1600	Variable, multiple
O—H phénol	déformation dans le plan	1330—1430	Moyenne
C—O phénol	élongation	970—1250	Moyenne

*n- Cas du Camphor [C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O]*

La lecture du spectre IR n° 32a permis de remplir le tableau n°18.

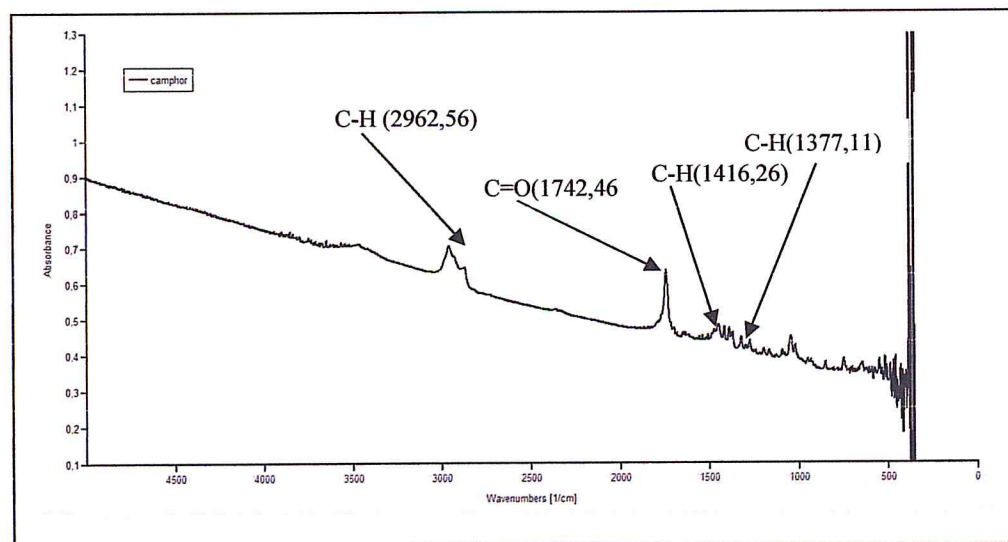


Figure - 32 : Spectre Infra-rouge du Camphor pur.

Tableau -18 :Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans le Camphor.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité réel
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub> et —CH <sub>3</sub>	élongation	2800—3000	Forte, multiple
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub>	déformation	1425—1480	Moyenne
C (tétraédrique) —H des groupements d'atomes —CH <sub>3</sub>	déformation	1365—1395	Moyennes, 2 pics
C=O cétone	élongation	1650—1750	Forte

VI.2.1.2 Spectre IR de la  $\beta$ -CD pur

La lecture du spectre IR n°33a permis de remplir le tableau n°19.

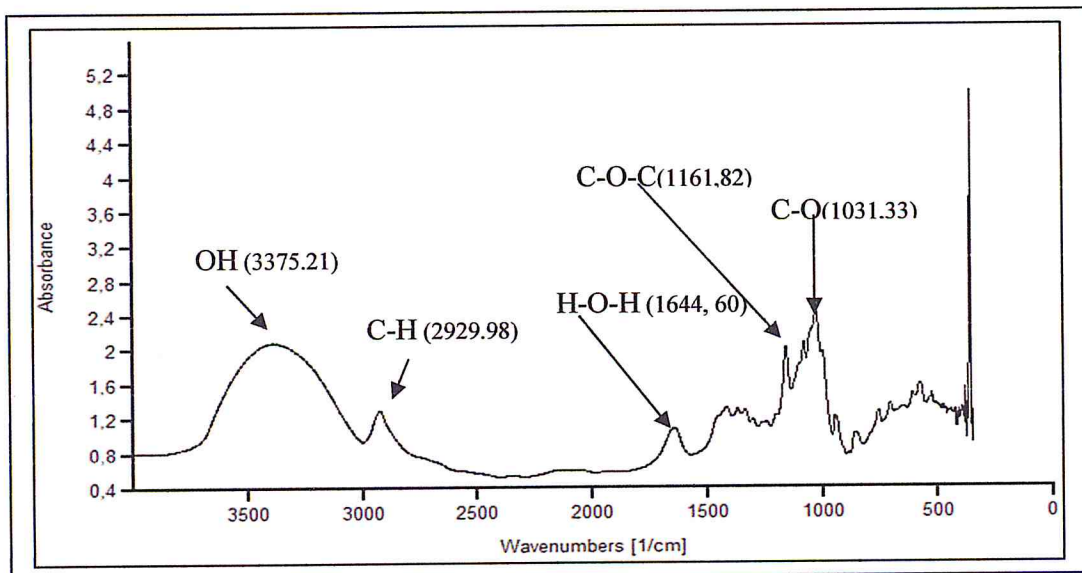


Figure - 33 : Spectre Infra-rouge de la  $\beta$ -CD pur.

Tableau - 19 : Bandes d'absorption en IR des différentes fréquences de vibration dans la  $\beta$ -CD.

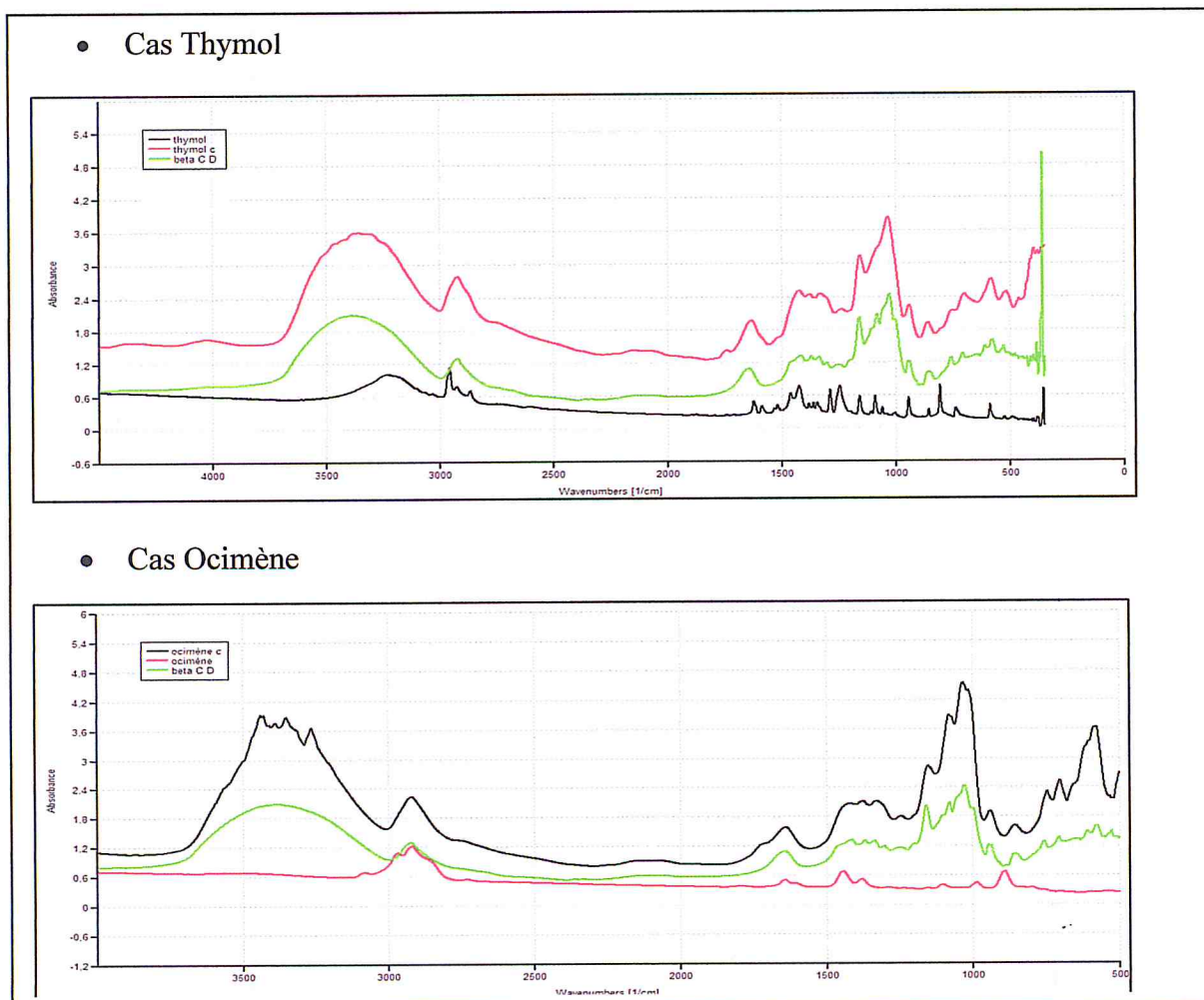
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité réel
O—H lié	élongation	3200—3400	Large
C (tétraédrique)—H des groupements d'atomes —CH <sub>2</sub>	élongation	2800—3000	Forte
H—O--H liaison hydrogène	flexion	1600—1700	Moyenne
C—O éther	élongation	1020—1150	Forte
C—O—C	élongation	1000-1300	Forte

La lecture des spectres IR, décrits par la figure n°34 et correspondant chacun à la superposition du :

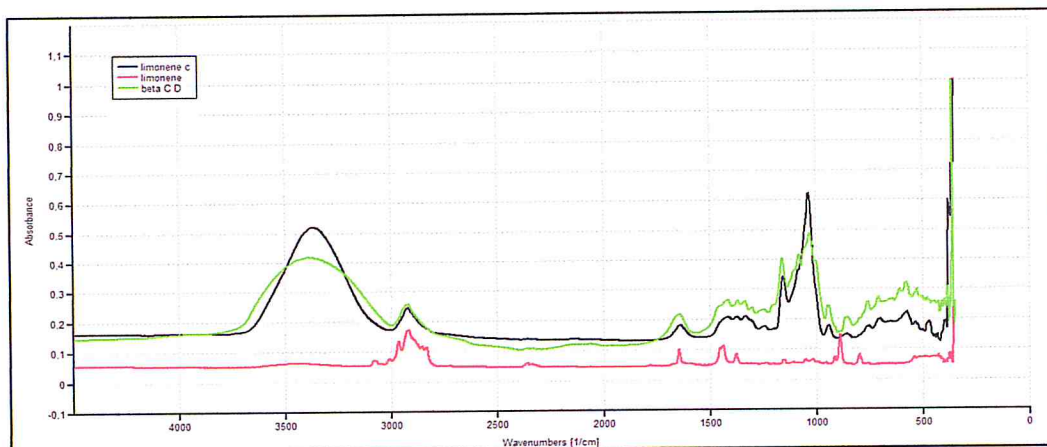
- Spectre du complexe d'inclusion substrat/ $\beta$ -CD 1 :1.
- Spectre du substrat pur
- Spectre de la  $\beta$ -CD

Indique clairement l'effet écran des bandes d'absorption caractéristique de la  $\beta$ -CD sur les bandes d'absorption des différentes vibrations d'élongation et de déformation des groupements d'atomes des différents substrats à l'état pur.

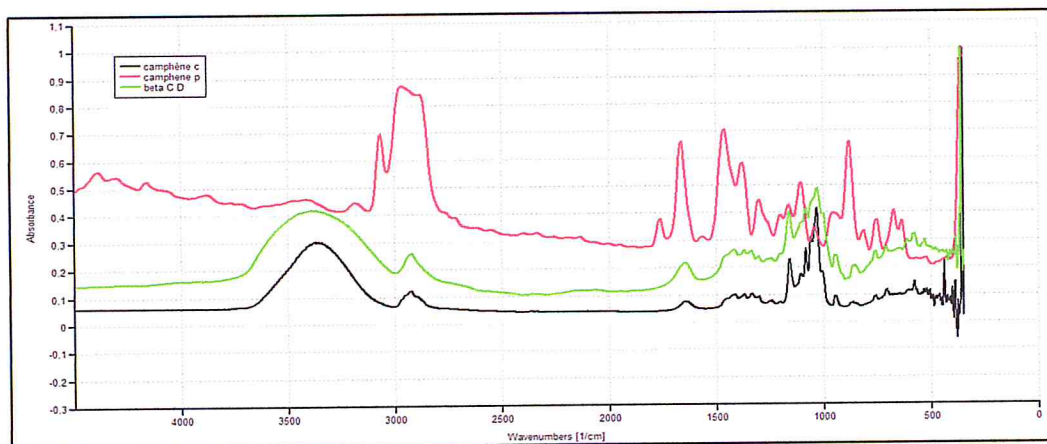
On note que le spectre IR du complexe Eugénylacétate/ $\beta$ -CD n'a pu être établi car, ce dernier est soluble dans l'eau, ce qui nécessitera une étape de lyophilisation de la solution pour dégager l'eau à froid et récupérer le complexe sous forme de précipité sans le dégrader.



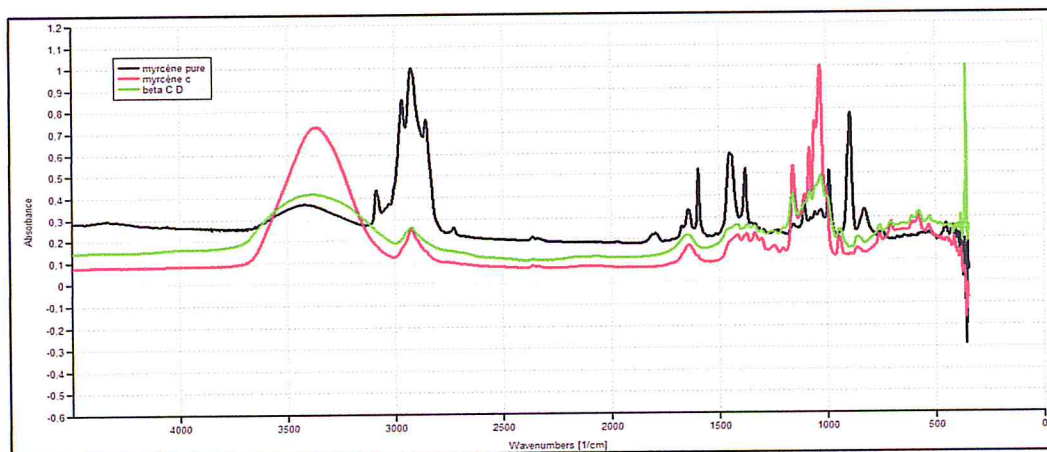
● Cas limonène



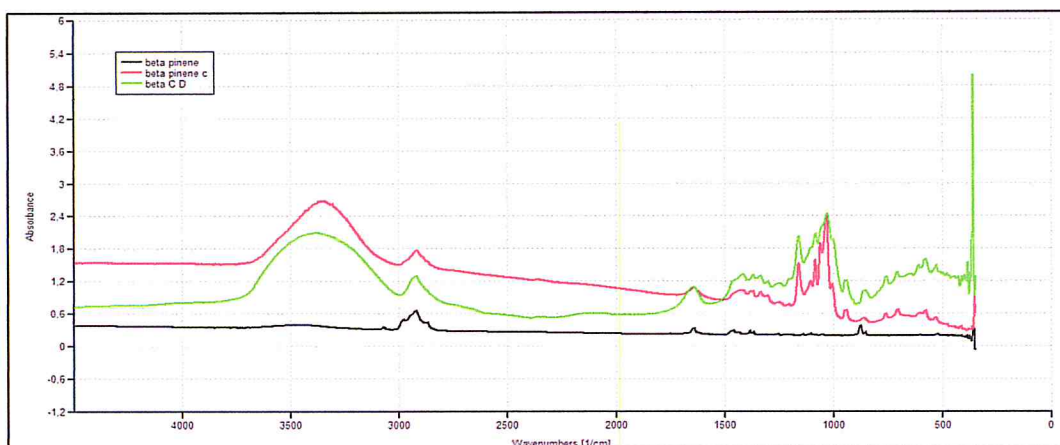
● Cas Camphène



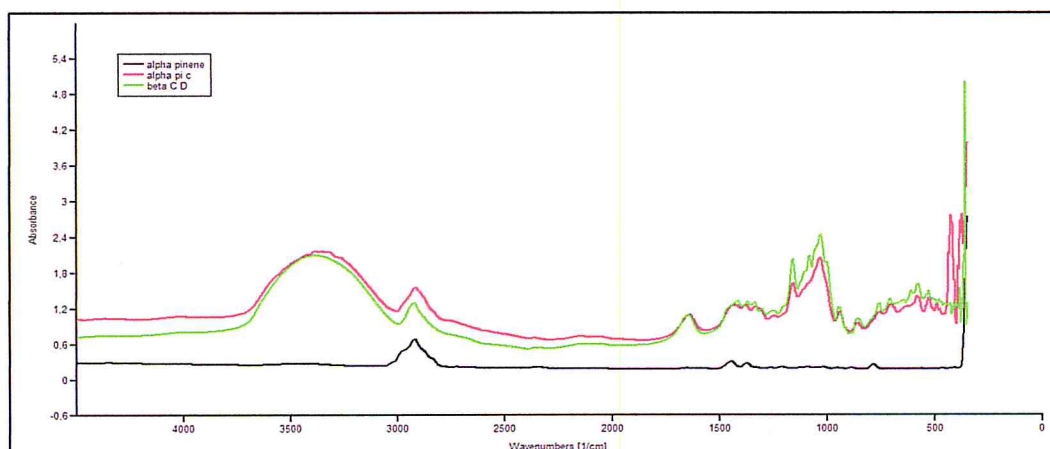
● Cas Myrcène



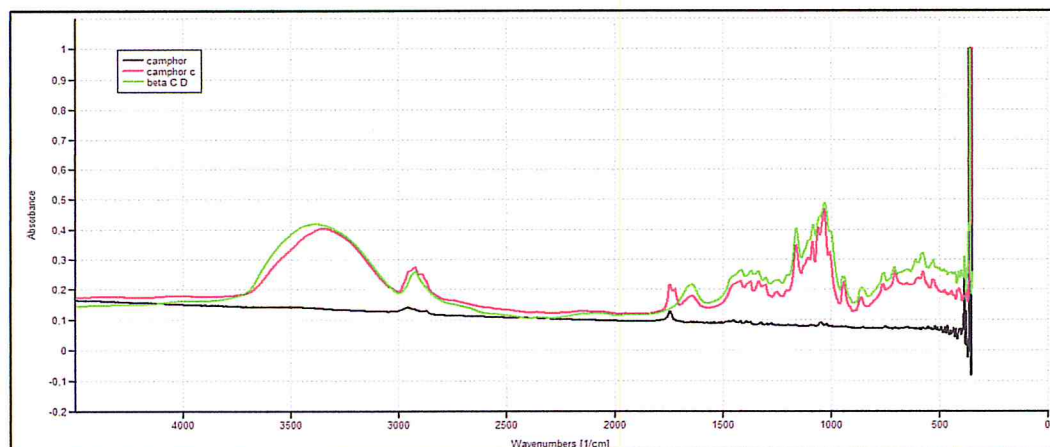
• Cas  $\beta$ -pinène



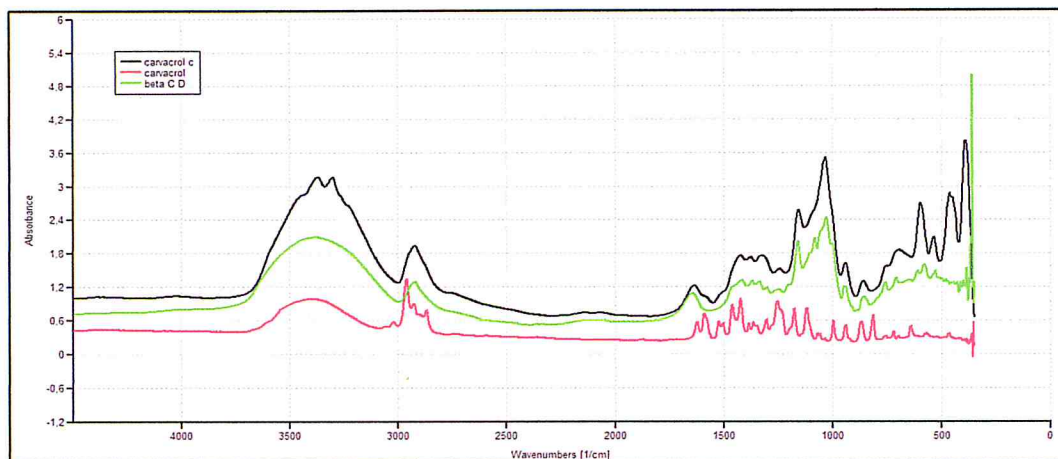
• Cas  $\alpha$ -pinène



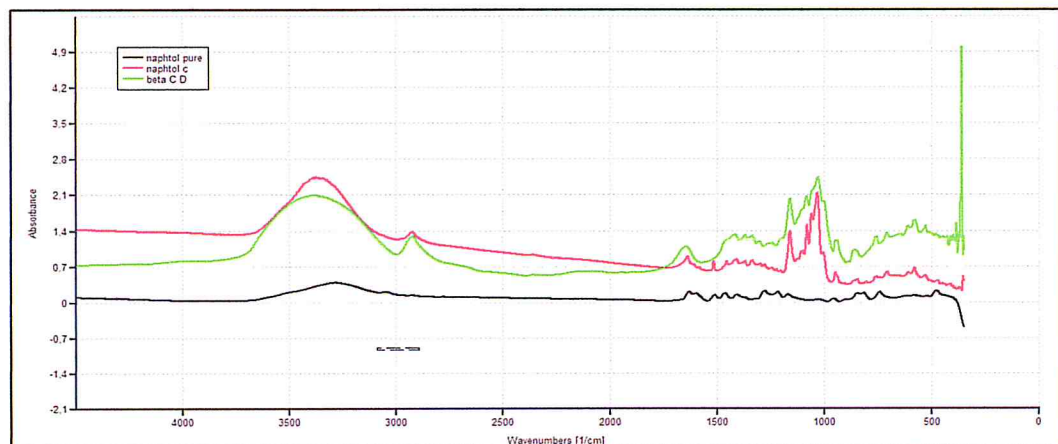
• Cas camphor



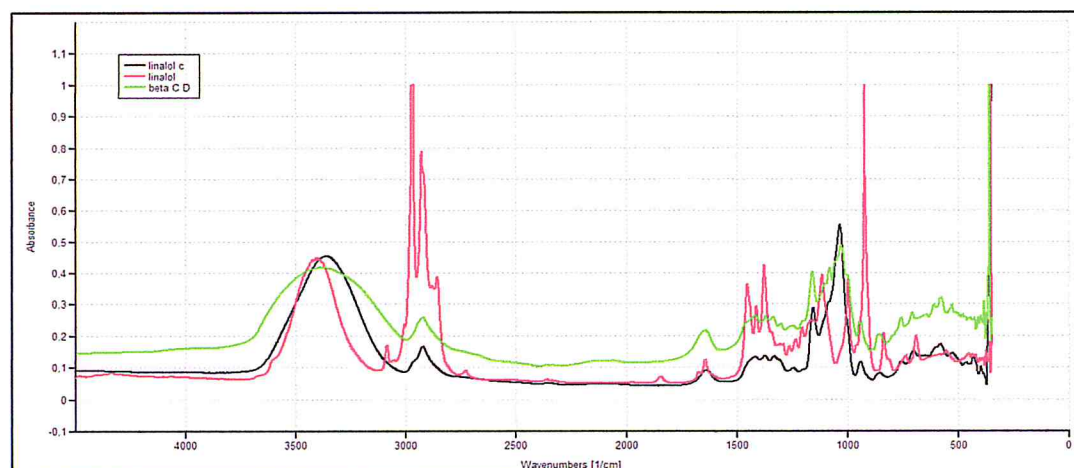
• Cas Carvacrol

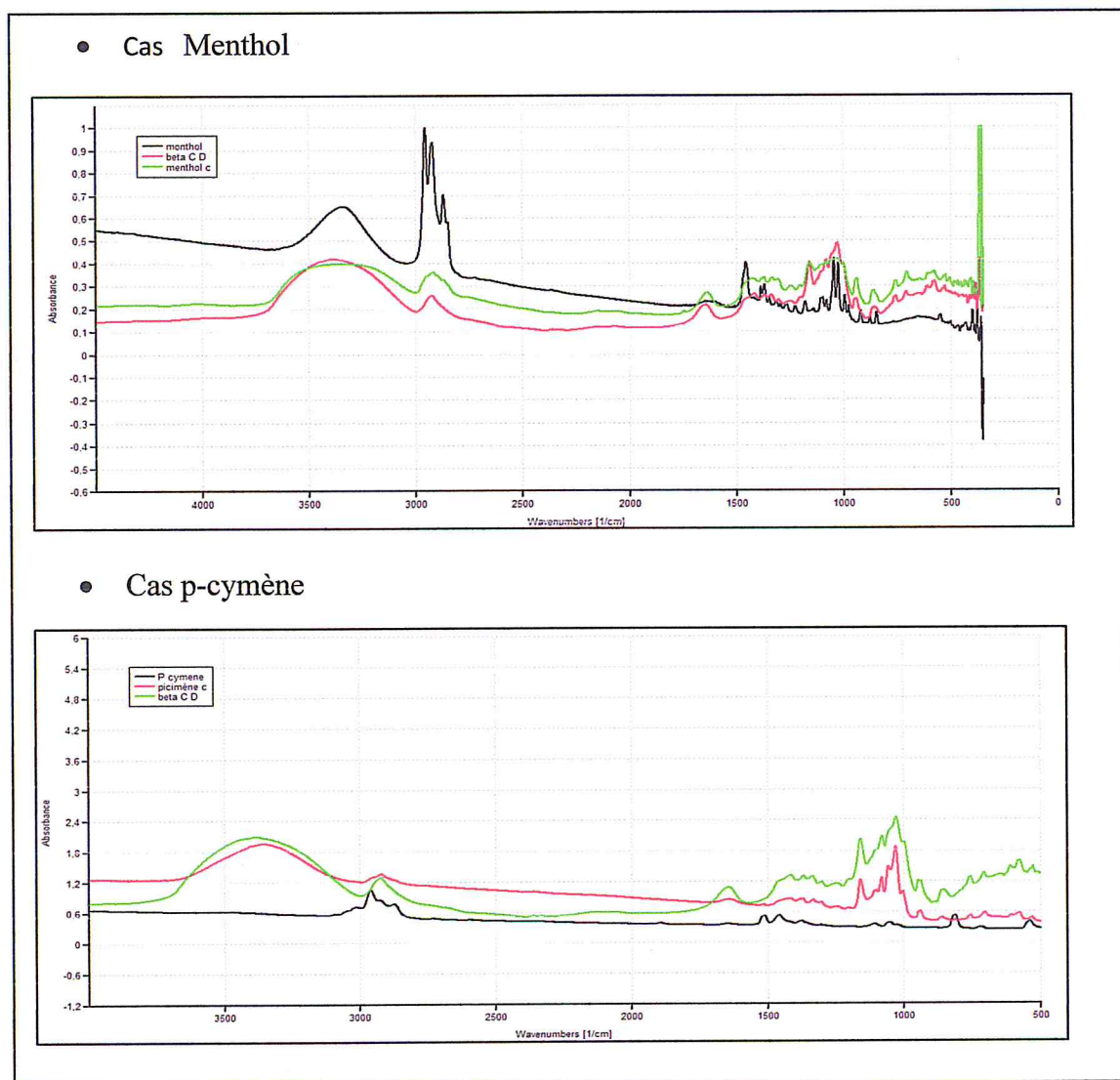


• Cas Naphtol



• Cas Linalol





**Figure - 34 :** La superposition pour chaque substrat des spectres IR correspondant à substrat pur, complexe substrat/ $\beta$ CD 1 : 1 de  $\beta$ -CD,  $\beta$ -CD/composé, composé pur.



Prenons par exemple, les bandes de vibrations des insaturations conjuguées et non conjuguées dans le cas du linalol, limonène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, camphène, myrcène, carvacrol, thymol, ocimène, p-cymène et le naphthol, ces dernières disparaissent en faveur d'un élargissement de la bande large des O—H liés. Ceci, ne peut être expliqué que par une inclusion de la molécule du substrat à l'intérieur de la cavité de la  $\beta$ -CD, comme il a été déjà décrit dans les travaux de Galvao. J. G. et col [60], lors de l'étude des complexes d'inclusion entre l'huile essentielle du *Citrus sinensis* L. (96,3% limonène, 2,11% mircène, 0,66%  $\alpha$ -pinène) et la  $\beta$ -CD.

D'autre part, nous mettant l'accent sur le cas du camphor qui, en plus de l'effet écran décrit précédemment, nous remarquons sur le spectre IR du complexe camphor/ $\beta$ -CD 1 :1, la présence simultanée de la bande d'absorption de la vibration d'élongation du groupement C=O du camphore ( $1738\text{ cm}^{-1}$ ) et la vibration de flexion du groupement H—O--H ( $1641\text{ cm}^{-1}$ ). Nous pouvons alors proposer une structure du complexe camphor/ $\beta$ -CD 1 :1 où la fonction cétone de la molécule invitée se trouve à l'extérieur de la cavité de la molécule hôte. Voir la figure ci-dessous :

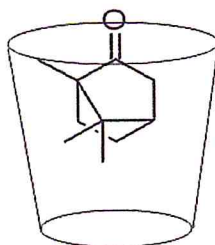


Figure - 35 : structure camphor/ $\beta$ -CD.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux trouvés par Wenzhao Li et col [57]. la caractérisation du complexe benzyl isothiocyanate /  $\beta$ -CD par spectrométrie IR leur a permis de montrer que la vibration du groupement N=C=S du substrat complexé existé toujours, ceci ne pouvait être dû qu'à la présence de ce dernier à l'extérieur de la cavité de la  $\beta$ -CD alors que le noyau benzénique a été encapsulé à l'intérieur.

**Chapitre VII**  
**Chromatographie en phase**  
**gazeuse**

Nous allons, dans cette partie de notre travail, donner l'essentiel des résultats de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, réalisés sur les échantillons suivant :

### *1- Echantillons I.*

Ces des solutions de 910 $\mu$ l d'heptane aditionée de 10 $\mu$ l de substrat pur à l'état liquide, ou bien des solutions de 1ml d'heptane contenant 2mg du substrat pur à l'état solide.

### *2- Echantillon II.*

Il représente une solution de 1ml d'heptane contenant 2mg du précipité qui représente le mélange des complexes substrat/ $\beta$ -CD, obtenu par le traitement de l'HC avec la  $\beta$ -CD.

### *3- Echantillon III.*

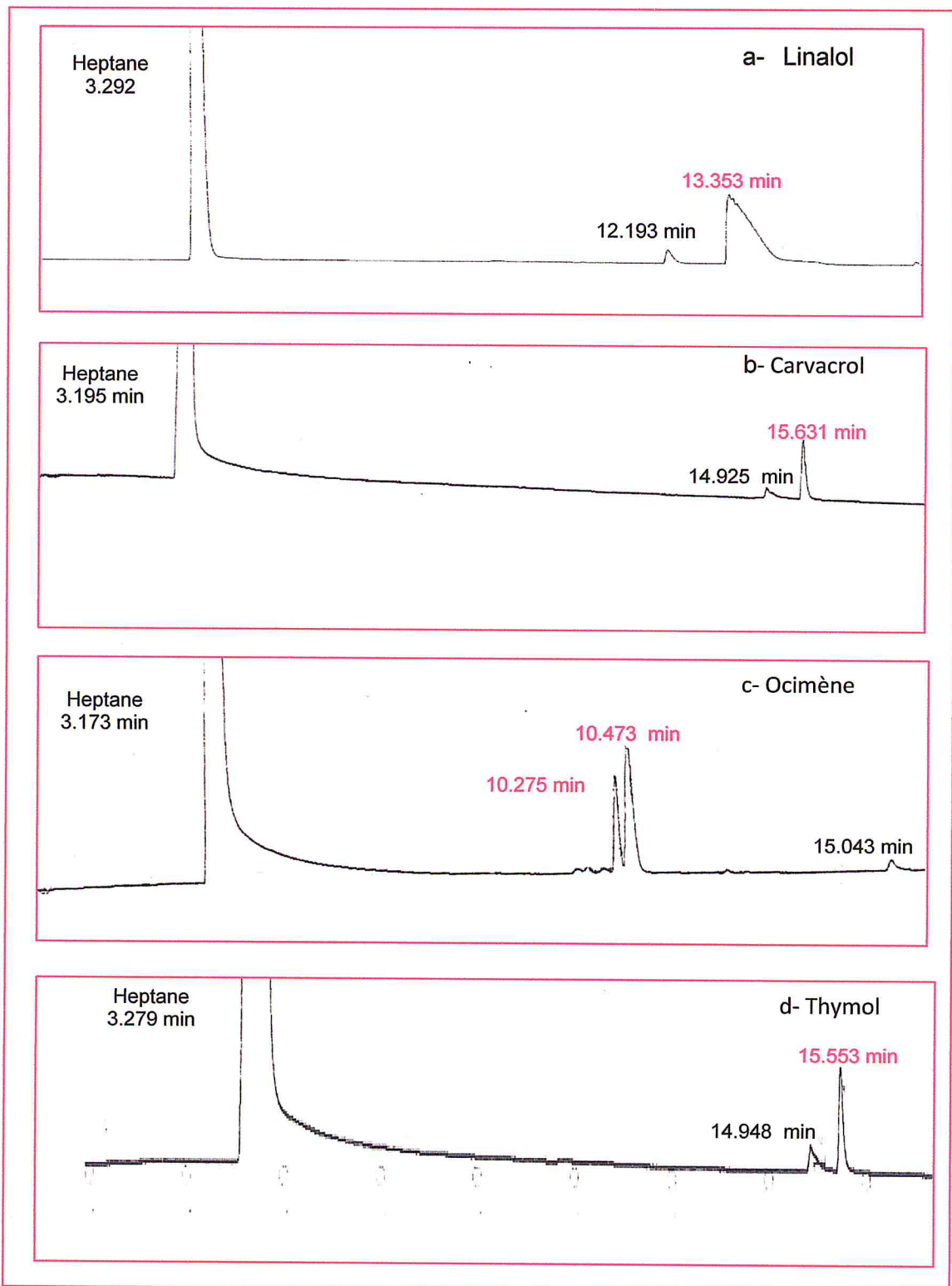
Cette échantillon est préparé en additionnant 10 $\mu$ l de l'HC à 990 $\mu$ l d'heptane.

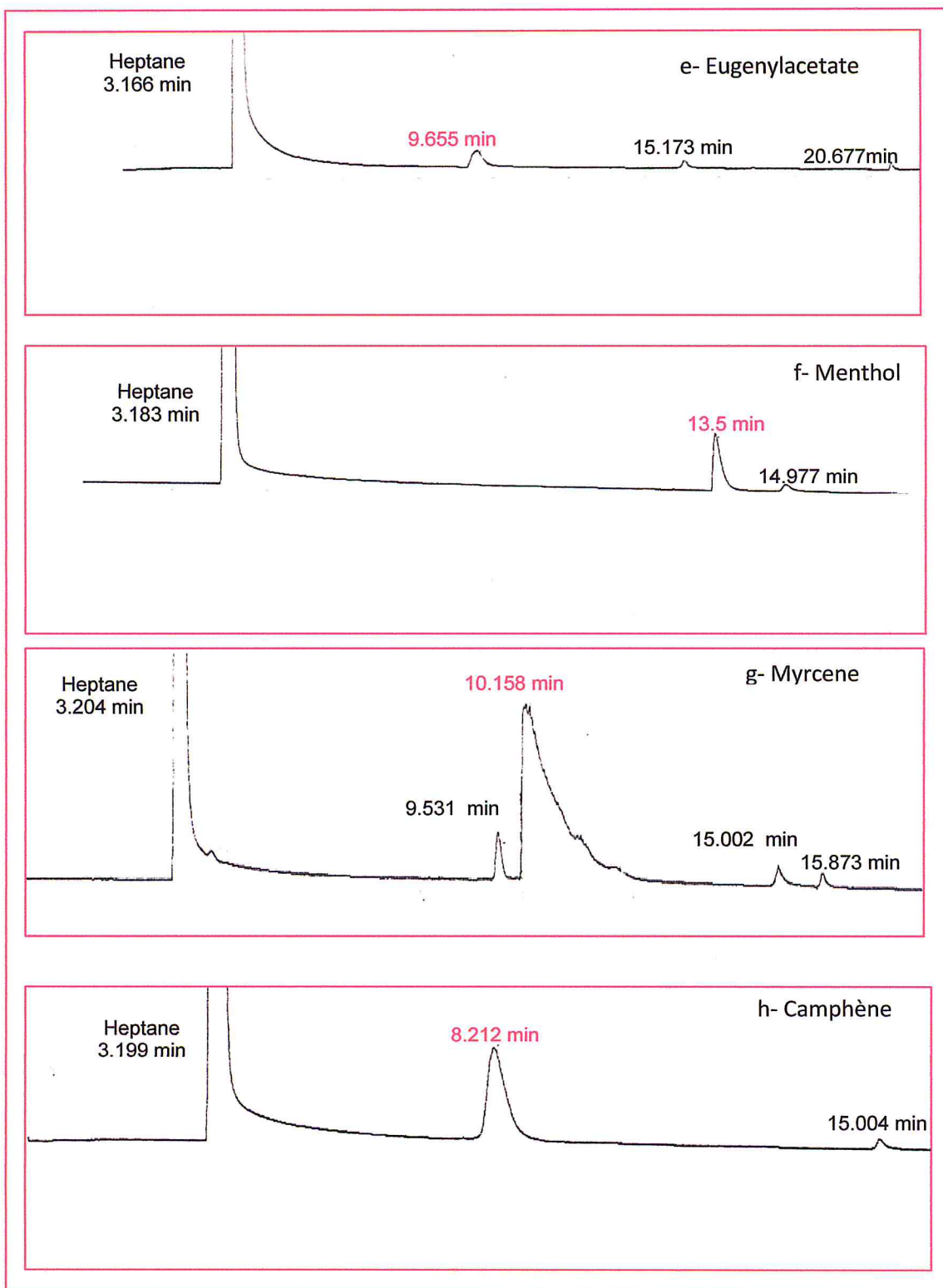
#### **VII.1 Analyse GC des substrats purs :**

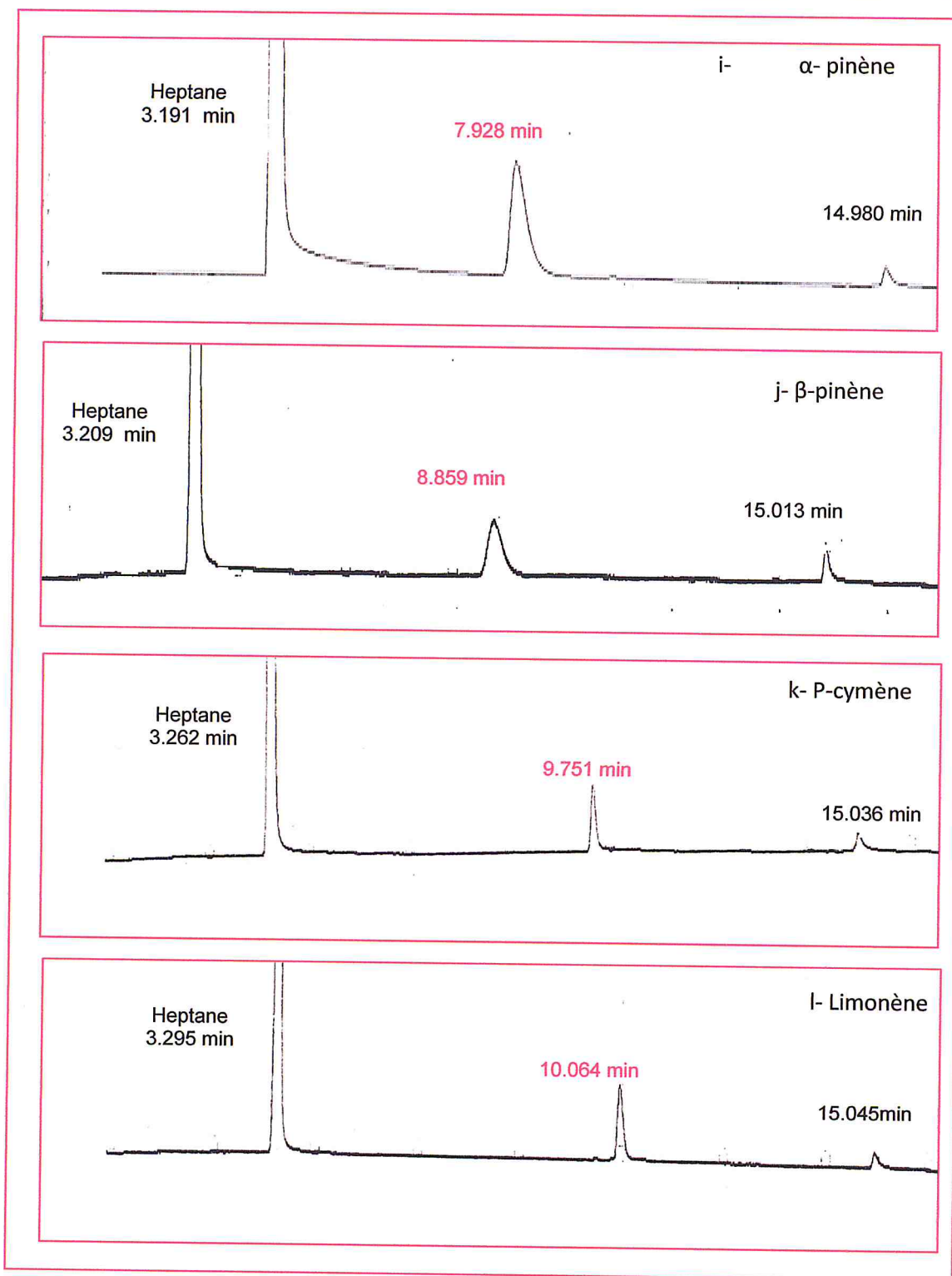
Nous avons, après quelques essais d'analyse, choisie les conditions chromatographiques suivantes :

- Injection de 0,5 $\mu$ l en mode Splitless pendant 30 sec.
- Température de l'injection : 250°C
- Colonne capillaire apolaire SE30 (25m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu$ m)
- Programmation de température : Détecteur : 280c°, (60c°) pendant 2min-(245c°) pendant 4min
- Débit du gaz vecteur : azote (8ml / min) avec une pression de 40 MP

L'ensemble des chromatogrammes obtenus sont donnés dans la figure n°36 ci-dessous. Nous avons indiqué, sur ces derniers, le temps de rétention du substrat pur.







**Figure-36-** : chromatogrames GC des solutions de substrats dans l'heptane-Linalol, bcarvacrol, c-ocimène, d- thymol, e- eugényl acétate, f- menthol, g- myrcène, h- camphène, i- $\alpha$ -pinène, j- $\beta$ -pinène, k- p-cymène, l- limonène, m- comphor.

## Chapitre VII : Analyse chromatographique en phase gazeuse

Nous avons remarqué que le chromatogramme de l'ocimène présentait deux pics voisins à  $t_{R1} = 10.275$  min et  $t_{R2} = 10.473$  min et presque de même intensité. Nous supposons que ce dernier se trouve en solution sous la forme de deux isomères .

Le tableau n°20 regroupe les différents substrats avec leurs temps de rétention classés par ordre d'élution, ainsi que, les temps de rétention de ces derniers selon les tables bibliographiques d'Adams.

**Tableau-20- :** classement et temps de rétention des substrats de notre huile selon les conditions de l'analyse GC et des conditions d'Adams.

Classement selon L'analyse GC	$t_R$ expérimentale	$t_R$ selon Adams	Classement selon Adams
$\alpha$ -pinène	7.928	5.86	$\alpha$ -pinène
Camphène	8.212	6.26	Camphène
$\beta$ -pinène	8.859	7.04	$\beta$ -pinène
<i>Eugénylacétate</i>	9.655	7.43	Myrcène
p-cymène	9.751	8.53	P-cymène
Limonène	10.064	8.69	Limonène
Myrcène	10.158	--	--
Ocimène-A //Ocimène-B	10.275 // 10.473	9.42	Ocimène
Linalol	13.353	11.32	Linalol
<i>Menthol</i>	13.5	13.28	Camphor
<i>Comphor</i>	14.197	14.39	Menthol
Thymol	15.553	19.71	Thymol
Carvacrol	15.631	20.14	Carvacrol
--	--	29.70	Eugénylacétate
Naphtol	Spectre non exploitable à cause d'une coupure d'électricité		

## **Chapitre VII : Analyse chromatographique en phase gazeuse**

---

La lecture des données du tableau ci-dessus montre que l'analyse GC est conforme aux données des conditions d'Adams pour la majorité des substrats sauf pour l'eugényl acétate et le menthol qui ont remplacé dans le classement d'Adams le Myrcène et le camphor respectivement.

Ainsi, l'analyse des échantillons I montre qu'il faut reprendre l'analyse de ces derniers dans les mêmes conditions d'Adams pour élaborer un classement final plus en adéquation avec les résultats d'Adams. Et de pouvoir par la suite analyser les échantillons II et III.



# **Conclusion générale**

## Conclusion

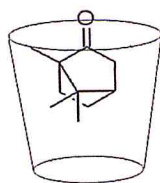
La détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale, correspondante à chaque substrat dans le DMSO, nous a permis de suivre par spectrométrie UV-visible les variations de l'absorption du substrat dans la solution en fonction de la quantité de  $\beta$ -CD utilisée, et de déterminer les constantes d'associations pour chaque complexe formé par l'application de la méthode de Benesis-Hildebrand. Nous avons vérifié que les complexes d'insertion entre les 14 substrats de l'HC et la  $\beta$ -CD sont de stœchiométrie 1 :1. L'eugényl acétate et le naphthol présentent les constantes d'association les plus élevées. Comme on a pu déceler une différence de stabilité du complexe entre les isomères de position.

Ainsi, le complexe  $\alpha$ -pinène/ $\beta$ -CD ( $K_a = 1500.00$ ) est plus stable que le  $\beta$ -pinène/ $\beta$ -CD ( $K_a = 800.00$ ), ceci, est dû probablement au fait que la liaison double dans le  $\beta$ -pinène soit exocyclique et donc plus sujette aux interactions,

De même, le complexe thymol/ $\beta$ -CD ( $K_a = 1500.00$ ) présente une plus grande stabilité que le cavacrol/ $\beta$ -CD ( $K_a = 400.00$ ), enfin le Myrcène/ $\beta$ -CD ( $K_a = 400.00$ ) est moins stable que l'ocimène/ $\beta$ -CD ( $K_a = 600.00$ ).

En utilisant la spectroscopie vibrationnelle FT-IR on a pu indiquer clairement l'effet écran des bandes d'absorption caractéristique de la  $\beta$ -CD sur les bandes d'absorption des différentes vibrations d'élongation et de déformation des groupements d'atomes des différents substrats à l'état pur. Ceci, prouve l'inclusion de la molécule du substrat à l'intérieur de la cavité de la  $\beta$ -CD

D'autre part, nous avons pu, dans le cas du comphor, mettre en relief la présence simultanée de la bande d'absorption de la vibration d'élongation du groupement C=O du comphore ( $1738 \text{ cm}^{-1}$ ) et la vibration de flexion du groupement H—O--H ( $1641 \text{ cm}^{-1}$ ). Ceci, nous a permis de proposer une structure du complexe comphor/ $\beta$ -CD 1 :1 où la fonction cétone de la molécule invitée se trouve à l'extérieur de la cavité de la molécule hôte.



### Le complexe d'inclusion camphor/ $\beta$ -CD 1 :1

L'analyse chromatographique GC nous a permis, néanmoins, de déterminer les temps de rétention de la majorité de nos substrats naturels et de les classer selon leurs éluions comme suit :

$\alpha$ -pinène (7.928) ; Camphène (8.212) ;  $\beta$ -pinène (8.859) ; Eugenyl acétate(9.655) ; p-cymène (9.751) ; Limonène (10.064) ; Myrcène (10.158) ; les deux iomères de l'ocimène (10.275 et 10.473) ; Linalol (13.353) ; Menthol (13.5) ; Comphor(14.197) ; Thymol (15.553) ; Carvacrol (15.631).

Ces résultats sont en général en accord avec les résultats décrits par Adams. Puisque, nous constatons que les carbures monoterpéniques (Limonène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ - pinène, p-cymène ,camphène, ocimène, Myercène) sont élués en premier suivi des alcools monoterpéniques (Menthol, Linalol, carvacrol, thymol), Sauf dans le cas des substrats suivants : eugényl acétate "dérivé du phénylpropène" et le comphor " cétone monoterpénique"qui demandent une investigation plus approfondie de leurs chromatogrammes GC. Une meilleure optimisation des conditions chromatographique permettra aussi d'analyser l'huile composée et le précipité qui représente le mélange des complexes substrats/ $\beta$ -CD, obtenu par le traitement de l'HC avec la  $\beta$ -CD.

# **Référence bibliographique**

## Références bibliographiques

---

- [1] : Roulier. G ; « les huiles essentielles pour votre santé : traité pratique d'aromathérapie. Propriétés et indications thérapeutiques des essences de plantes». Editions D'angles .1994. Vol(23).p60.
- [2] : Lardy. J-M, haberkorn.V ; « L'aromathérapie et les huiles essentielles. 2007 Vol(61).p 14-7.
- [3] : Bruneton .J « Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales». 1999 Vol(2). p 86
- [4]: Bakkali. F, Averbeck. S, Averbeck D, Idaomar. M; « Biological effects of essential Oils- A review »journal of Food Chem Toxicol».2008.Vol (46) p 446-475.
- [5] : Couic-Marinier. F, Lobstein .A ; « Composition chimique des huiles essentielles». Actual pharm. 2013.Vol(52). p 22-25.
- [6]: Kurkin. V-A. *Chem. Nat. Compd.* 2003. Vol(12). p 39.
- [7] : Bruneton. J ; «Pharmacognosie : phytochimie, plantes médicinales».1993. Vol(22). p 915.
- [8] : Bruneton.J ; « Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales» 2<sup>ème</sup> édition lavoisier, 1993. p278-292.
- [9] : 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».2008. Vol(32). p20.
- [10] :Jacques. G, Paltzs.A.« Le fascinant pouvoir des huiles essentielles». ” .1997. Vol (23). p79.
- [11] : Hmiri.S, Rahouti.M, Habib.Z , Satrani .B, Ghanmi.M. et Ajjouri.M .«Evaluation du Potentiel Antifongique des Huiles Essentielles de Mentha Pulegium et d'eucalyptus Camaldulensis dans la Lutte Biologique Contre les Champignons Responsables de la Détérioration des Pommes en Conservation». Bulletin de la Société Royale des Sciences de liège.2011.Vol(80). p 824 - 836.
- [12] : Martinetti. P ; « Mon guide des huiles essentielles».2013. Vol(56). p.5-6.
- [13] : Franchomme .P, Jollois.RL ; «aromathérapie exactement : Encyclopédie de l'utilisation thérapeutique des huiles essentielles». (2001). Vol(2). p30.

## Références bibliographiques

---

- [14] : Roulier .G; «Les huiles essentielles pour votre santé». (2000). Vol(76). p.336.
- [15]: Joy Bowes. E; «The chemistry of Aromatherapeutic Oils». 2003. Vol(22). p 56.
- [16] : Viaud. H ; «Les huiles essentielles et leur distillation. Thérapeutique naturelle».1993. p.924.
- [17] : Ghanmi. M, Satrani. B, Aberchane. M, ismaili.M ,Aafia Elabid. A; « Plantes aromatiques et médicinales du Maroc les mille et une vertu ».2001.p128.
- [18] : Nait achour. K ; «étude de la composition chimique des essences de quatre espèces d'eucalyptus poussant dans la région de Tizi-Ouzou».2012. p 19.
- [19] : Ludovic. J ; « Utilisation de molécules cages pour la dépollution et l'analyse chimique» .2003.p 19.
- [20] : Lévy. N ; « La cyclodextrine : La chimie supramoléculaire dans la vie de tous les jours.. 2013. p 3.
- [21] : Saenger .W; Jacob. J ; Steiner .T; Hoffmann. D; Sanbe H; Koizumi. K., Smith. S.M., Takaha. T. *Chem. Rev.* 1998, Vol (98), 1787-1802.
- [22]: Szejtli. J.« Comprehensive Supramolecular Chemistry».1996. Vol (8)p 3.
- [23]: Jacob. J; Gebler. K; Hoffmann. D; Sanbe. H; Koizumi. K; Smith.S,Takaha. T, Saenger W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998.Vol (37).p 606.
- [24]: Takahashi.K;«Organic reactions mediated by cyclodextrins».Chem.Rev.1998, Vol (98). 2013-2034.
- [25]: fenyvesy. E ;«Cyclodextrin News». 1999. Vol (13). p35.
- [26]: Li.S.;Purdy,W.C. Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry, *Chem.Rev.*, 1992. p 92.
- [27]: Breslow.R,Dong ,S.D.« Biomimetic reactions catalysed by cyclodextrins and their derivatives» , *Chem.Rev* ;1998.Vol( 98).p1997-2012.
- [28]:Fromming. K-H and Szejtli.j; «Cyclodextrins inclusion complexes, cyclodextrins in Pharmacy.1994.p50.

## Références bibliographiques

---

- [29] : Audrey.E ;« Catalyse dans l'eau en présence de cyclodextrine native ou modifiée – Application au couplage croisé de type Suzuki »». 2013.p 22.
- [30]: cramer. F , saenger. W, spatz. H-C;«inclusion compounds.XIX. The formation of inclusion compounds of  $\alpha$  – cyclodextrin in aqueous solutions. Thermodynamics»».2001. p 120.
- [31]: Szejtli .J ; Cyclodextrin technology.1988. And kinetics, J.Am.Chem. Soc .89, 14 (1967).
- [32]: Liu.L,Guo.J.Incl.phenom.42 2002.1-14.
- [33]: Moder. C,O'brien.T,Thompson.R,bicker.G;«determination of stoichiometric coefficients and apparent formation constant for  $\alpha$  and  $\beta$  -CD of terpenes using reversed phase liquid chromatography»».1996.p3.
- [34]: G. Wenz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1994.Vol (33) p803-822.
- [35] :S.BENHADI; « Greffage de cyclodextrines modifiées par traitement corona sur matériaux celluloseux » .2010.p 23
- [36] : Y,Bakkour ; « étude par RMN des complexes d'inclusion avec des cyclodextrines natives et polymérisées» ; 2005.p 10.
- [37] : Vaysse-Dufaure. J ; « Apport de la résonance Magnétique Nucléaire pour le contrôle et la qualité de médicaments conventionnels, de phytolédicaments et de compléments alimentaire» .2012. p 11.
- [38]: Heldebrand.J-H and Benesi.H-A; « Agraphical method for the determination of binding constants»».1949.Vol(71). p 2709-2710.
- [39] : Pelleccuer. J, Jacob. M,Simeon de Bucchberg M &Allegrini J;«Therapeutic value of the cultivated mountain savory (Satureia Montana L)»». 1980. Vol (96).p 35-39.
- [40]: Carvalho.PM Jr, Rodrigues. RF,Sawaya.A C,Marques. MO, Shimizu. MT; «Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of cordiaverbenacea D.C.J Ethnopharmacol»».2004.Vol (95).p297-301.
- [41] : Liapi.C, Antifantis. G, Chinou.I,Kourounakis. A-P, Theodosopoulos.S, Galanopoulou. P; « Antinociceptive properties of 1, 8-Cineole and  $\beta$ - pinene, from the essential oil of Eucalyptus camaldulensis leaves, in rodent. Planta Med»».2007.Vol (73).p 54.

## Références bibliographiques

---

- [42]: Santana. F, Quintans-junior.L-J,Cavalcanti.S-C-H,Oliveira.M-G-B, Guimaraes.A-G,Cunha.E -S et al;« P-cymene reduces orofacial nociceptive response in revistaBrasileriaFarmacogen»..2011.Vol(21).p1138-1143.
- [43]:Selveraj.M ,Pandurangan. A,Sechadri. K-S,Sinha. P-k, krishnasamy. V,Lal. K- B; «Comparaison of mesoporous A1-MCM-41 molecular sieves in the productin of myrcene for isopropylation of toluene».Journal of Molecular Catalysis AChemistry.2002.Vol (186) p173-186.
- [44]: Edris .A-E; «Pharmaceutique and therapeutic potentials of essential oils and their individual volatile constituents». 2007. Vol (20).p.308-323.
- [45] Galeotti. N Lorenzo.D Gaberial.M ; « Neuroscience Letters» .2002.Vol(322).p145-148.
- [46]: OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataser for D-Monthol / CAS . 2004. Vol (46) p50.
- [47]: OECD High Production Volume Chemicals Program, Screening Information Dataser for Linalool / CAS. 2005. Vol (76) . p25.
- [48]:Krimmer. N, Baser. K- H- C, Tumen .G;«Carvocol rich plants in Turkey *Chem Nat Compounds*» .1995.Vol (31). p.37-42.
- [49]: Juliano et al. Juliano.C,Mattana. A,Usai. M;«Composition and in vitro antimicrobial activity of the essential oil of *Thymus herba-barona*Loisel growing wild in Sardinia». 2000. Vol (70) .p30.
- [50]: Voilley. A et Etiévant. P;« Flavour in food, CRC Press, ». 2006. Vol (223). p.19-218.
- [51]: Farco. J- A and Grundmann. O;«Mini-Reviews in Medicinal Chemistry».2013.Vol(13). p 124-131.
- [52]: John.D, Ryan.L, Dana.B; « *Exposure to Nonpersistent Insecticides and Male Reproductive Hormones* ». *Epidemiology*.2006. vol (17).p 61–6.
- [53] : (Van Hees, et al., 2002).
- [54]: Ramamoorthy .V,Ramasubbu. A,Muthusubramaanian .S and sivasubamanian. S; «Inclusion of  $\alpha$ -phenyl-N-p-methylphenyl Nitron in  $\beta$ -cyclodextrin:formation of 1G:1H and



## Références bibliographiques

---

1G:2H complexes and the Remarkably Fast 1,3-Dipolar cycloaddition of 1G:2H complex with Olefins in the solid State». *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 1999. Vol(33).

[55] : (Charoenchaitrakool, et al., 2002), (Zhang, et al., 2009), (Doijad, et al., 2007) ;  
«Les techniques d'encapsulation».

[56] : (Delattre, 2007) ,(Sauceau, et al., 2008).

[57]: Wolf S- P., Dean. R- T, *Biochem. J.* 1986. p 234, 399

[58]: Wenzhao L, Xioayu L, Qingfeng Y, Ning Z, Yideng D, Huaping Z «preparation and characterization of inclusion complex of benzyl isothiocyanate extracted from papaya with  $\beta$ -cyclodextrin». *Food Chemistry*. 2015. Vol( 104) .p 95-104.

[59] : Kfoiry. M , Auesova. L, Ruellan. S, Greige-Gerges H; «Complexation of estragole as pure compound and as main compound of basil and tarragon essential oils with cyclodextrins» *Carbohydrate polymers*. 2015. Vol (118).p 156-164.

[60]: Guimaraes. A-G ,Oliveira. M-A, Dos Santos Alves. R-D.S , menezes. P -D-P, serafini. M-R , Adriano antunes de sauzaraújo, benzerra. D-P, junior. I-J-Q ; «Encapsulation of  $\beta$ -CD carvacrol, a monoterpene present in the essential oil of oregano, with , improves the pharmacological response on cancer pain experimental protocols». *chemico-biological interaction*. 2015. Vol (227).p 69-76.

[61]: Galvao. J-G, S. G. Ferreira, F. R. M. Franca, Santos, D. A, Freitas, Alves, P. B, Araújo, S. C. H. Cavalcanti, Nunes; «  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes containing citrus sinensis (L) Osbeck essential oil: An alternative to control *Aedes aegypti* larvae ». *Thermochimica Acta*, 2015. Vol(608) .p 14-19.

[62]: Kfoury. M, Landy. D, Ruellan. S, Auezova. L, Greige-Gerges. H and. Fourmentin S; « Determination of formation constants and structural characterization of cyclodextrin inclusion complexes with two phenolic isomers: carvacrol and thymol ». *Beilstein Journal of organic chemistry*. 2016. Vol(12). p 29-42.

## Références bibliographiques

---

[63]: Paola. M; «Analytical Techniques for Characterization of Cyclodextrin Complexes in aqueous solution: A reviewjournal of pharmaceutical and biomedical Analysis».2014.

Vol(101).p218-250.

[64]: jiao.H,.Goh. S-H, Valiyaveettil .S;« Macromolecules». 2011. Vol (8138).p 34.

# **Annexe**

Annexe 1 : Tableau n°1: Différent plantes dont les composants de notre huile sont majoritaires.

composés	plante	Région	Période de La récolte	propriétés	
				Propriété physique-chimique (utilisation).	Propriété biologique
<b>Limonène</b> [1][2][3][5][8]	des rutacées (Citrus limon).	51.39% par Algérie.	toute l'année.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans l'agroalimentaire</li> <li>• la cosmétologie</li> <li>• l'industrie pharmaceutique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antimicrobiennes</li> <li>• antispasmodique.</li> </ul>
		-45.59% par Algérie, . -19.52% par Tunisie -29.11% par Egypte.	L'été à longtomme	<ul style="list-style-type: none"> <li>• effets pharmacologiques</li> <li>• l'agroalimentaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• l'activité antibactérienne</li> <li>• antioxydant.</li> </ul>
<b>α.-pinène</b> [1][2][3]	des rutacées (Citrus limon) .	3.07% par Algérie.	toute l'année.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans l'agroalimentaire</li> <li>• la cosmétologie</li> <li>• l'industrie pharmaceutique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antimicrobiennes</li> <li>• antispasmodique.</li> </ul>
<b>β.-Pinène</b> [1][2][3]	des rutacées (Citrus limon).	17.04% par Algérie .	toute l'année.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dans l'agroalimentaire</li> <li>• la cosmétologie</li> <li>• l'industrie pharmaceutique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antimicrobiennes</li> <li>• antispasmodique.</li> </ul>

<b>p-cymène</b> [6] [7] [8]	(Organum compactum)	11, 4% par Maroc.	L'été (juin)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Industrielles</li> <li>• en alimentation</li> <li>• en parfumerie, en pharmacie et en aromathérapie..</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti-infectieux</li> <li>• Antioxydant.</li> </ul>
	Thymus numidicus des Lamiacées	10.32% par Algérie Annaba.	printemps à l'été.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antibactériennes et antifongiques.</li> <li>• activité antioxydant.</li> </ul>
<b>Menthol</b> [9][10][11][12]	Menthe-Poivrée Menta-piperita	64 % par Asie (inde) [55].	mai à octobre.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Usages médicinaux traditionnels.</li> <li>• En alimentaire</li> <li>• En thérapeutique,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacité antioxydant.</li> <li>• Activité antivirale et antibactérienne.</li> <li>• Activité anti tumorale..</li> </ul>
	Menthe des Champs – mentha-canadenis	(73 à 88 %) par Asia (japon, inde) .	Avril à septembre	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En cosmétique</li> <li>• l'industrie pharmaceutique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'activité anti-oxydante .</li> </ul>
<b>Linalol</b> [13][14][15][16]	LavandeFine – lavandula angustifoli	25 à 50% par Italie.	Printemps (Mars).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Effet sédatif et hypnotique</li> <li>• Effet sur le stress.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti bactérienne.</li> </ul>

	Bergamote – citrus aurantium ssp bergamia	34 à 52% par Italie .	mai.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hypoglycémiants (médicale).</li> <li>• anti-tumoraux.</li> <li>• Antidépresseive.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti bactérienne, anti-mycoplasmes.</li> <li>• Anti-inflammatoire, antifongique.</li> </ul>
<b>carvocol</b>	Origanum -compactum	(49,1%) par Maroc.	L'été (juin).	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Industrielles</li> <li>• en alimentation</li> <li>• en parfumerie</li> <li>• en pharmacie</li> <li>• en aromathérapie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti-infectieux</li> <li>• Antioxydant.</li> </ul>
<b>[6][18]</b>	Thymus numidicus des Lamiacées	(16,9%) par Constantine	printemps à l'été.		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antibactériennes et antifongiques.</li> <li>• activité antioxydant.</li> </ul>
<b>Thymol</b> <b>[17][18][19][20]</b>	Thymus algeriensis	40 à 50% par Nord l'Afrique (Maroc) .	fin mai, début juin .	<ul style="list-style-type: none"> <li>• antiseptiques dans domaines pharmaceutiques</li> <li>• aromatisants pour de nombreux types de produits alimentaires .</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anti bactérienne .</li> <li>• anti_infectieux .</li> <li>• antifongique .</li> </ul>
	Thymus ciliatus	20 % par Nord de l'Afrique .	Septembre .	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Industries agroalimentaire et pharmaceutique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antioxydant</li> <li>• Anti bactérienne .</li> </ul>

<p><b>Camphor</b> [21][22][23][24]</p>	<p>Romarin à Camphor – rosmarinu sofficinali</p>	<p>1 à 35% par les régions méditerranéennes le Sud de l'Europe</p>	<p>L'été.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Antispasmodique (en pharmacie)</li> <li>• la conservation des produits alimentaires</li> <li>• comme un des ingrédients en produits de beauté, savons (cosmétique)</li> <li>• contrôler l'érosion du sol.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Activité anti bactérienne</li> <li>• Activité antifongique</li> <li>• Activité antivirale</li> <li>• Activité ovide.</li> <li>• Activité anti-oxydante.</li> <li>• Effet anti-cancérogène.</li> <li>• Effet anti acétylcholinestérase</li> <li>• Effet anti-hépatotoxique.</li> </ul>
<p><b>Eugenyl acétate</b> [25][26]</p>	<p>Des Myrtaceae. (Eugenia caryophyllata)</p>	<p>4 à 15 % par Afrique.</p>	<p>Janvier - Février.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En médecine chinoise.</li> <li>• correcteur d'autres médicaments</li> <li>• la cosmétologie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• L'activité antibactérienne</li> <li>• antihistaminique et spasmolytique.</li> <li>• effet antimicrobien.</li> </ul>

## Références

---

- [1] : Hellal. Z ;« Contribution à l'étude des propriétés antibactériennes et antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites des *Citrus*. Application sur la sardine (*sardina pilchardus*) ».2011.Vol(65) p25.
- [2] :Dugo G, Di Giacomo.A;«Citrus: the genus *Citrus*. Medicinal and aromatic plants - Industrial profiles»».2002 Vol(45).p 642.
- [3] : Bardeau. F ;« Les huiles essentielles : Découvrir les bienfaits et les vertus d'une médecine ancestrale»».2009 Vol(15).p315.
- [5]:Lahlou . S, Tahraoui . A, Israili. Z, Lyoussi. B;« Diuretic activity of the aqueous extracts of *Carumcar viand Tanacetum vulgare*in normal rats» .Journal of Ethnopharmacology.2007 .Vol(110).p 458-463.
- [5] :Baysal. T, Starmans.D-A-J;«Supercritical carbon dioxide extraction of carvone and limonene from caraway seed» Journal of Supercritical Fluids.1999.Vol(14).p 225–234.
- [6]:Tsimogiannis.D,Stavarakaki. M,Oreopoulou. V;«Isolation and characterization of antioxidant components from oregano»». International Journal of Food Science & Technology. 2006.Vol( 41). p 39-48.
- [7] :HadeF. Y ; « Composition chimique et activité antifongique des huiles essentielles de *thymus vulgaris L* et *thymus numidicus* (Poiret) de l'Algérie»».2004. Vol (98)p 5- 12.
- [8] :Amarti . F, Satrani . B, Ghanmi. M et al ;«Composition chimique et activité antimicrobienne des huiles essentielles de *Thymus algeriensis* et *Thymus ciliatus*du Maroc»» 2010 Vol (18) p141
- [9] :KumarShahi. A, Chandra. S, Dutt . P, LalKaul. B.. Aldo Tavaz; « *Essential oil composition of Mentha x piperita L. from différent environments of north India* ».FLAVOUR AND FRAGRANCE JOURNAL .1999. Vol(14).p34
- [10] : Diane . L, McKay et Jeffrey . B;« *A review of the bioactivity and potential health benefits of peppermint tea (Mentha piperita L)* ». Phytotherapy research .2006. Vol(20). p 619–633.
- [11]:Verma et al. ind; « *Essential Oil Composition of Menthol Mint (Menthaarvensis) and Peppermint (Menthapiperita) Cultivars at Different Stages of Plant Growth from*



## Références

---

- Kumaon Region of Western Himalaya* ». *Open Access Journal of Medicinal and Aromatic Plants*. 2010. Vol (40).p100.
- [12]: Jirovetz. L, Wlcek .K, Buchbauer. G, Stoilova. I, Atanasova. T, Stoyanova .A, Krastanov. A et Schmidt. E; « Chemical composition, olfactory evaluation and antioxidant effects of essential oil from *Mentha canadensis* », *Natural Product Communications*. 2009 Vol(4).  
p 1011–1016.
- [13]: Paduch. R, Kandefer-Szerszen. M, Trytek. M, Fiedurek. J; « Terpenes: substances useful in human healthcare ». *Aechivum Immunologiae et Therapiae experimentalis*. 2007. Vol (55).p315-27.
- [14]: Giungato. P , Notarnicola. L; « *Spectrofluorometry of essential oils: Bergamot oil* » *Journal of commodity science, technology and quality*. 2005. Vol(44 ).p 17-34.
- [15]: Mandalari. G, Bennett. R-N, Bisignano. G, Trombetta. D, Saija. A, Faulds. C-B, Gasson. M-J, Narbad. A; « Antimicrobial activity of flavonoids extracted from bergamot (*Citrus bergamia* Risso) peel ». a byproduct of the essential oil industry. 2007 Vol(5) . p 38.
- [16]: Paul F, Paul P; « Bergamot (*Citrus bergamia* Risso et Poiteau) essential oil: Biological properties, cosmetic and medical use ». *Journal of Essential Oil* 2012. Vol (24).p132
- [17]: Amarti. F , Satrani. B, Ghanmi. M, Farah. F, Aafi. A , Aarab. L, El Ajjouri. M, Chouch A ; « Composition chimique et activité microbienne des huiles essentielles de *thymus algerien* sisboiss. & reut. et *thymus ciliatus* Benth du Maroc ». 2009.p122
- [18]: Papageorgio .V Hatipi;I, M.a,\*, Papajani, V.a , Čavar, S.b,c Matevski, V.d; « GLC-MS computer analysis of the essential oil of *Thymus capitatus*. *Planta Medica* » .1980. Vol (66) p 29-33.
- [19]: Marti. F. et al. . Composition chimique et activité antimicrobienne des huiles essentielles de *thymus capitatus* et de *thymus bleicherianus* du Maroc, *Phytothérapie*. 2008 Vol(6).p342-347.

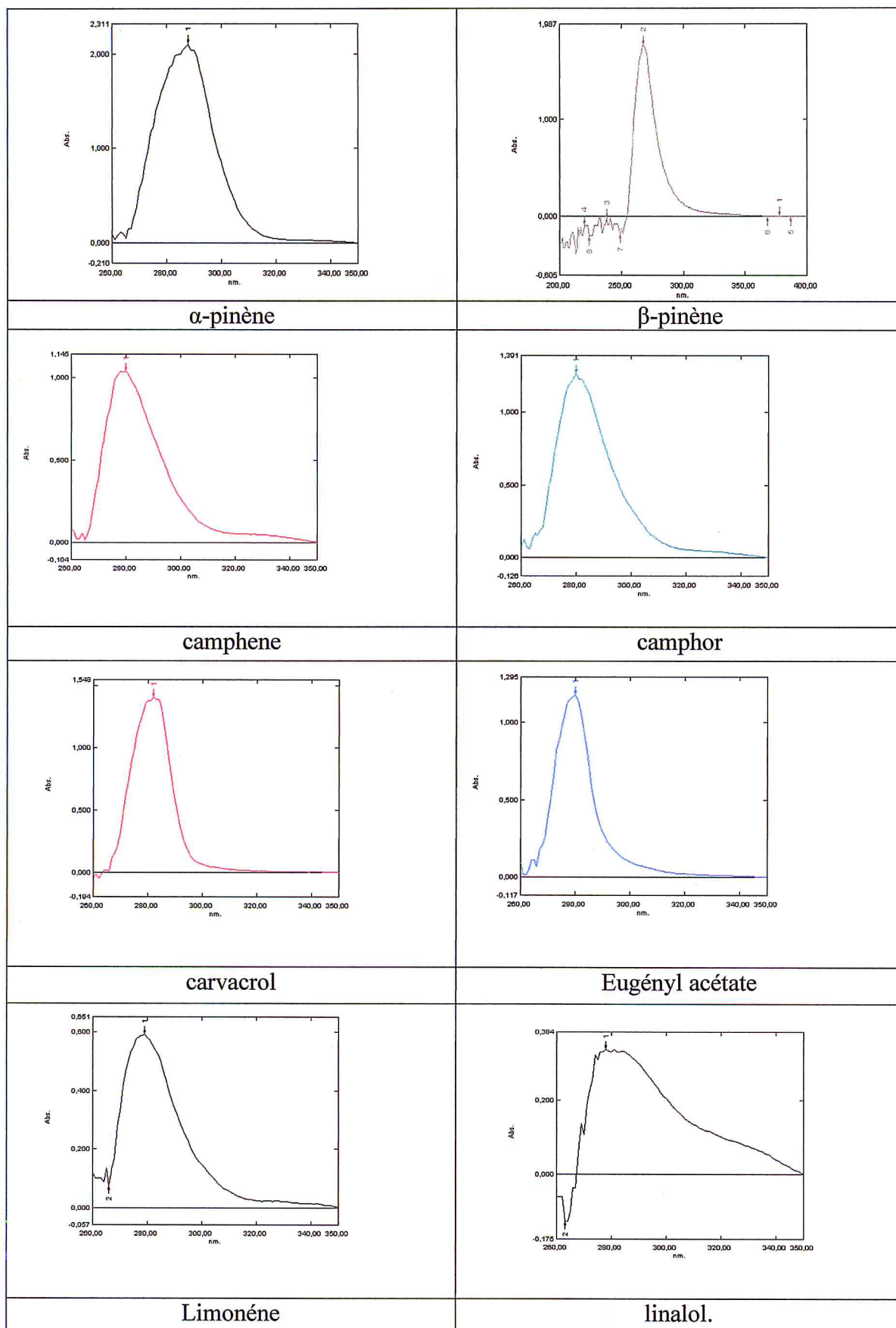
## Références

---

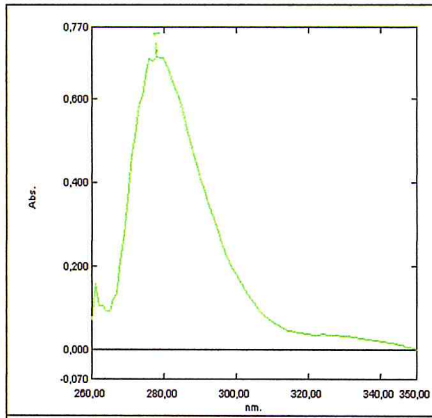
- [20]: Baser. K-H -C., Ozek .T.& tumen.G. Essential oils of *thymus cariensis* and *thymus haussknechtii* two endemic species in Turkey». *Jornal of essent Oil* .1992.Vol( 4).p659-661.
- [21]: Bozin. B, Mimica-Dukic. N, Samojlik. I, Jovin. E;«Antimicrobial and antioxidant properties of rosemary and sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L. Lamiaceae) ». *essential oils*.2007 Vol(55).p 7879– 7885.
- [22]: R.wang Jirovetz. L,Wlcek .K,Buchbauer. G,Stoilova. I,Atanasova Antioxidative activity of *Rosmarinus officinalis* L.essential oil comared to its main components.*Food Chem*. 2008.Vol (38) p 46
- [23] : bekkara A , Kandefer-Szerszen. M, Trytek. M, Fiedurek. J ;« Composition chimique de L'huile essentielle de *Romarins Offcinalis* L poussant à l'état spontané et cultivé de la région de Tlemcen». *Biologie & santé*. 2007 Vol (46) p 39
- [24]: D.adsersen Bonnier. G , Douin .R ;« Screening of plants used in Danish folk medicine to treat memory dysfunction for acetylcholinesterase incisory activity» *J Ethmopharmacol*. 2006 Vol (67) p 3I
- [25] : Frenot. M, Vierling.E ; « Biochimie des aliments Diétique du sujet bien portant ».2001 Vol(29) p 145
- [26] : Hubert. S ; « L'Eucalyptus globulus, son importance en agriculture, en hygiène et en médecine ».1870. Vol(27) p 156

## Annexe 2

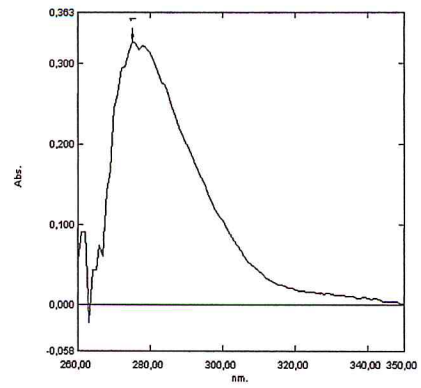
Figure n°1 : Les Spectres d'absorbance des différents constituants de l'HC dans DMSO.



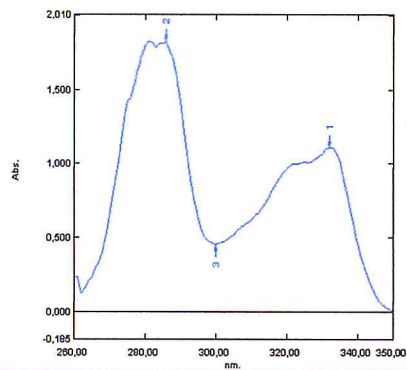
## Annexe 2



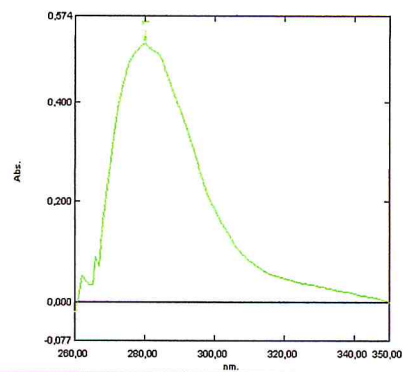
menthol



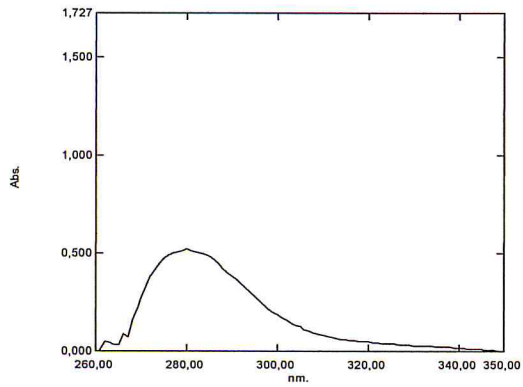
Myrcène



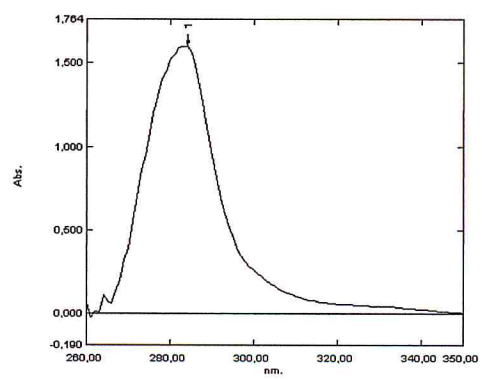
Naphtol



Ocimène



p-cymène



Thymol

## Annexe 3

**Tableau 2 :** Concentration de chaque composée et  $\beta$ -cyclodextrine dans les solutions analysées et leurs absorbance a  $\lambda_{max}$  correspondante.

C	solution	v(CD) ( $\mu$ L)	[CD] <sub>0</sub>	[ $\beta$ -CD]/2ml	[C]	Abs	D Abs	[ $\beta$ -cd]*[c]/ $\Delta$ abs
$\alpha$ -pinène	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,275	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,135	0,140	8,93E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,163	0,112	2,23E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,124	0,151	2,48E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,121	0,154	3,25E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,147	0,128	5,86E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,127	0,148	6,76E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,122	0,153	9,80E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,113	0,162	1,23E-05
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,146	0,129	3,10E-05
$\beta$ -pinène	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,211	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,162	0,049	2,55E-06
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,16	0,051	4,90E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,161	0,050	7,50E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,15	0,061	8,20E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,151	0,060	1,25E-05
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,154	0,057	1,75E-05
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,16	0,051	2,94E-05
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,163	0,048	4,17E-05
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,147	0,064	6,25E-05
Camphène	1	0	0,05	0	1,00E-02	1,251	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-02	0,352	0,899	1,39E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,232	1,019	2,45E-07

### Annexe 3

	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,453	0,798	4,70E-07
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,377	0,874	5,72E-07
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,261	0,990	7,58E-07
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,217	1,034	9,67E-07
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,256	0,995	1,51E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,340	0,911	2,20E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,165	1,086	3,68E-06
Camphor	1	0	0,05	0	1,00E-04	1,21	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,409	0,801	1,56E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,325	0,885	2,82E-07
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,411	0,799	4,69E-07
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,388	0,822	6,08E-07
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,455	0,755	9,93E-07
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,374	0,836	1,20E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,236	0,974	1,54E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,325	0,885	2,26E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,212	0,998	4,01E-06
Carvacrol	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,892	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,742	0,150	8,33E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,672	0,220	1,14E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,644	0,248	1,51E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,451	0,441	1,13E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,450	0,442	1,70E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,412	0,480	2,08E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,398	0,494	3,04E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,411	0,481	4,16E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,375	0,517	7,74E-06

### Annexe 3

Eugenyl acétate	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,624	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,504	0,12	1,04E-06
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,433	0,19	1,31E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,366	0,258	1,45E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,379	0,245	2,04E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,346	0,278	2,70E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,475	0,149	6,71E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,414	0,21	7,14E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,386	0,238	8,40E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,424	0,20	2,00E-05
limonène	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,289	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,211	0,078	1,60E-06
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,156	0,133	1,88E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,188	0,101	3,71E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,191	0,098	5,10E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,161	0,128	5,86E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,152	0,137	7,30E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,131	0,158	9,49E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,110	0,179	1,12E-05
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,096	0,193	2,07E-05
Linalol	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,565	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,066	0,499	2,51E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,129	0,436	5,73E-07
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,132	0,433	8,66E-07
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,144	0,421	1,19E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,323	0,242	3,10E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,111	0,454	2,20E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,143	0,422	3,55E-06

### Annexe 3

	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,123	0,442	4,52E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,152	0,413	9,69E-06
Menthol	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,489	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,410	0,079	1,58E-06
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,423	0,066	3,79E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,388	0,101	3,71E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,362	0,127	3,94E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,355	0,134	5,60E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,333	0,156	6,41E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,345	0,144	1,04E-05
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,366	0,123	1,63E-05
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,315	0,174	2,30E-05
Myrcène	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,641	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,379	0,262	4,77E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,414	0,227	1,10E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,425	0,216	1,74E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,263	0,378	1,32E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,325	0,316	2,37E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,189	0,452	2,12E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,229	0,412	3,64E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,305	0,336	5,95E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,19	0,451	8,87E-06
Naphthol	1	0	0,05	0	1,00E-04	1,072	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,665	0,407	3,07E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,688	0,384	6,51E-07
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,641	0,431	8,70E-07
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,565	0,507	9,86E-07
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,503	0,569	1,32E-06



### Annexe 3

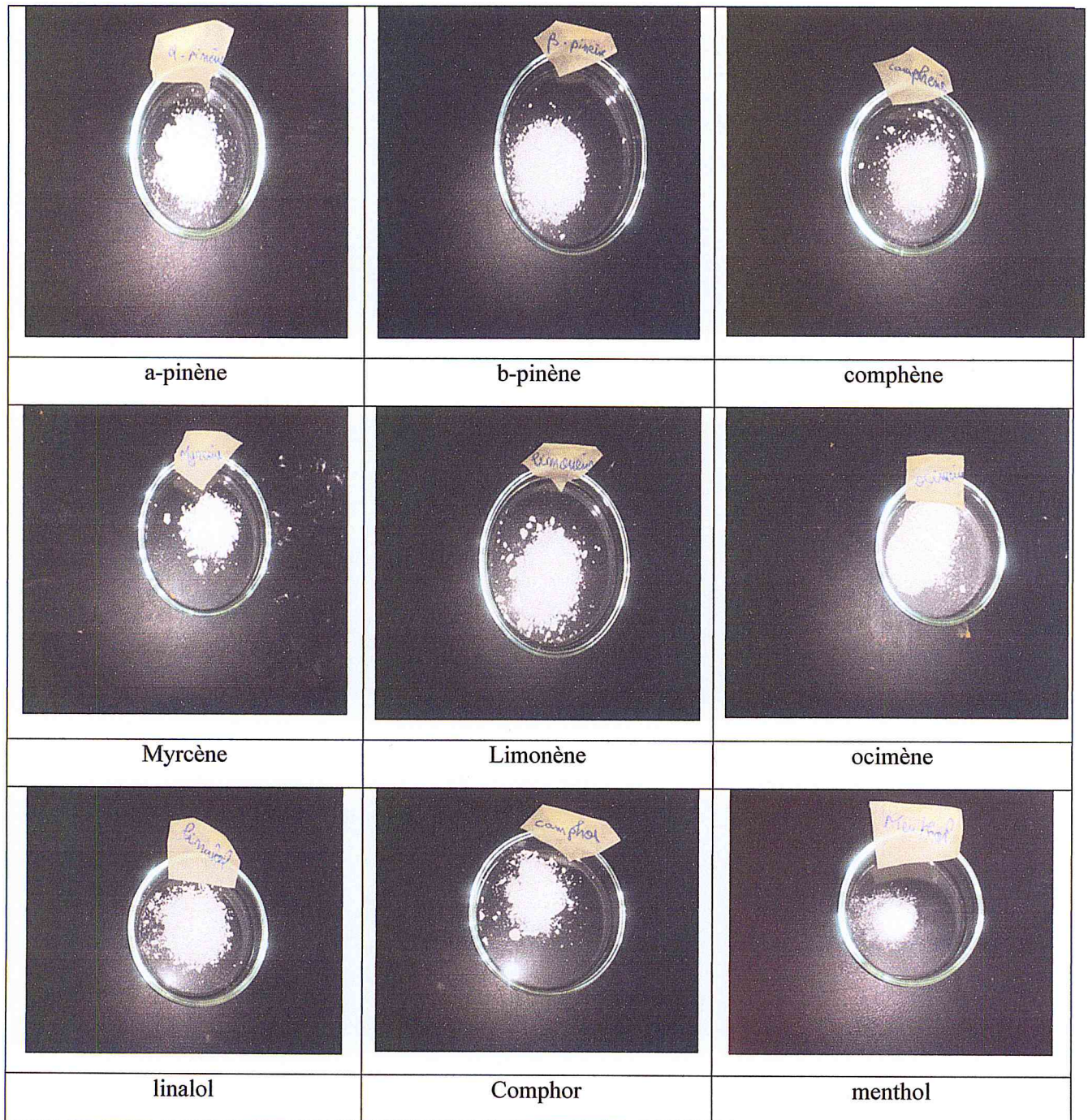
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,658	0,414	2,42E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,521	0,551	2,72E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-02	0,748	0,324	6,17E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-02	0,600	0,472	8,47E-06
Ocimène	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,658	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,511	0,147	8,50E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,290	0,368	6,79E-07
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,489	0,169	2,22E-06
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,412	0,246	2,03E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,323	0,335	2,24E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,344	0,314	3,18E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,345	0,313	4,79E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,223	0,435	4,60E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,311	0,347	1,15E-05
P-cymène	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,615	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,209	0,406	3,08E-07
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,402	0,213	1,17E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,178	0,437	8,58E-07
	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,159	0,456	1,10E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,348	0,267	2,81E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,298	0,317	3,15E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,257	0,358	4,19E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,248	0,367	5,45E-06
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,311	0,304	1,32E-05
Thymol	1	0	0,05	0	1,00E-04	0,676	0	0,00E+00
	2	50	0,05	1,25E-03	1,00E-04	0,605	0,071	1,76E-06
	3	100	0,05	2,50E-03	1,00E-04	0,484	0,192	1,30E-06
	4	150	0,05	3,75E-03	1,00E-04	0,469	0,207	1,81E-06

### Annexe 3




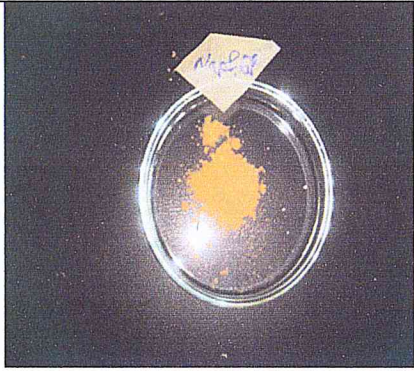


	5	200	0,05	5,00E-03	1,00E-04	0,539	0,137	3,65E-06
	6	300	0,05	7,50E-03	1,00E-04	0,485	0,191	3,93E-06
	7	400	0,05	10,00E-03	1,00E-04	0,511	0,165	6,06E-06
	8	600	0,05	15,00E-03	1,00E-04	0,508	0,168	8,93E-06
	9	800	0,05	20,00E-03	1,00E-04	0,526	0,150	1,33E-05
	10	1600	0,05	40,00E-03	1,00E-04	0,497	0,179	2,23E-05

## Annexe 4

Figure – 2 : les complexe substrat/ $\beta$ CD 1 :1



# Annexe 4

		
Thymol	carvacrol	p-cymène
		
Naphtol	Mélange de 14 composés	Les complexes de 14 composés

## Annexe 5

### Les matériels



Ballons analytique



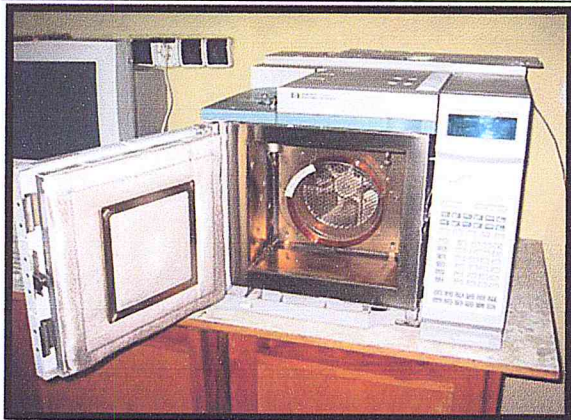
Rota mix



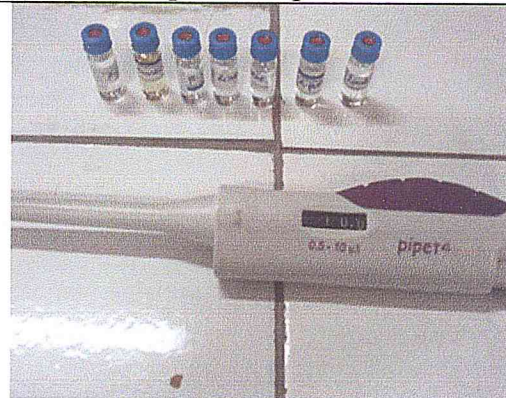
Spectroscopie UV



Spectroscopie IR

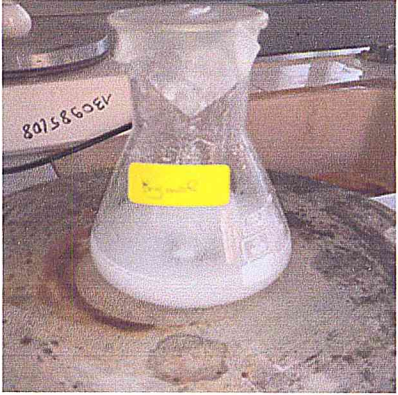
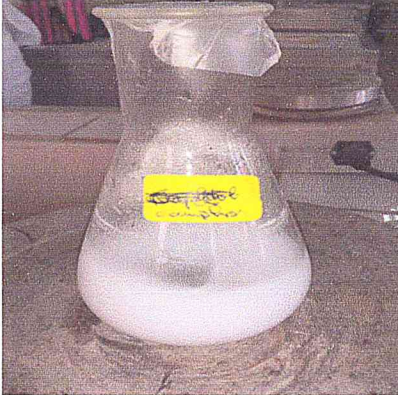
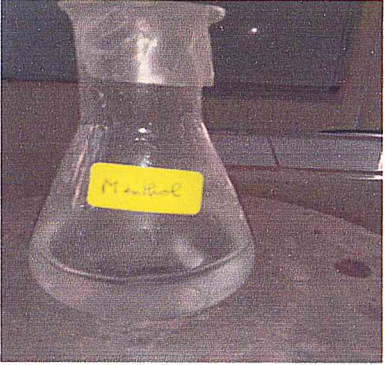



Chromatographie en phase gazeus



Micropipette

## Annexe 5

	
<p>Thymol -<math>\beta</math>-CD</p>	<p>Comphor -<math>\beta</math>-CD</p>
	
<p>Monthol-<math>\beta</math>-CD</p>	<p>Linalol -<math>\beta</math>-CD</p>